

**... sobre el azar y sus consecuencias, incluyendo
probabilidades normales y “raras”,
movimiento browniano,
ecuación de Langevin y sus aplicaciones,
fenómenos de difusión, y cosas relacionadas**

Física de Sistemas Complejos

5. El azar

según Joaquín Marro

El azar parece condicionar parte comportamiento natural;
lo hemos visto en

evolución de las especies, irreversibilidad, cambios de fase, tráfico de vehículos, percolación, ruidos,...

Vamos pues a repasar sus prop. —y las del asociado concepto de probabilidad (ley grandes números, teorema límite central,...)

según Laplace (1749-1827), Gauss (1777-1855), Kolmogorov (1903-1987)...

Surge así

- * **que la probabilidad refleja características esenciales de muchos fenómenos** (incluso es esencial descripción mediante una especie de “mecánica probabilística”), y
- * **que las últimas implicaciones de este hecho están por ser descubiertas** (¡es tema investigación actual!)

Probabilidad “normal”

Lanzamos moneda al aire: no sabemos qué saldrá, pero observamos **tantas caras como cruces** repitiendo muchas veces el experimento.

Coincide con predicción teórica (si moneda no trucada).

Probabilidad “normal”

Lanzamos moneda al aire: no sabemos qué saldrá, pero observamos **tantas caras como cruces** repitiendo muchas veces el experimento.

Coincide con predicción teórica (si moneda no trucada). En efecto, definimos

probabilidad = *casos favorables / casos posibles* (nº entre 0 y 1)

Sea p = probabilidad de “cara”; entonces,

probabilidad de “cruz” = $1 - p$ (no hay otra posibilidad) y,

si los dos sucesos igualmente probables, $p = 1 - p$, luego $p = \frac{1}{2}$

(ee, hemos de obtener 50% de caras y 50% de cruces)

Esta coincidencia entre predicción y observación "a la larga" (al lanzar moneda, girar una ruleta, etc.) es crucial en ciencia. Puede expresarse:

la frecuencia relativa de un suceso aleatorio que se repite muchas veces converge a su probabilidad teórica

Consecuencia: una población (conjunto de muchos elementos) puede representarse mediante muestra parcial si ésta es adecuadamente elegida y suficientemente grande.

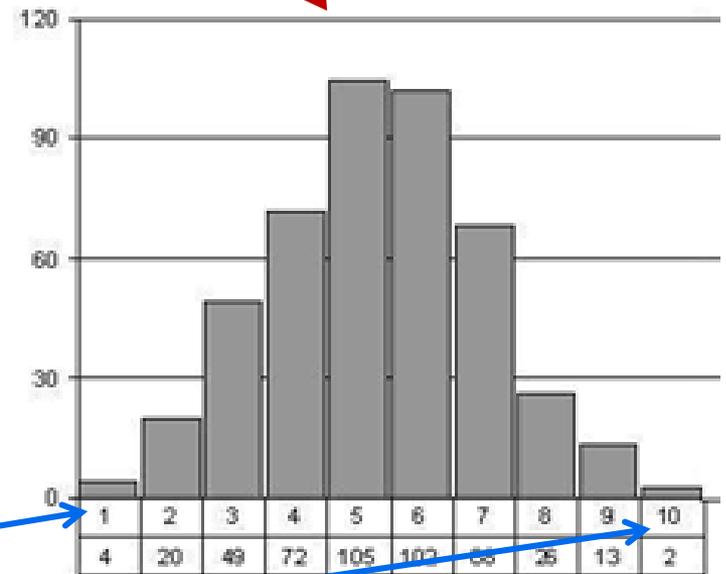
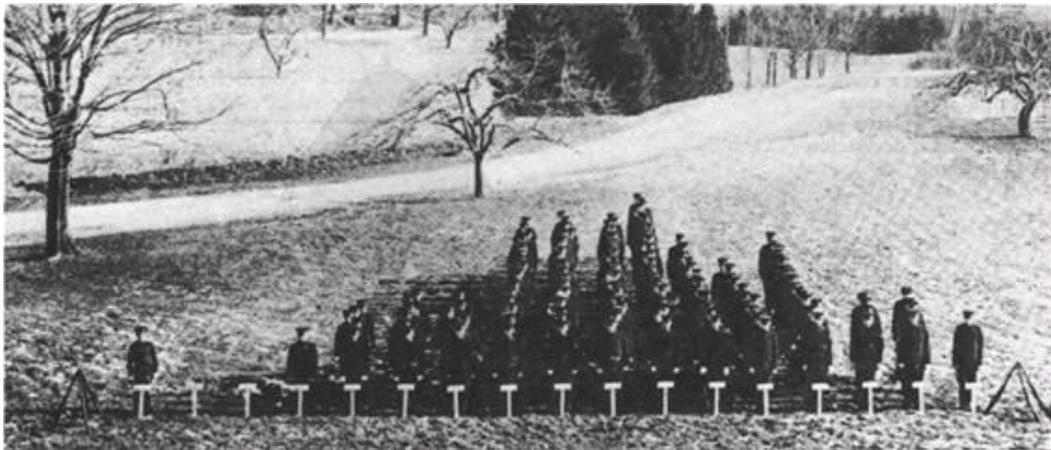
Lo notamos al generar nos. al azar (cálculos aleatorios convergen usando muestras adecuadas) y no sorprende pues es parte de nuestra intuición.

Probabilidad “normal”

Herramienta preciosa analizar situaciones afectadas por azar es el

histograma:

Si interesa estatura españoles, variable que cambia al azar de uno a otro (usando una muestra de 461 hombres, clasificados en grupos entre 145 y 150 cm, entre 150 y 155 cm,...) obtenemos:



145-150

190-195

Probabilidad "normal"

media = $\sum \text{frecuencia} \times \text{altura} / \sum \text{frecuencias}$

En esta muestra, $\mu = E[X] = 168'93$,
 media, promedio, o valor medio

donde X = variable aleatoria, $E[\dots]$ = **operación promedio**

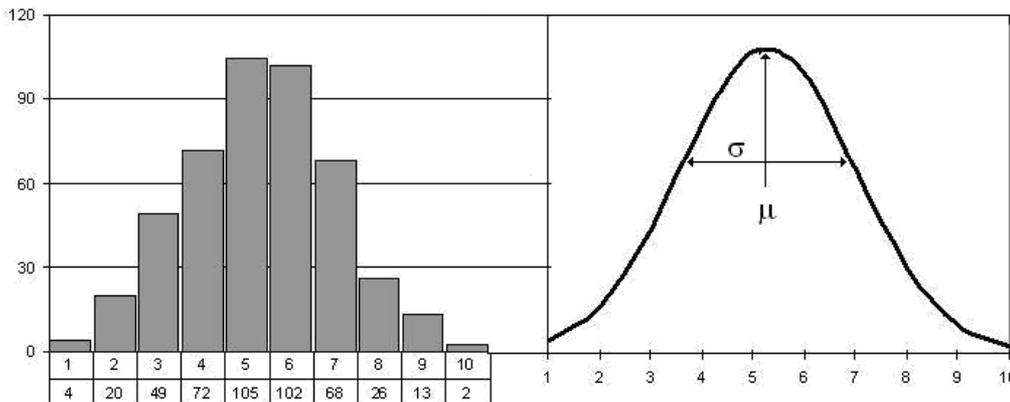
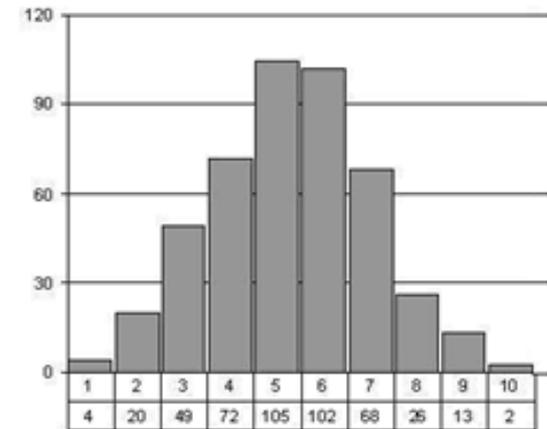
Decimos q estatura media esta población españoles = 168'93 cm

varianza = $\sigma^2 = E[(X-\mu)^2] = 72'68$

desviación estándar es: $\sigma = 8'53$
 varianza, dispersión individuos alrededor de media,

función densidad = **probabilidad** $p(x)$ de que la variable X tome un valor x (para que sea un número positivo) de la distancia entre la media y los distintos valores de la variable.

densidad normal (campana) de Gauss = $p(x) \sim \exp\{- (x-\mu)^2 / 2\sigma^2\}$

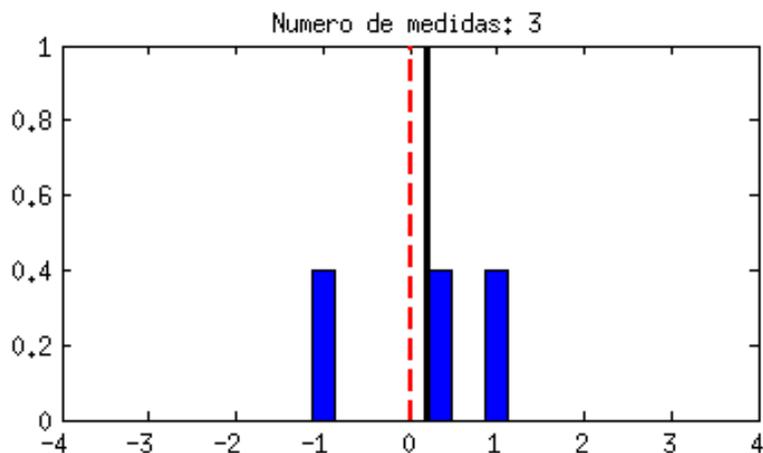


Histograma y función de Gauss asociada, representación continua de los datos para la media y varianza de éstos

Medimos resultados en un experimento con azar.

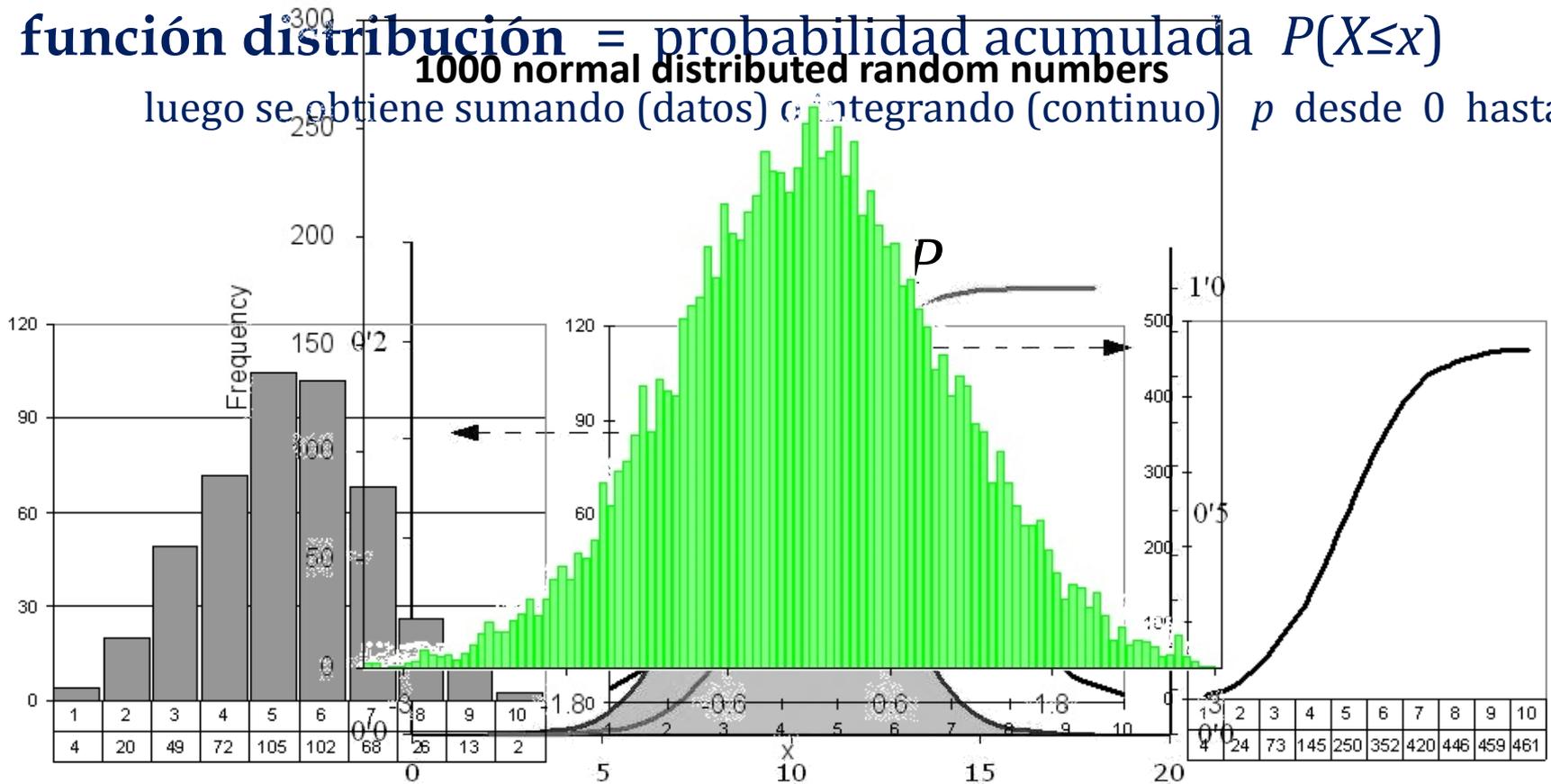
Debido a la incertidumbre o errores, cada vez sale un número distinto que representamos con la línea negra, que va saltando. Contamos las veces que esta línea (el resultado) cae en una de las barras azules, que así van creciendo.

Esta función densidad de probabilidad, basada en el azar, siempre acabará teniendo una forma concreta y bien definida para cada experimento, una campana de Gauss.



Probabilidad "normal"

función distribución = probabilidad acumulada $P(X \leq x)$
 luego se obtiene sumando (datos) o integrando (continuo) p desde 0 hasta x

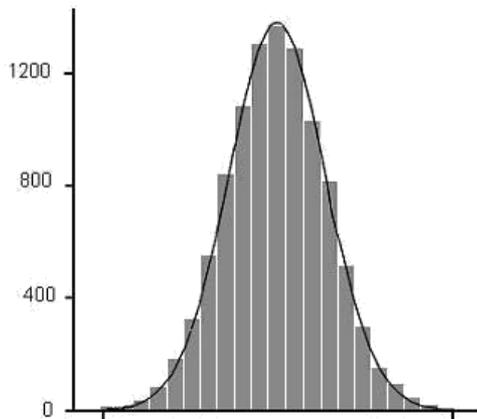


On histograms: <http://www.ibm.com/developerworks/data/library/techarticle/dm-0810mcdonald/index.html>

Probabilidad “normal”

Parecido entre histograma y curva de Gauss aumenta con tamaño muestra (→ columnas más estrechas y comportamiento más suave). Podemos ponerlo en evidencia:

Si lanzamos un dado repetidamente, → función densidad uniforme, $p(x) = 1/6 \quad \forall x$, pero si lanzamos dos dados cada vez, la suma de lo que muestran las caras, un entero entre 2 y 12, puede realizarse de formas distintas (ej., $4 = 1+3 = 2+2 = 3+1$):



nº veces aparece cada suma lanzando 10 dados 10.000 veces, y campana de Gauss con media y varianza de los datos.

suma:	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
veces:	1	2	3	4	5	6	5	4	3	2	1

nº veces q puede salir cada suma ya no es uniforme: máximo (6) entre mínimos (1), como campana. Es más, si repetimos muchas veces con muchos dados, **histograma tiende a Gauss**

Es propiedad muy observada que se enuncia: todo conjunto de variables aleatorias (varianza finita), independ. y distribuidas de igual modo, tiende a presentar valores campana de Gauss.

Puesto que varianza finita generalmente, Gauss por doquier, y se le llama distribución “normal”.

→ **en condiciones normales, datos relacionados con variables aleatorias tienden a la predicción teórica y se sabe la forma de ésta (Gauss)**

Ejercicios, referencias interesantes y comentarios

en la web de la asignatura: 

Este capítulo NO es una introducción a la teoría de probabilidades, de modo que conviene que lo amplíen, por ejemplo, en:

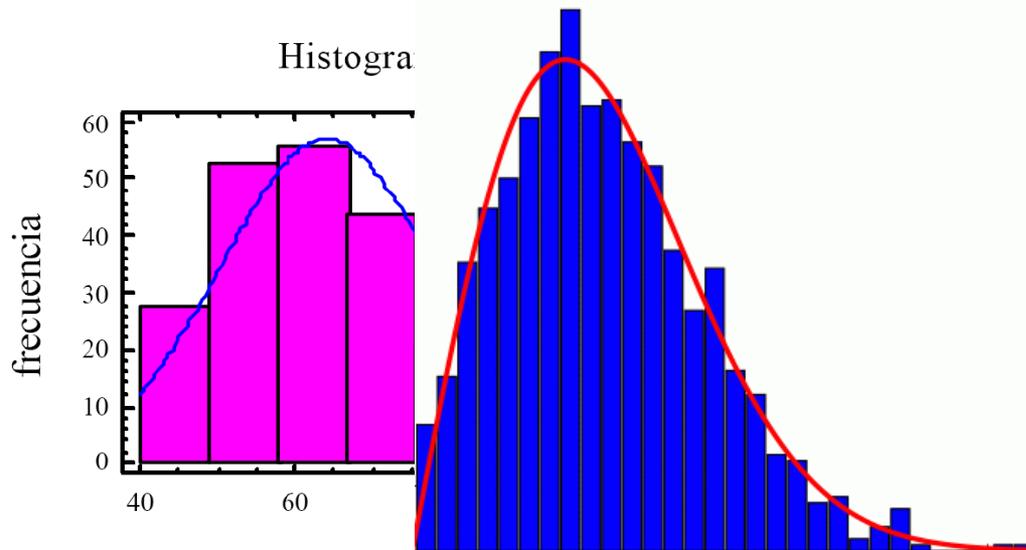
- * William Feller, *An introduction to probability theory and its applications*, dos volúmenes, Wiley, Nueva York 1968 y 1971; o
- * en línea: www.dartmouth.edu y www.mathcs.carleton.edu.

Ley grandes números: mathworld.wolfram.com y www.stat.berkeley.edu,

Teorema del límite central: video.google.es (vídeo explicativo de éste y otros conceptos en la teoría de la probabilidad)

Probabilidad no tan "normal"

Pero datos naturales no siempre independientes, sino a veces afectados por errores o influencias => de algún modo relacionados, y la función densidad no es simétrica:



grama para el peso de una
tra de estudiantes
rsitarios (hombres y
res, en intervalos de 9 kg).
este difiere del caso "normal".

Lo mismo pasa, por ejemplo, con ingresos familiares: mayor asimetría cuanto peor está distribuida riqueza en el país.

Revela que hay más flacos q gordos y más pobres q ricos; es decir, (¡importante!) falta de simetría o sesgo en datos puede reflejar algo esencial del sistema o fenómeno.

Antes de profundizar en esto, investigamos importante "fenómeno gaussiano".

Movimiento browniano

Robert Brown (1773-1858), observando al microscopio suspensión polen en agua, notó q partículas diminutas en vacuolas granos de polen describían incesante y nervioso movimiento:

No dependía de causas externas (luz, calor,...) y también esporas, polvo de carbón y sustancias inorgánicas.

Hoy: primeros indicios (entonces insospechada)

fenomenología en nivel mesoscópico: puente entre nivel atómico y visible.

Nadie notó que comprensión esos movimientos resolvía dilema: Ter en equilibrio a partir entropía y energía. Maxwell y Boltzmann creían que las leyes empíricas admitían explicación suponiendo materia discontinua, formada por muchas partículas minúsculas (una herejía en aquel tiempo).

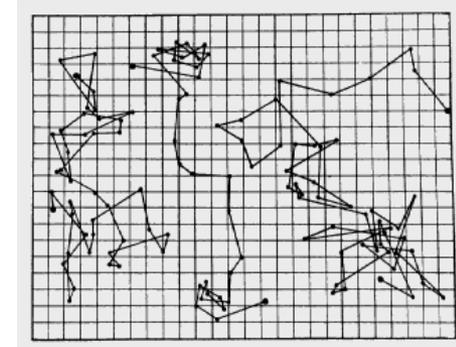
Eran capaces de relacionar las leyes termodinámicas (ej. La 2ª) con propiedades medias de un conjunto hipotético de partículas

Langevin 1908: descripción fenomenológica

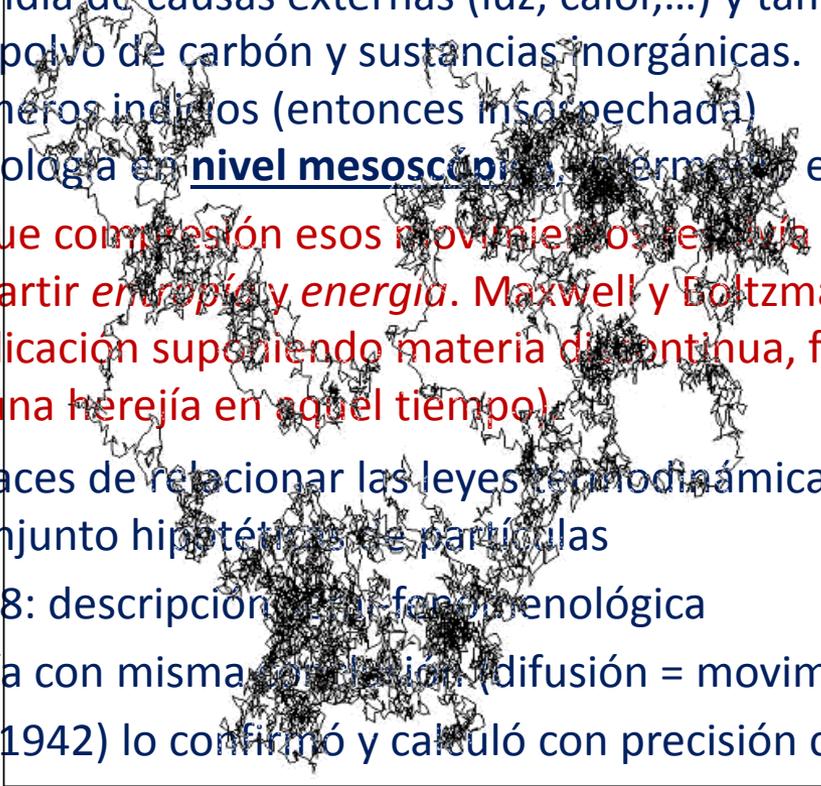
Einstein teoría con misma predicción (difusión = movimiento partículas brownianas);

Perrin (1870-1942) lo confirmó y calculó con precisión cte. Avogadro = nº moléculas / mol

dibujo original de Perrin



Simulación con el ordenador



Movimiento browniano

Nota histórica:

- * Brown sospechó primero que las partículas podían ser células sexuales vivas, pero advirtió un movimiento similar al suspender polvo de sustancias inorgánicas y, de hecho, vaivenes parecidos habían sido observados antes con polvo de carbón en una superficie de alcohol.
- * La descripción de este movimiento es hoy considerada, con la relatividad especial y la idea del fotón, un legado fundamental de Einstein en su *annus mirabilis* 1905.
- * De hecho, ese estudio de Einstein es mucho más citado que los otros dos pues ha sido usado para explicar multitud de fenómenos, incluyendo las fluctuaciones en la cotización de las acciones en el mercado de valores.
- * Y es que el movimiento browniano también ha originado, en buena parte gracias a Smoluchowski (1872-1917), una completa teoría para los **procesos estocásticos** de aplicación en todas las ciencias.

El borracho

Pearson (1857-1936), 1^{er} ejemplo de aplicación: hace hipótesis de que difusión es relevante en transmisión de malaria, pues insectos parecen seguir un protocolo browniano (que hoy conocemos como “paseo del borracho”):

Imaginad persona sin memoria caminando sin objetivo definido, de modo que cada uno de sus pasos tiene una dirección cualquiera sin correlación alguna con el anterior

Por sencillez, supongamos que ocurre en una línea, y que el borracho, en cada unidad de tiempo, se mueve una distancia h , con igual probabilidad en una de 2 posibles direcciones, independientemente de lo que hizo anteriormente:

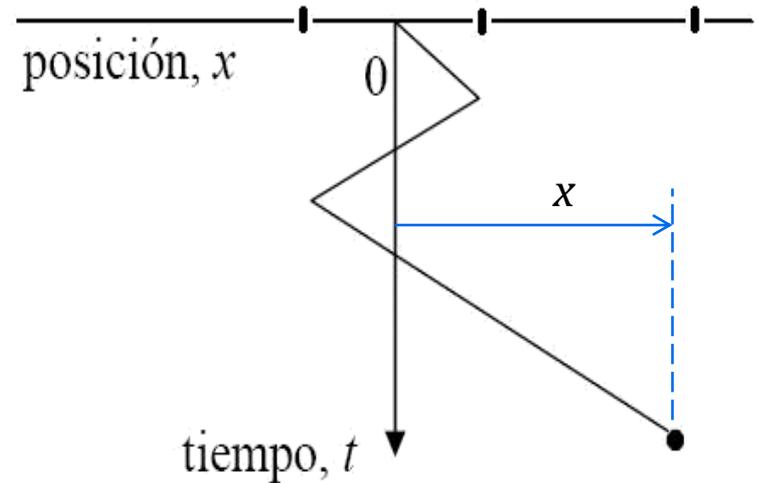
El borracho (problema del camino aleatorio en $d = 1$)

Partícula realiza n saltos por unidad de tiempo, de longitud h con misma prob. en cualquiera de las direcciones

¿Cuál es la probabilidad de que se encuentre en x en t ?

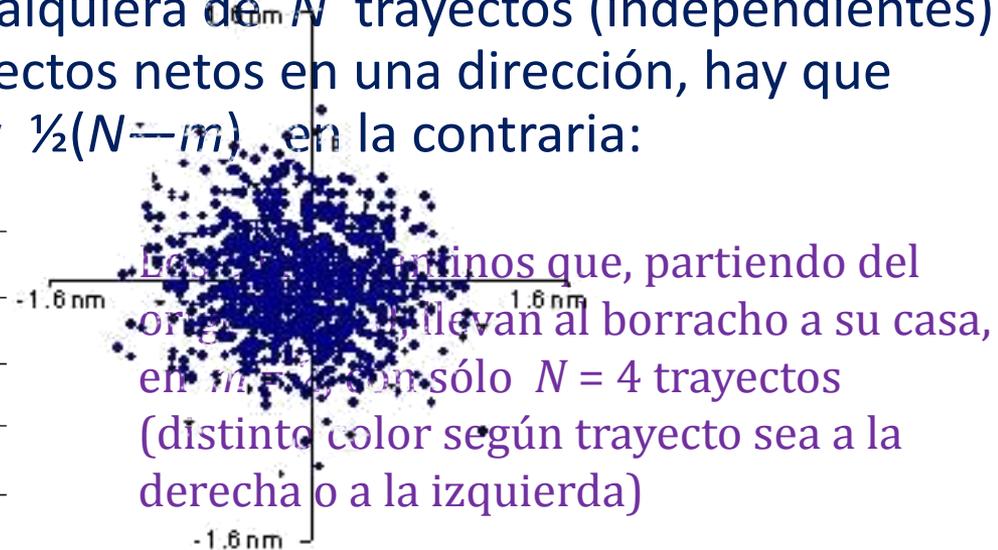
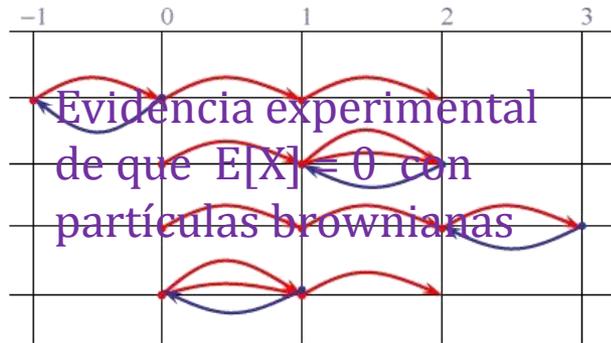
Pregunta relevante en:

- * Borracho: prob. de que llegue a casa
- * Partícula browniana, $p(x,t)$
- * Planteándolo como t necesario para llegar al origen si salió de x_0 :
 - * Nota: simetría $\Rightarrow p(m;N) = \text{prob. de q camino aleatorio q parta de } x = m$
 - * llegue al origen $x = 0 \rightarrow$ **cualquier jugador con fortuna finita m acabará arruinado si juega $n^\circ N$ suficiente de veces**
 - *



El borracho

Probabilidad de una secuencia cualquiera de N trayectos (independientes) = $(\frac{1}{2})^N$ y, para conseguir m trayectos netos en una dirección, hay que hacer $\frac{1}{2}(N+m)$ en esa dirección y $\frac{1}{2}(N-m)$ en la contraria:



Se sigue la *distribución de Bernouilli* que, para N grande, se transforma en una campana de Gauss (demostrad)

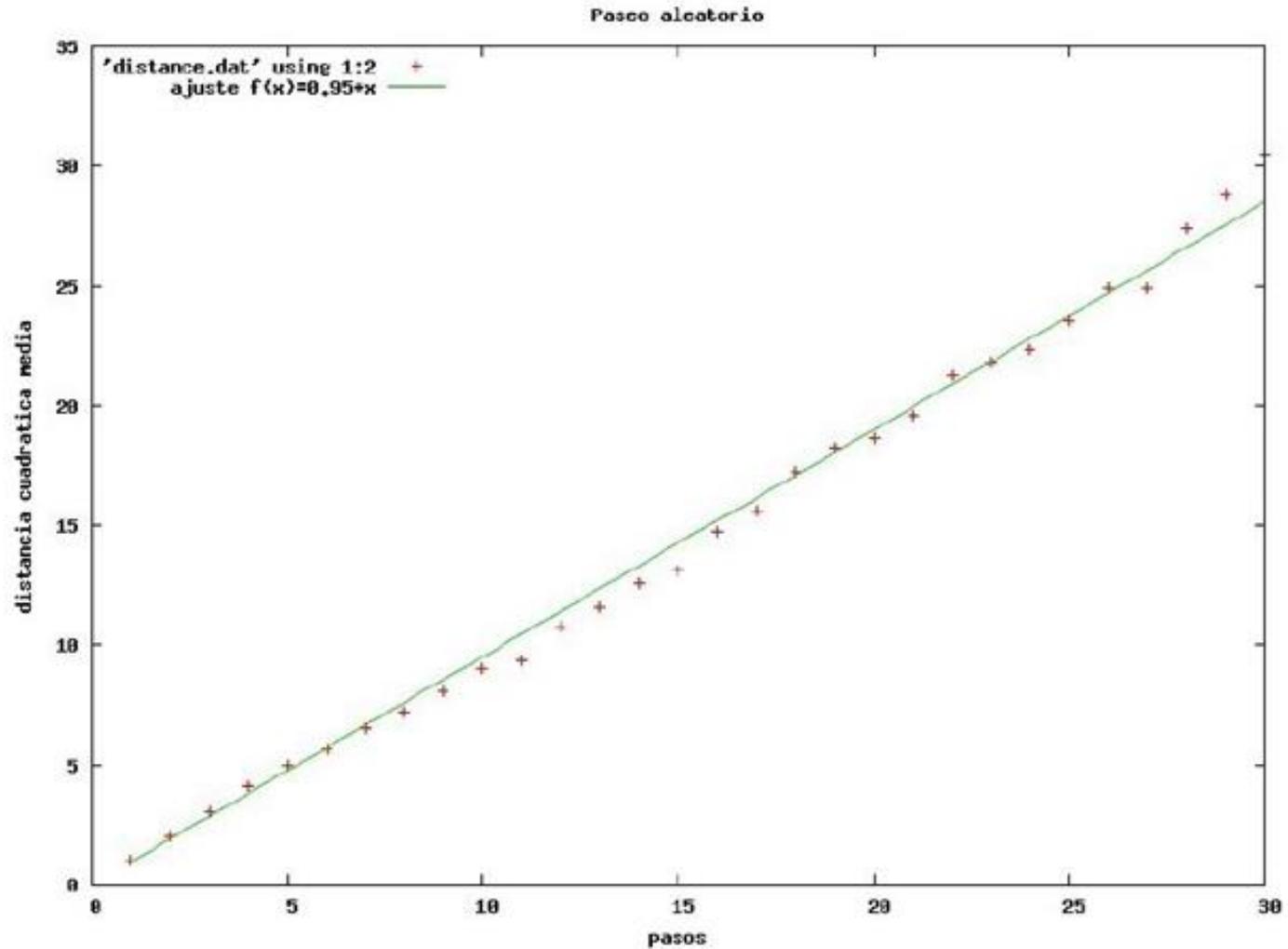
Es decir, la distribución de las posiciones de muchos borrachos, mosquitos o partículas, todos partiendo del mismo origen, tiene forma gaussiana, luego

$$E[X] = 0 \quad \text{y} \quad E[X^2] \sim \ell^2 t, \quad \text{donde } \ell^2 \sim \text{cte. difusión}$$

1D RW: <http://polymer.bu.edu/java/java/1drw/1drwapplet.html>

2D RW: <http://polymer.bu.edu/java/java/2drw/2drwapplet.html>

Simulaciones de Pablo Gómez Ocaña – FNL 2009-2010



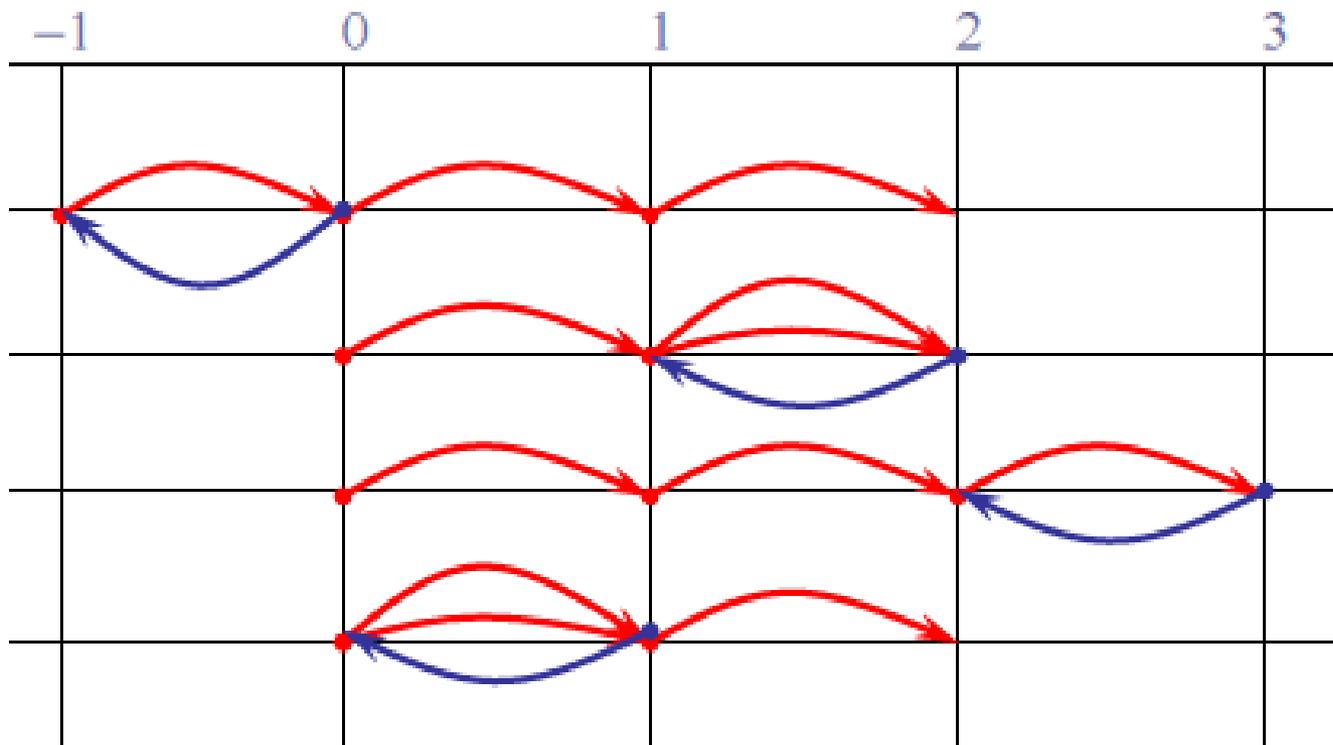
El borracho (solución completa y generalización)

Solución:

- en t , habrá realizado $N = nt$ saltos, luego se encuentra en alguna de las posiciones: $-N, -N+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, N-1, N$
- nos preguntamos por $W(m, N) = \text{prob de estar en } m$
 - prob de un salto en una de las (dos) direcciones = $\frac{1}{2}$
 - prob de una secuencia dada de N saltos = $(\frac{1}{2})^N$
 - luego:
$$W(m, N) = (\frac{1}{2})^N \times \text{n}^\circ \text{ secuencias distintas de } N \text{ saltos q conducen a } m$$
- Supongamos q m es par o impar según lo sea N (restricción q resulta irrelevante al pasar luego al continuo), y

- Notemos q, para dar m saltos netos (ej., en dir +), $m=N_+ - N_-$, han de darse $\frac{1}{2}(N+m)$ saltos en dir + y $\frac{1}{2}(N-m)$ en dir -:

Ejemplo: $N = 4$, $m = 2$; todas las posibilidades son



- Puesto q todas esas posibilidades pueden permutarse entre sí para dar un resultado equivalente:

$$W(m, N) = c \left(\frac{1}{2} \right)^N \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2} \right)! \left(\frac{N-m}{2} \right)!} \equiv c \left(\frac{1}{2} \right)^N \binom{N}{\frac{N+m}{2}},$$

una distribución de Bernouilli.

- En física interesa N muy grande (de hecho, $N \rightarrow \infty$) y $m \ll N$ (m finito); entonces, usando la aproximación de Stirling:¹

$$\ln W \cong \ln c (2/\pi N)^{1/2} - m^2/N,$$

esto es, en buena aproximación:

$$W(m, N) = c (2/\pi N)^{1/2} \exp(-m^2/N)$$

¹ $s! = (2\pi s)^{1/2} s^s e^{-s} \Rightarrow \ln s! = \frac{1}{2} \ln 2\pi + (s+1/2) \ln s - s$. También usamos q $m \ll N$ para desarrollar $\ln(1 \pm m/N)$, y despreciamos tnos de orden $< 1/N$.

- La cte de proporcionalidad se sigue como $c = 1/2$ a partir de

$$\int_{-\infty}^{\infty} dm W(m, N) = 1$$

(la partícula, en algún lugar de la línea infinita, al cabo de gran número de saltos, $N \rightarrow \infty$ —de modo q m es variable continua):¹

$$W(m, N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} e^{-m^2 / 2N}$$

¹ Este resultado es una excelente aproximación a la fórmula original, incluso para N relativamente pequeño; por ejemplo, para $N=10$, es 0.20508 (0.00098) con la exacta y 0.207 (0.001) con la aproximada si $m = 2$ (10, respectivamente).

- En el límite continuo es más útil la variable desplazamiento neto, $y = m h$, donde h es la longitud del salto.

Escribiendo $W(y,N) dy = W(m,N) dm$ con $dy = h dm$:

$$W(m,N) dm = (2\pi N)^{-1/2} \exp(-m^2/N) dm$$

↓

↓

$$W(m,N) dy = (2\pi N)^{-1/2} \exp(-y^2/2Nh^2) dy/h$$

y haciendo explícito el tiempo al escribir $N = nt$:

$$W(y,t) dy = \frac{1}{\sqrt{2\pi nh^2 t}} e^{-y^2/2nth^2} dy,$$

la probabilidad de q la partícula esté en y en t , q ha resultado ser una gaussiana centrada en $y = 0$ con anchura $t^{1/2}$.

- Se sigue $\langle y \rangle = 0$, y
- desplazamiento cuadrático medio:

$$\begin{aligned}
\langle y^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dy y^2 W(y,t) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi n h^2 t}} (2n h^2 t)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-x^2} \\
&= \frac{2n h^2 t}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = h^2 n t
\end{aligned}$$

Este resultado, muy importante en física,¹ coincide con la implicaciones de la solución de la ec de Langevin si $D = \frac{1}{2} n h^2$.

¹ Ej., para calcular la constante de difusión de un sólido a partir de la frecuencia de los saltos atómicos, q puede determinarse conociendo la barrera de potencial q tiene atrapados a los átomos, interpretando h como el espaciado de la red.

- También pueden calcularse los momentos pares de órdenes superiores.
- El problema del camino aleatorio puede usarse como un modelo sencillo de proceso de difusión en el q una molécula de soluto salta al azar entre distintos nudos de una red. De hecho, como vimos, al comparar la solución $n(y,t)$ de la ecuación de Fick con la distribución $W(y,t)$ obtenida arriba se sigue $D = \frac{1}{2} n h^2$.
- El problema del camino aleatorio admite variantes muy interesantes (q pueden dejarse como **problemas**);

por ejemplo, puede suponerse la existencia de una **barrera**, e imaginarla con distintas propiedades (absorbente, reflectante, etc.), en el camino de la partícula, por ejemplo, en la posición $m = m_1$.

Barrera reflectante:

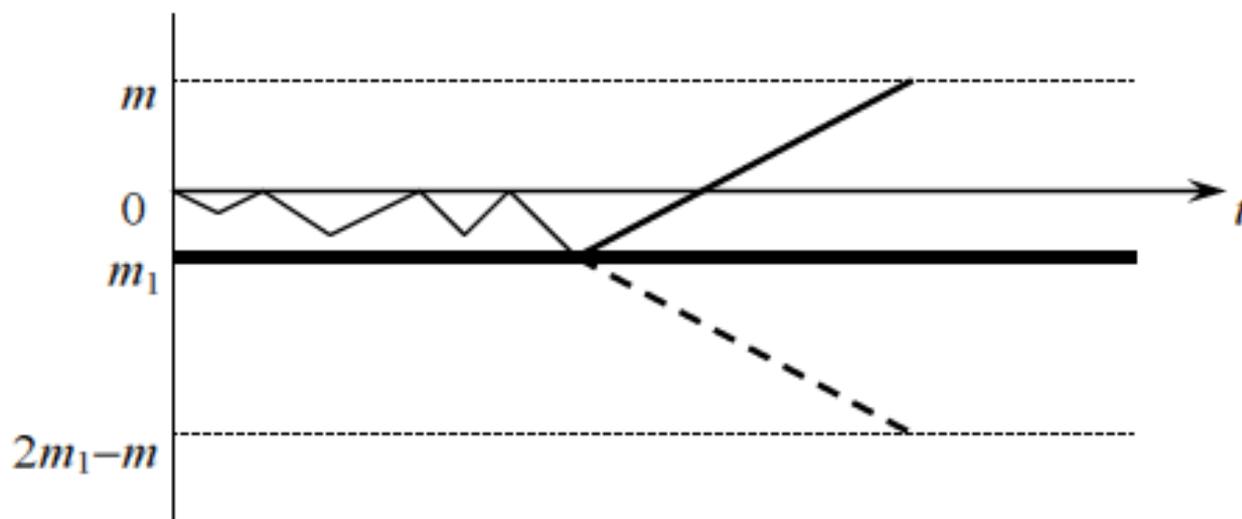
si la partícula llega a m_1 , saltará a m_1-1 con probabilidad uno

(puede estudiarse el caso de probabilidad < 1 para modelar una pared q no es totalmente reflectante)

En estas condiciones, la partícula puede llegar a la posición m directamente, o bien por reflexión, luego:

$$\bar{W}(m, N, m_1) = W(m, N) + W(2m_1 - m, N), \quad m \leq m_1$$

donde $W(2m_1 - m, N)$ es la probabilidad de llegar al pto “imagen” del m después de N saltos:



Se sigue inmediatamente entonces:

$$\bar{W}(m, N, m_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \left[\exp\left(-\frac{m^2}{2N}\right) + \exp\left(-\frac{(2m_1 - m)^2}{2N}\right) \right]$$

Barrera absorbente:

si la partícula llega a m_1 , quedará allí atrapada con $p \leq 1$

Ahora hemos de excluir las secuencias de saltos q permitirían llegar a m pero lo hacen pasando por m_1 , luego (para $p=1$)

$$\bar{W}(m, N, m_1) = W(m, N) - W(2m_1 - m, N), \quad m \leq m_1$$

Es interesante determinar entonces la probabilidad $A(m_1, N)$ de q la partícula se deposite en la barrera al cabo de N saltos (por supuesto, sin haber cruzado la línea $m=m_1$ en saltos anteriores)

Visto el ejemplo, pasamos a considerar propiedades generales de los procesos estocásticos

Sea la variable aleatoria y , que supondremos continua cuando sea conveniente

Supongamos $W(y,t)dy$ la (densidad de) probabilidad de y tome un valor en el intervalo infinitesimal $(y, y+dy)$ en el instante t ; pero

el conocimiento de la densidad de probabilidad $W_1(y,t) \equiv W(y,t)$ puede no ser suficiente para caracterizar el proceso.

Por ejemplo, la densidad de probabilidad conjunta $W_2(y_2,t_2; y_1,t_1)$ de encontrar el valor y_1 en t_1 y el valor y_2 en t_2 no se seguirá necesariamente de W_1 .

Una completa caracterización del proceso aleatorio $y(t) = (y_1,t_1; y_2,t_2, \dots)$ necesita, en principio, el conocimiento de todas las probabilidades, W_1 , W_2 , $W_3(y_3,t_3; y_2,t_2; y_1,t_1)$, etc.

Las funciones W_n han de satisfacer ciertas propiedades:

- (1). $W_n \geq 0$; obvio, pues son densidades de probabilidad;
- (2). $W_n(y_m, t_m; \dots; y_1, t_1)$ es simétrica respecto de permutaciones de grupos (y, t) de variables, puesto q es una probabilidad conjunta ;
- (3). W_n ha de ser compatible con las de menor orden:

$$\int dy_{k+1} \dots dy_n W_n(y_n, t_n; \dots; y_1, t_1) = W_k(y_k, t_k; \dots; y_1, t_1)$$

para todo $k < n$ y cualesquiera tiempos t_{k+1}, \dots, t_n

- (4). El caso límite W_n con $n \rightarrow \infty$ puede interpretarse como subdivisión del eje t en intervalos cada vez más pequeños, de modo q se atribuye una probabilidad a cada posible “camino” en plano (y, t) .
La densidad de probabilidad se transforma entonces en una funcional $W[y(t)]$, y es posible usar técnicas funcionales y de integrales de camino de Wiener y otros, como veremos.

Puesto q, con frecuencia, las funciones de orden alto pueden expresarse como combinaciones de otras de orden menor, es útil clasificar los procesos aleatorios atendiendo al nº de funciones W_n necesarias para caracterizarlos.

Dos casos particularmente importantes:

- (i). los **procesos puramente aleatorios**: es suficiente conocer $W_1(y, t)$

Suele ser consecuencia de verificarse:

$$W_2(y_2, t_2; y_1, t_1) = W_1(y_2, t_2) W_1(y_1, t_1)$$

q expresa ausencia de correlaciones en el tiempo.

Hipótesis poco razonable para procesos físicos continuos, donde es lógico esperar relación causal entre acontecimientos sucesivos separados tiempo $t_2 - t_1$ suficientemente corto.

- (ii). los **procesos de Markov**: toda la información relevante está contenida en las dos primeras funciones, W_1 y W_2

Son muy importantes en física (estadística).

Para caracterizarlos, introducimos probabilidad de transición definida:¹

$$W_2(y_2, t_2; y_1, t_1) = w_2(y_2, t_2 | y_1, t_1) W_1(y_1, t_1) \quad (*)$$

Se tienen inmediatamente las propiedades :

- $w_2(y_2, t_2 | y_1, t_1) \geq 0$, como consecuencia de positividad (1) y (*);
- Integrando, usando (*) y (3), se sigue la normalización:

$$\int d y_2 w_2(y_2, t_2 | y_1, t_1) = \frac{1}{W_1} \int d y_2 W_2 = 1$$

¹ Se lee : la probabilidad conjunta (de encontrar y_2 en t_2 e y_1 en t_1) es igual a la de encontrar y_1 en t_1 por la probabilidad de una transición de y_1 a y_2 en el intervalo temporal $t_2 - t_1$.

- También se tiene de (3) usando (*):

$$W_1(y_2, t_2) = \int dy_1 W_2(2,1) = \int dy_1 w_2(2,1) W_1(1) \quad (**)$$

- La probabilidad de transición puede generalizarse.

Consideremos la densidad de probabilidad condicional

$$w_n(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}; \dots; y_1, t_1)$$

de encontrar (y_n, t_n)

sabiendo q y tomó valores $(y_{n-1}, t_{n-1}), \dots, (y_1, t_1)$;

se supone q la secuencia está ordenada:

$$t_n > t_{n-1} > \dots > t_2 > t_1 .$$

Un proceso de Markov puede entonces definirse exigiendo:¹

$$w_n(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}; \dots; y_1, t_1) = w_2(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}), \quad (***)$$

$n > 2$, esto es, w_2 es la única prob. de trans. independiente.

Así, la prob. de la trans. $(y_{n-1}, t_{n-1}) \rightarrow (y_n, t_n)$ depende de los valores de y en esos instantes, pero es independiente de la historia del sistema.

Se dice por ello q los de Markov *ocurren sin memoria*:

el estado en t_n depende del estado en t_{n-1} , pero no de los estados anteriores a éste.

¹ Se verifica q esta def coincide con la anterior notando q cualquier W_n , $n > 2$, puede expresarse en función de W_2 y de W_1 ; por ejemplo, de (***) y (*):

$$W_3(3,2,1) \equiv w_3(3|2,1) W_2(2,1) = w_2(3|2) W_2(2,1) = [W_2(3,2)/W_1(2)] W_2(2,1)$$

- La relación integral (**) puede ahora escribirse de otra forma. En efecto, (3) y la relación en la última nota a pie de página:

$$W_2(3,1) = \int d y_2 W_3(3,2,1) = \int d y_2 \frac{W_2(3,2)}{W_1(2)} W_2(2,1)$$

Si, como implica le definición (*), escribimos

$$W_2(3,1) = w_2(3|1) W_1(1)$$

$$W_2(3,2) = w_2(3|2) W_1(2)$$

$$W_2(2,1) = w_2(2|1) W_1(1)$$

se sigue

$$w_2(3|1) = \int d y_2 w_2(3|2) w_2(2|1)$$

Esta importante ecuación, q a veces se toma (impropiamente) como definición de un proceso de Markov, se conoce como **ecuación de Smoluchowski** y también como **ecuación de Chapman-Kolmogorov (CK)**.

Su interpretación física es evidente:
la prob. de transición entre dos estados puede escribirse como producto de la PT del estado original a uno intermedio por la PT de éste al final si se suma respecto de todos los estados intermedios posibles.

Veremos cómo puede obtenerse de ella otra importante ecuación: la de Fokker-Planck.

La ecuación de Fokker-Planck

Supongamos, como suele interesar en física, invariancia bajo traslación temporal, de modo que la PT no depende del instante en el q ocurre sino del tiempo que transcurre:

$$w(y_2|y_1; t_2-t_1) \equiv w_2(y_2, t_2|y_1, t_1)$$

Interesa una ecuación diferencial para la evolución temporal de w

Sea una función de y , $R(y)$, arbitraria salvo q tiene un comportamiento suficientemente regular para admitir el tratamiento q sigue.

Escribimos:

$$\int dy R(y) \frac{\partial w(y|x, \tau)}{\partial \tau} \equiv \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \int dy R(y) [w(y|x, \tau + \Delta\tau) - w(y|x, \tau)]$$

La transición $x \rightarrow y$ con duración $\tau + \Delta\tau$ q aquí aparece puede separarse en dos sucesivas, $x \rightarrow z$ en τ y $z \rightarrow y$ en $\Delta\tau$, y CK permite escribir:

$$w(y|x, \tau + \Delta \tau) = \int \mathbf{d}z w(y|z, \Delta \tau) w(z|x, \tau)$$

de modo que

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{d}y R(y) \frac{\partial w(y|x, \tau)}{\partial \tau} \\ & \equiv \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta \tau} \int \mathbf{d}y R(y) \left[\int \mathbf{d}z w(y|z, \Delta \tau) w(z|x, \tau) - w(y|x, \tau) \right] \\ & = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta \tau} \left[\int \mathbf{d}z \int \mathbf{d}y R(y) w(y|z, \Delta \tau) w(z|x, \tau) - \int \mathbf{d}y R(y) w(y|x, \tau) \right] \end{aligned}$$

Desarrollamos formalmente $R(y)$ en serie de Taylor alrededor de z ,

$$R(y) = R(z) + \frac{\partial R(z)}{\partial z} (y - z) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 R(z)}{\partial z^2} (y - z)^2 + \dots$$

con lo q el 1^{er} tmo del paréntesis puede escribirse:

$$\begin{aligned}
& \underbrace{\int dz R(z) w(z|x, \tau)}_{=1} \underbrace{\int dy w(y|z, \Delta\tau)}_{=1} \\
& + \int dz \frac{\partial R(z)}{\partial z} w(z|x, \tau) \int dy (y-z) w(y|z, \Delta\tau) \\
& + \frac{1}{2} \int dz \frac{\partial^2 R(z)}{\partial z^2} w(z|x, \tau) \int dy (y-z)^2 w(y|z, \Delta\tau) + \dots
\end{aligned}$$

Usando el q las PT están normalizadas a la unidad, se cancelan los dos tnos subrayados, quedando:

$$\begin{aligned}
\int dy R(y) \frac{\partial w(y|x, \tau)}{\partial \tau} &= \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \int dz w(z|x, \tau) \times \\
& \left\{ \frac{\partial R}{\partial z} \int dy (y-z) w(y|z, \Delta\tau) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 R}{\partial z^2} \int dy (y-z)^2 w(y|z, \Delta\tau) + \dots \right\} \\
&= \int dz w(z|x, \tau) \left[\frac{\partial R}{\partial z} M_1(z) + \frac{\partial^2 R}{\partial z^2} M_2(z) + \dots \right]
\end{aligned}$$

donde hemos introducido los “momentos de transición” definidos:

$$M_n(z) \equiv \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \int dy (y-z)^n w(y|z, \Delta\tau) = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \langle (y-z)^n \rangle$$

Haciendo una integración por partes:¹

¹ Veámoslo para el primer tno. Haciendo $dv = (\partial R/\partial z)dz$ [luego $v = R(z)$] y $u = M_1(z)w(z)$ [luego $du = (\partial/\partial z)(M_1 w) dz$]:

$$\int dz w(z) \frac{\partial R(z)}{\partial z} M_1(z) = [R(z)M_1(z)w(z)]_{\text{límites}} - \int dz R(z) \frac{\partial}{\partial z} (M_1 w)$$

El 1^{er} tno se anula, puesto q es:

$$\begin{aligned} [M_1(z)w(z)]_{\text{límites}} &= \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \left[\int dy (y-z)^x w(y|z, \Delta\tau) w(z|x, \tau) \right]_{\text{límites res-}} \\ &= \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \left\{ \int dy (y-z_M)^x w(y|z_M, \Delta\tau) w(z_M|x, \tau) - \int dy (y-z_m)^x w(y|z_m, \Delta\tau) w(z_m|x, \tau) \right\} = 0 \end{aligned}$$

Puesto q la transición $z \rightarrow y$ ha de realizarse en un tiempo $\Delta\tau \rightarrow 0$ y z_M y z_m son los valores extremos de la variable, serán nulas las PT correspondientes, $w(y|z_m, \Delta\tau)$ [lo q no implica q también lo sea $w(y|z, \Delta\tau)$]. También puede argumentarse q los dos últimos tnos son iguales por periodicidad en los límites.

$$\int dy R(y) \frac{\partial w(y|x, \tau)}{\partial \tau} = \int dz R(z) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial z^n} [M_n(z) w(z|x, \tau)]$$

Cambiando la variable muda a la derecha de esta igualdad, $z \rightarrow y$:

$$\int dy R(y) \left\{ \frac{\partial w(y|x, \tau)}{\partial \tau} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial y^n} [M_n(y) w(y|x, \tau)] \right\} = 0$$

y, dado q $R(y)$ es arbitraria, exigimos:

$$\frac{\partial w(y|x, \tau)}{\partial \tau} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial y^n} [M_n(y) w(y|x, \tau)]$$

q es la ecuación buscada.

Si introducimos ahora la notación

$$A(y) \equiv M_1(y), \quad B(y) \equiv M_2(y)$$

y hacemos la hipótesis de que se anulan o son despreciables los momentos de orden superior (calculados en el límite $\Delta\tau \rightarrow 0$),

$$M_n \rightarrow 0 \quad (\Delta\tau \rightarrow 0), \quad n > 2,$$

esa ecuación se reduce a

$$\frac{\partial w(y|x, \tau)}{\partial \tau} = -\frac{\partial}{\partial y} [A(y)w(y|x, \tau)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} [B(y)w(y|x, \tau)]$$

que es la **ecuación de Fokker-Planck** para la probabilidad de transición (de hecho, se llaman de FP a todas las ecs. con esta estructura)

Antes de discutirla, comprobamos cómo la densidad de probabilidad $W_1(y,t)$ también satisface una ec. de FP.

En efecto, la ecuación (**) reza:

$$W_1(y,t) = \int dx W_2(y,t|x,t_0) = \int dx w(y|x,t-t_0) W_1(x,t_0)$$

Derivando:

$$\frac{\partial W_1(y,t)}{\partial t} = \int dx \frac{\partial w(y|x,t-t_0)}{\partial t} W_1(x,t_0)$$

puesto q t_0 es un tiempo constante arbitrario ($t > t_0$)

Sustituyendo aquí la ec. de FP para w , y notando la ec. de arriba para W_1 , se sigue inmediatamente:

$$\frac{\partial W_1(y,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} [A(y)W_1(y,t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} [B(y)W_1(y,t)]$$

q es la ec. buscada.

Comentarios y discusión

1. La deducción se basa en la hipótesis de q los momentos:

$$M_n \rightarrow 0 \quad (\Delta\tau \rightarrow 0) , \quad n > 2$$

Formalmente, para “ruidos” familiares como, por ejemplo, el movimiento browniano, esta condición se verifica, como veremos, debido a q las integrales en

$$M_n(z) \equiv \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \int dy (y - z)^n w(y|z, \Delta\tau)$$

son tales q las de M_1 y M_2 son proporcionales a $\Delta\tau$, de modo q éstos permanecen finitos en el límite $\Delta\tau \rightarrow 0$, mientras q las integrales superiores son proporcionales a potencias superiores de $\Delta\tau$ y, en consecuencia, se anulan los momentos correspondientes en ese límite.

2. Hemos visto q ciertos procesos satisfacen una ecuación fundamental, q llamábamos **ecuación maestra**, con la forma general:

$$\frac{\partial W_1(y,t)}{\partial t} = \int dx [w(y|x)W_1(x,t) - w(x|y)W_1(y,t)]$$

donde $w(y|x)$ es la densidad de probabilidad por u. de tiempo de q ocurra la transición $x \rightarrow y$.¹

Se plantean dos cuestiones:

- Son marcovianos esta ec y los procesos q se supone describe? En lugar de plantearnos esto, nos preguntamos (q resultará equivalente):
- Qué relación \exists entre esta ec y la de FP? O, desde otro pto de vista: sabemos q puede llegarse a esta ec con argumentos heurísticos tipo Pauli, y también q se sigue con rigor a partir de las ecs dinámicas microscópicas para algunos sistemas.² Entonces: se sigue la de FP de la ec maestra?

¹ Se tiene la misma estructura en el caso cuántico, pero la integral es entonces una suma sobre estados.

² Esto es típicamente cierto para los de hamiltoniano $H = H_0 + \lambda H'$, pero también se ha visto q la evolución temporal correcta de otros nunca puede satisfacer una tal ec maestra.

En qué condiciones sigue FP de la maestra?

Sea y una variable continua cuyos cambios son saltos de pequeña magnitud. Así, $w(y|x)$ decae rápidamente al crecer la magnitud $y - x \equiv \xi$ del salto y , para hacer explícita esta dependencia, escribimos:

$$\begin{aligned}w(y|x) &\equiv w(y-x;x) \equiv w(\xi;y-\xi) \\w(x|y) &\equiv w(x-y;y) \equiv w(-\xi;y)\end{aligned}$$

q , usado en la maestra (con $-dx = d\xi$):

$$\frac{\partial W_1(y,t)}{\partial t} = -\int d\xi \underline{w(\xi; y - \xi)W_1(y - \xi, t) + W_1(y, t)} \int d\xi w(-\xi; y)$$

Desarrollando en potencias de ξ el producto indicado:

$$\begin{aligned}w(\xi; y - \xi)W_1(y - \xi, t) &= w(\xi; y)W_1(y, t) + \\&+ (-\xi)\frac{\partial}{\partial y} [w(\xi; y)W_1(y, t)] + \frac{1}{2}\xi^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} [w(\xi; y)W_1(y, t)] + \dots\end{aligned}$$

y sustituyendo arriba (eliminando cancelaciones subrayadas consecuencia de q transiciones tienen misma prob hacia un lado q hacia el otro):

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_1}{\partial t} &= - \int d\xi w(\xi; y) \underline{W_1(y, t)} + \int d\xi \xi \frac{\partial}{\partial y} [w W_1] \\ &\quad - \frac{1}{2} \int d\xi \xi^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} [w W_1] + \dots + \underline{W_1(y, t) \int d\xi w(-\xi; y)} \\ &= + \frac{\partial}{\partial y} [W_1(y, t) \int d\xi \xi w(\xi; y)] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} [W_1(y, t) \int d\xi \xi^2 w(\xi; y)] + \dots \end{aligned}$$

Esto coincide¹ con FP si despreciamos los tnos no mostrados en el desarrollo y definimos los momentos

$$M_n(y) \equiv \int d\xi \xi^n w(\xi; y), \quad n = 1, 2$$

¹ El signo en esta ec cambia, para ser el mismo q en FP, al deshacer el cambio $-dx = d\xi$.

Está justificada la hipótesis q permite **maestra** \rightarrow **FP** ?

No siempre. Magnitud del salto en algunas situaciones físicas, determinada por parámetro finito discreto característico del problema (digamos, λ), de modo q hipótesis sólo parece justificada si puede suponerse $\lambda \rightarrow 0$.

Cuando no es éste el caso, puede —a menudo— todavía concluirse FP siguiendo otro tipo de desarrollo en serie (ej., véase van Kampen o Reichl p.174)

La FP juega un papel importantísimo en la descripción fenomenológica de muchos fenómenos, dentro y fuera de la física.

Su **significado físico** se hace evidente si la comparamos con la ecuación parabólica en derivadas parciales q conocemos como la ecuación de difusión de la física macroscópica:

$$\frac{\partial n(y,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(y,t)}{\partial y^2}$$

Esta ec describe evolución temporal irreversible de una distribución inicial cualquiera hacia su valor de equilibrio.

El tno adicional q presenta la FP, con una derivada de primer orden, describe un retardamiento sistemático que se conoce en este contexto como fricción dinámica.

En definitiva, la FP describe la superposición de un proceso de fricción con otro de difusión, ambos en el espacio de la variable y , en forma análoga a como ocurre con una partícula coloidal moviéndose en el seno de un fluido.

Luego veremos cómo particularizar FP para el movimiento browniano

Ecuación de Langevin

Langevin 1908 propuso descripción semi-fenomenológica mov. Browniano
Sea partícula browniana (o cualquier part. coloidal sufre choques en fluido molecular, neutrón por red cristalina interaccionando, ej., con fonones,...)

Satisface ley de Newton $P^\circ(t) = F(t)$, con $^\circ$ = derivada temporal. $F(t)$ en general desconocida en estos casos pero, dado carácter mesoscópico partícula (masa y tamaño 1.000 veces molécula agua), se supone sometida a 2 fuerzas:

- ✿ macroscópica, opuesta movimiento según ley de Stokes: $F = -\gamma P$ donde $\gamma = \text{coef. fricción} = 6\pi a\eta/M$ (M, a = masa y radio part., η = coef. viscosidad fluido) se supone independiente de la velocidad en 1ª aprox.
- ✿ pero part. no del todo macrosc., y se observa mov. más irregular q ése, supuesto debido a bombardeo de las muchas moléculas, impactos al azar, independientes entre sí, como ruido blanco, R .

Y se postula:

$$F(t) = -\gamma P(t) + R(t)$$

Analogía: pelota avanza contra resistencia suelo sometida a patadas futbolista; ee, jugador+suelo=baño

Ecuación de Langevin

$R(t)$ engloba las influencias que no son fricción y sólo es observable si la partícula es suficientemente pequeña. Esto no basta para determinarla de modo que, al no poder entrar en la dinámica de este problema de muchos cuerpos, se supone (lo que parece razonable) debida a muchas colisiones, irregulares en intensidad y dirección, cada una transfiriendo muy pequeña cantidad de movimiento, luego regida por ley grande nos. con origen en serie de sucesos complet. aleatorios, es: $R(t)$ es puramente aleatoria, con rápidas fluctuaciones y distribución gaussiana

La ecuación de Langevin es

$$P^{\circ}(t) = -\gamma P(t) + R(t)$$

con un ruido $R(t)$ de este tipo (en verde).

Al contrario que la ec. de Newton, ésta es irreversible, pues no es microscópica y el término de fricción implica disipación de energía

Ecuación de Langevin

Propiedades típicas (pueden cambiarse en otros contextos) del ruido $R(t)$

1. Queremos que tenga media nula, $\langle R(t) \rangle = 0$, $t > 0$, con objeto de que la velocidad media de la partícula test obedezca la ley macrosc. de Stokes.
2. Ley gdes. n^{os} sugiere gaussianidad; irregularidad mov. motiva las prop. de aleatoriedad y rápidas fluctuaciones. Irregularidad implica, ej.,

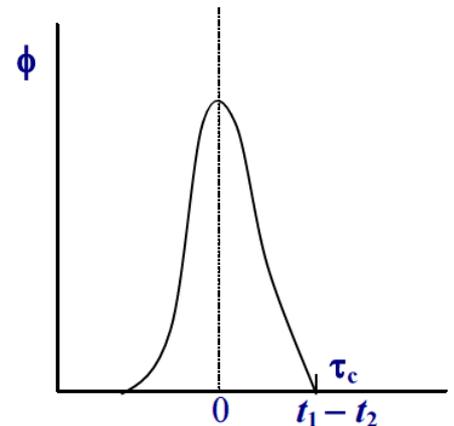
- ★ gran variación de $R(t)$ incluso si $P(t)$ apenas cambia, esto es, no correlación: $\langle R(t_1) P(t_2) \rangle = 0$, $t_1 > t_2$ (condición de causalidad)
- ★ valores de R separados en el tiempo han de ser estad. independtes:

$\langle R(t_1) R(t_2) \rangle = \phi(t_1 - t_2)$ donde ϕ ha de anularse si $|t_1 - t_2| > \tau_c$ (tiempo característico sist., ej., tiempo colisión) y tener máximo pronunciado en $t_1 = t_2$:

Caso interesante:

$$\langle R(t_1) R(t_2) \rangle = 2 k_B T M \gamma \delta(t_1 - t_2)$$

donde T es la temperatura del baño



Ecuación de Langevin

Solución: Se trata de resolver (divido por M) $V^\circ(t) = -\gamma V(t) + R'(t)$, con $V(t)$ = vel. de la partícula test y $R'(t)$ aleatoria —con las propiedades de $R(t)$ — suponiendo partícula test en $X_0 = 0$ con momento $P_0 = MV_0$ en $t_0 = 0$.

Pero no es el problema de valores propios que plantea la ec. determinista. Si fuera una ec. ordinaria, su solución formal sería

$$V = V_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t d\tau e^{\gamma \tau} R'(\tau),$$

poco útil desconociendo forma de $R'(t)$.

Sabemos acerca de los promedios de R , luego hacemos q figuren explícitamente. Pero si directamente promediamos, $\langle R(t) \rangle = 0 \Rightarrow V = V_0 e^{-\gamma t}$ que simplemente es la sol. de la ec. macroscópica.

Ecuación de Langevin

Para un tratamiento adecuado, multiplicamos por $X(t)$ la ecuación:

$$X\ddot{X} = -\gamma X\dot{X} + XR'$$

y notamos que

$$\frac{d}{dt}(X^2) = 2X\dot{X}, \quad \frac{d^2}{dt^2}(X^2) = \frac{d}{dt}(2X\dot{X}) = 2\dot{X}^2 + 2X\ddot{X}$$

de manera que

$$X\dot{X} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt}(X^2), \quad X\ddot{X} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2}(X^2) - \dot{X}^2$$

y, sustituyendo arriba:

$$X\dot{X} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt}(X^2), \quad X\ddot{X} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2}(X^2) - \dot{X}^2$$

Ecuación de Langevin

$$X\dot{X} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (X^2), \quad X\ddot{X} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} (X^2) - \dot{X}^2$$

Tomando promedios en esa ecuación, y notando que $\langle XR' \rangle = \langle X \rangle \langle R' \rangle = 0$, puesto que la naturaleza aleatoria de R implica su independencia de X (que varía más lentamente), se tiene

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle X^2 \rangle = 2 \langle \dot{X}^2 \rangle - \gamma \frac{d}{dt} \langle X^2 \rangle$$

Ecuación de Langevin

Para seguir con esta teoría fenomenológica, necesitamos otra **hipótesis**. Supongamos, por ejemplo, q el movimiento satisface el **principio de equipartición de la energía** (el caso más canónico), esto es, q la energía de la partícula browniana es

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} M \langle (X^\circ)^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \Rightarrow \langle (X^\circ)^2 \rangle = k_B T / M$$

Sustituyendo en la última ecuación e integrando:

$$\frac{d}{dt} \langle X^2 \rangle = \frac{2k_B T}{M\gamma} + C e^{-\gamma t}$$

El tno exponencial tiende a decrecer con t luego, para tiempos suficientemente largos, la evolución estará gobernada por

$$\langle X^2 \rangle = \frac{2k_B T}{M\gamma} t, \quad \text{para } t \text{ grande}$$

Si el coeficiente de fricción viene dado por la fórmula de Stokes,

$$\langle X^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi a \eta} t, \quad \text{para } t \text{ grande}$$

donde η es la viscosidad del fluido y a es el radio de la partícula test supuesta esférica.

Es la expresión obtenida originalmente por Einstein que, confirmada experimentalmente por Perrin, Westgren y otros se tomó como demostración de la entonces llamada, hipótesis atomística.

Ecuación de Fokker-Planck para el movimiento browniano

Interpretamos la variable y como el momento P de la partícula test, y recordamos la solución de la ec de Langevin:

$$\langle P \rangle = P_0 \exp [-\gamma t]$$

$$\langle P^2 \rangle = M k_B T + \{ P_0^2 - M k_B T \} \exp [-2\gamma t]$$

donde M es la masa de la partícula, T es la temperatura del baño, γ es el coeficiente de fricción, el promedio es (por ejemplo) sobre una colectividad de partículas de momento inicial P_0 .

Las funciones relevantes en este caso son:

- $W(P, t)$: función de distribución para el momento;
- $w(P|P_0; t-t_0) dP$: prob de q el momento, siendo P_0 inicialmente, tome valor entre P y $P+dP$ al cabo de un intervalo temporal $t-t_0$

Calculamos los momentos

$$M_n \equiv \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \langle (P_{\Delta\tau} - P)^n \rangle$$

Usando la solución arriba indicada:

$$\begin{aligned} A(P) \equiv M_1(P) &\equiv \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \langle P_{\Delta\tau} - P \rangle = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} (P e^{-\gamma\Delta\tau} - P) \\ &= \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{P}{\Delta\tau} \left[-\gamma\Delta\tau + \frac{1}{2}\gamma^2(\Delta\tau)^2 + \dots \right] = -\gamma P \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B(P) \equiv M_2 &= \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \langle P_{\Delta\tau}^2 + P^2 - 2P_{\Delta\tau}P \rangle \\
&= \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \left[Mk_B T + \underbrace{(P^2 - Mk_B T)}_{\text{desarrollar}} e^{-2\gamma\Delta\tau} + P^2 - 2P^2 \underbrace{e^{-\gamma\Delta\tau}}_{\text{desarrollar}} \right] \\
&= (P^2 - Mk_B T)(-2\gamma) - 2P^2(-\gamma) = 2\gamma Mk_B T
\end{aligned}$$

De la misma forma, se comprueba al calcular $\langle P^n \rangle$ cómo, en efecto, aparecen potencias superiores de $\Delta\tau$ y, por tanto, todos los demás momentos se anulan.

En definitiva, se tiene la ec buscada:

$$\frac{\partial W_1(P,t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial P} [PW_1(P,t)] + \gamma Mk_B T \frac{\partial^2 W_1}{\partial P^2}$$

Tiene la misma info q la de Langevin,¹ pero tiene una forma compacta más útil al no hacer referencia explícita a la fuerza estocástica. Resolviéndola, lo q puede hacerse en principio pues es cerrada para W_1 , permite calcular el valor medio de cualquier función de P por simples cuadraturas.

Intuimos q esta ec ha de describir cómo una distribución arbitraria para la velocidad (de una partícula test o de una colectividad de ellas) tiende con t hacia una distribución maxweliana (para $d = 3$):

$$W(P, t \rightarrow \infty) = \left(\frac{1}{2Mk_B T} \right)^{3/2} e^{-P^2/2Mk_B T}$$

Esto es, suponiendo:

$$W(P, t_0) = \delta(P - P_0)$$

donde tiempo inicial puede tomarse $t_0 = 0$, esperamos q este *pronunciado máximo*:

¹ De hecho, hemos llegado a ella partiendo de una ec muy general (para procesos marcovianos) y usando la de Langevin para calcular sus coeficientes.

- se desplace a velocidades menores, consecuencia de la fricción partícula-baño, y
- se ensanche, consecuencia de la difusión en el espacio de velocidades.

Aparte de q esto puede comprobarse por sustitución (la maxweliana anula la parte derecha de la FP), veamos lo siguiente:

La FP puede escribirse:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \gamma W + \gamma V \frac{\partial W}{\partial V} + \frac{\gamma k_B T}{M} \frac{\partial^2 W}{\partial V^2}$$

= D, coef. difusión

Introducimos $\rho = V \exp(\gamma t)$ q permite escribir

$$W(V,t) = W[\rho e^{-\gamma t}, t] \equiv \chi(\rho, t) e^{-\gamma t}$$

de donde se sigue con facilidad:

$$\partial W / \partial V = e^{2\gamma t} \partial \chi / \partial \rho$$

$$\partial^2 W / \partial V^2 = e^{3\gamma t} \partial^2 \chi / \partial \rho^2$$

$$\partial W / \partial t = e^{\gamma t} \partial \chi / \partial t + e^{2\gamma t} \gamma V \partial \chi / \partial \rho + \gamma e^{\gamma t} \chi$$

Sustituyendo arriba:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D e^{2\gamma t} \frac{\partial^2 \chi}{\partial \rho^2}$$

Si ahora hacemos aquí:

$$\theta \equiv \frac{1}{2\gamma} (e^{2\gamma t} - 1) \quad \Rightarrow \quad d\theta = e^{2\gamma t} dt$$

la ec de FP queda finalmente transformada en

$$\frac{\partial W}{\partial \theta} = D \frac{\partial^2 \chi}{\partial \rho^2}$$

q es la forma usual de la ec de difusión. Esto es, la ec de FP describe simplemente difusión en el espacio de la variable ρ

Ya hemos concluido antes q la ec de difusión tiene solución:

$$\chi(\rho, \theta) = \sqrt{\frac{1}{4\pi D\theta}} \exp\left[-\frac{(\rho - V_0)^2}{4D\theta}\right]$$

Sustituyendo aquí las variables originales:

$$W(V, t) = \sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T (1 - e^{-2\gamma t})}} \exp\left(\frac{-M(V - V_0 e^{-\gamma t})^2}{2k_B T (1 - e^{-2\gamma t})}\right)$$

que, al crecer t , se transforma en la de Maxwell (ee, la de Maxwell es dinámicamente favorecida, además de ser la más probable en equilibrio).² QED

² Problemas en Gopal, p. 121; otro material en Reichl, p.171-180.

Difusión

El problema de la difusión, está íntimamente relacionado con el del movimiento browniano.

Sea molécula (solute) q imaginamos dando saltos aleatorios en cierto medio, ej., de un nudo a otro de la red. Se sabe (empíricamente) que, probablemente como consecuencia de procesos de este tipo, el soluto se difunde y acaba homogéneamente distribuido por el medio.

Si $n(x,t)$ es la concentración de soluto en x en t , se observa que el proceso de difusión satisface la ley de Fick:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

*Nótense 2 hipótesis aquí: los efectos no-lineales son despreciables y hay equilibrio termodinámico local.

El *coeficiente de difusión* D suele definirse* como la cte. proporcionalidad entre densidad de corriente y gradiente de concentración, $J_n = -D \text{grad } n$

Difusión

Tomamos inicialmente el soluto concentrado en el origen, $N(x,0) = N \delta(x)$

La ecuación de Fick $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$

tiene entonces como solución: $n(x,t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-x^2/4Dt}$

que predice difusión temporal con un desplazamiento cuadrático medio (por molécula) (se hace el cambio $x^2/4Dt \rightarrow y^2$):

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{N} \int dx x^2 n(x,t) = \frac{(4Dt)^{3/2}}{(4\pi Dt)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} dy y^2 e^{-y^2} = 2Dt$$

Este resultado coincide con el del mov. Browniano; además, se sigue una (importante) relación entre coefs. de transporte “difusión” y “fricción”:

$$D = k_B T / M\gamma$$

Difusión

Por otra parte, se define la *movilidad*, μ , como la velocidad de arrastre por unidad de fuerza; dado q , según la ec de Langevin, la fuerza media de “arrastre” debida a la viscosidad es (salvo signo):

$$\langle F \rangle = \gamma M \langle V \rangle ,$$

se sigue $\mu = (\gamma M)^{-1}$ y

$$D = k_B T \mu ,$$

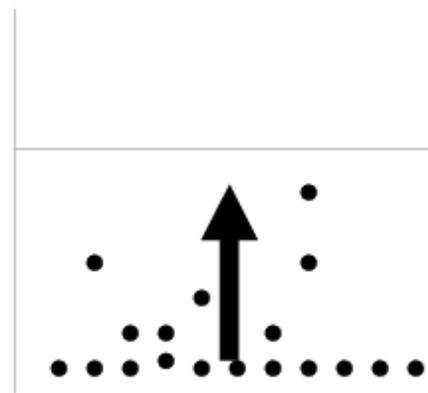
obtenida originalmente por Einstein.

Difusión

Dada la importancia de esta relación (semiconductores, transporte, etc.), notamos q puede llegarse a ella a partir de otros sencillos conceptos
Sea conjunto partículas, masa m , en equilibrio respecto de un proceso de sedimentación, de modo q su n° a altura z , dado por distribución canónica de Boltzmann:

$$n(z) = n(0) \exp(-mgz / k_B T)$$

En esta situación habría un balance entre la gravedad, q favorece la precipitación, y la difusión, q favorece la distribución homogénea.



difusión

Difusión

La difusión regida por

$$J_n = -D (\partial n / \partial z) = -D (mg/k_B T) n(z)$$

(q describe flujo desde las zonas de concentración alta; de abajo hacia arriba, en este caso).

La fuerza gravitatoria implica una velocidad de arrastre

$$\langle V \rangle = \langle F \rangle \mu = mg\mu$$

y un flujo en sentido contrario:

$$J_n = n(z) \langle V \rangle = mg\mu n(z)$$

Exigiendo la igualdad, se recobra la expresión de Einstein, $D = k_B T \mu$

Difusión

Caso del camino aleatorio

Esto es, una partícula que realiza n saltos por u. de tiempo (en $d = 1$, por sencillez), cada uno de longitud h .

Es un ejemplo de proceso de Marcoff. Ya lo estudiamos y llegaremos al resultado:

$$\langle X \rangle = 0, \quad \langle X^2 \rangle = h^2 n t.$$

Esto, acorde con $\langle X^2 \rangle = 2Dt$ obtenido arriba para la partícula browniana, permite escribir:² $D = h^2 n / 2$.

Para un sólido tridimensional, la probabilidad de q el salto ocurra en la dirección x es $n' = n/3$, y se tiene $D = h^2 n / 6$; detalles en muchos textos sobre sólidos y líquidos.

Sobre la solución de la ec de Langevin

Difusión

$$P^\circ(t) = -\gamma P(t) + R(t)$$

Para completar lo visto, y discutir mejor las hipótesis contenidas, calculamos la velocidad cuadrática media. Suponiendo q se trata de una ec diferencial ordinaria:

$$P = P_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t d\tau e^{\gamma \tau} R(\tau)$$

de donde

$$P^2 = P_0^2 e^{-2\gamma t} + 2P_0 e^{-2\gamma t} \int_0^t d\tau e^{\gamma \tau} R(\tau) + e^{-2\gamma t} \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 e^{\gamma(\tau_1 + \tau_2)} R(\tau_1) R(\tau_2)$$

y promediando (recordamos $\langle R \rangle = 0$):

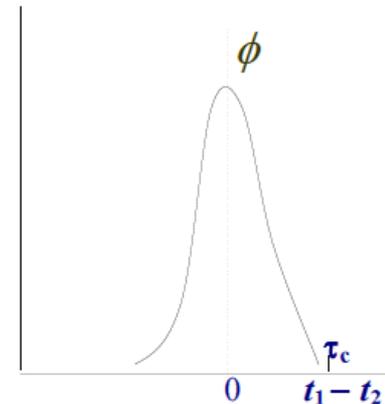
$$\langle P^2 \rangle = P_0^2 e^{-2\gamma t} + e^{-2\gamma t} \underbrace{\int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 e^{\gamma(\tau_1 + \tau_2)} \langle R(\tau_1) R(\tau_2) \rangle}_{J(t)}$$

Haciendo cambio de variables $\tau_1 + \tau_2 = \xi$, $\tau_1 - \tau_2 = \theta$, y definiendo:

$$\phi(t_1 - t_2) = \langle R(t_1) R(t_2) \rangle,$$

$$\alpha(T) = \int_{-T}^T d\theta \phi(\theta)$$

Se tiene sucesivamente:



Difusión

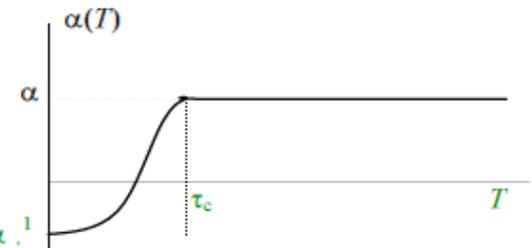
$$\begin{aligned}
 J(t) &\equiv \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 e^{\gamma(\tau_1 + \tau_2)} \langle R(\tau_1) R(\tau_2) \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^t d\xi e^{\gamma\xi} \alpha(\xi) + \frac{1}{2} \int_t^{2t} d\xi e^{\gamma\xi} \alpha(2t - \xi) \\
 &\approx \frac{1}{2} \alpha \int_0^{2t} d\xi e^{\gamma\xi} = \alpha \frac{e^{2\gamma t} - 1}{2\gamma}, \quad t \gg \tau_c
 \end{aligned}$$

> La primera igualdad se sigue de un cálculo elemental.

> Para la segunda, notamos q ϕ tiene un máximo pronunciado en $\theta = 0$ y decae rápidamente, anulándose prácticamente si $\theta > \tau_c$, luego la integral se hace cte.

Para $T \geq \tau_c$:

En consecuencia, para tiempos mayores que la duración de una colisión, pueden reemplazarse $\alpha(\xi)$ y $\alpha(2t - \xi)$ en esos largos intervalos por el valor constante α .



De hecho, esta aproxim. sólo sobrevalora $J(t)$ en pequeño dominio (de anchura τ_c) en límites de integración: alrededor de $\xi = 0$ en la 1ª integral y de $\xi = 2t$ en la 2ª.

En definitiva:

$$\langle P^2 \rangle = P_0^2 e^{-2\gamma t} + \frac{\alpha}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t})$$

- Para $t \ll 1/2\gamma$, es $2\gamma t \ll 1$, luego la exp. $\cong 1$ y el último tno. es despreciable: fluctuaciones fuertemente condicionadas por el valor inicial
- Al transcurrir t , la partícula va gradualmente olvidando P_0 y,
- para t largo, $2\gamma t \gg 1$, exp. $\rightarrow 0$, de modo q la velocidad cuadrática media tiende a la proporcionalidad con $\alpha/2\gamma$ al ir olvidando el estado inicial y quedar condicionada por el mecanismo de las colisiones.

Difusión

Esta teoría tradicional no es capaz de proporcionar una expresión para α . Sólo se consigue (en este contexto semi-fenomenológico) haciendo una hipótesis adicional, ej. q la partícula test llegará a un estado de equilibrio con el baño en el q será aplicable el teorema de equipartición de la energía, esto es

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle P^2 \rangle \equiv \frac{\alpha}{2\gamma} = Mk_B T$$

que permite escribir

$$\langle P^2 \rangle = Mk_B T + [P_0^2 - Mk_B T] e^{-2\gamma t}$$

y se siguen los momentos de orden superior mediante procedimiento similar (usando propiedades de las distrib gaussianas como las señaladas antes).

En definitiva, la teoría fenomenológica nos enseña

- cómo la partícula test tiende a olvidar su estado inicial al cabo de poco tiempo (típicamente, del orden de 10^{-6} s);
- luego tiende a presentar comportamiento *marcoviano* (sin memoria);
- la causa de este comportamiento, y de la tendencia al equilibrio global, son las colisiones con las moléculas del fluido.

Pero el equilibrio se ha “metido” de modo arbitrario. Una teoría microscópica tendrá q demostrar estos hechos, y proporcionar expresiones para α y γ .

Es también notable q las predicciones anteriores, q confirman los experimentos, sólo han podido obtenerse en la aproximación $t \gg \tau_c$ (para cada valor de t). De alguna forma, equivale a q ecs resultantes se refieren a escala temporal con tiempos medidos en unidades τ_c . Es como si la descripción (correcta experimentalmente) perdiese parte del detalle original (microscópico) para pasar a ser “semi-fina”. La teoría microscópica resalta este hecho, relacionado con irreversibilidad de esta descripción.

Difusión

Ecuación de Langevin generalizada (o de Mori)

Sea fluido $N+1$ partículas caracterizado por ope Liouville L . Posición y momento de cada una cambia con t , consecuencia interacciones con las demás, de acuerdo con ecs usuales:

$$\mathbf{r}_t^{(j)} = e^{itL} \mathbf{r}_0^{(j)}, \quad \mathbf{p}_t^{(j)} = e^{itL} \mathbf{p}_0^{(j)} \quad (j = 1, 2, \dots, N+1)$$

Si diferenciamos respecto de t para, por ej., $j = N+1$, y escribimos

$$\mathbf{r}_t^{(N+1)} \equiv R(\alpha_t) \equiv R(t), \quad \mathbf{p}_t^{(N+1)} \equiv P(t)$$

se tiene para la 2a, por ej:²

$$dP(t) / dt = iLP(t)$$

² Notas:

- $P(t)$ es función dinámica sin dependencia explícita en t . Depende de α , $0 \in \Gamma$, punto definido por conjunto de coordenadas y momentos generalizados de todo el sistema, esto es,
$$\alpha \equiv \{ \mathbf{r}^{(j)}, \mathbf{p}^{(j)}, j = 1, 2, \dots, N+1 \} \equiv \{ \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, R, P \}$$
- R y P representan coordenada y momento de partícula diferenciada a la que queremos que juegue papel de browniana.
- En consecuencia, la ec para P arriba no es otra cosa que la de Newton, pero escrita en forma apropiada para nuestro estudio.

Difusión

Usamos el método de Zwanzig, esto es, separamos la fuerza en dos partes. Con este objeto, introducimos el ope:

$$\Pi \dots = (Mk_B T)^{-1} P \cdot \langle P \dots \rangle$$

donde M = masa partícula test, k_B = cte de Boltzmann, T = temperatura del sistema q suponemos en equilibrio, $P \equiv P(0) \equiv P(\alpha_0)$, $\langle AB \rangle$ = función correlación en equil. de dos func. dinámicas arbitrarias: $\langle AB \rangle = \int d\alpha f^{eq} AB$, esto es, un promedio con la función de distribución del sist en equil: $f^{eq} = e^{-\beta H} / \int d\alpha e^{-\beta H}$, $\beta = 1/k_B T$ (H es el hamiltoniano de $N+1$ partíc.)

Difusión

En particular, se tiene fácilmente por integración:³ $\langle PP \rangle = Mk_B T$ de donde se sigue idempotencia:

$$\begin{aligned}\Pi^2 \dots &= \Pi [(Mk_B T)^{-1} P \cdot \langle P \dots \rangle] \\ &= (Mk_B T)^{-1} P \cdot \langle P (Mk_B T)^{-1} P \cdot \langle P \dots \rangle \rangle \\ &= (Mk_B T)^{-1} (Mk_B T)^{-1} P \cdot \langle PP \rangle \cdot \langle P \dots \rangle = \Pi\end{aligned}$$

El ope Π permite entonces descomponer el momento: $P(t) = P_R(t) + P_I(t)$ donde

$$P_R(t) = \Pi P(t), \quad P_I(t) = (1 - \Pi) P(t)$$

Para el estado inicial :

$$\begin{aligned}P_R &= \Pi P = (Mk_B T)^{-1} P \cdot \langle PP \rangle = P \\ P_I &= (1 - \Pi) P = P - P_R = 0\end{aligned}$$

Si definimos la función (q no depende de las variables α): $\Phi(t) \equiv (Mk_B T)^{-1} \langle PP(t) \rangle$ se tiene $P_R(t) = P \cdot \Phi(t)$

Difusión

³ En efecto, sea $H = H_N + P^2/2M + V(R, r^N)$. Tenemos

$$\int d\alpha e^{-\beta H} = \int dR e^{-\beta V} \int dP e^{-\beta P^2/2M} \iint dr^N dp^N e^{-\beta H_N}$$

luego

$$\begin{aligned} \langle PP \rangle &= \frac{\int d\alpha P^2 e^{-\beta H}}{\int d\alpha e^{-\beta H}} = \frac{\int dP P^2 e^{-\beta P^2/2M}}{\int dP e^{-\beta P^2/2M}} \\ &= \frac{\sqrt{\pi} / 2 (1/2Mk_B T)^{3/2}}{\sqrt{\pi} / (1/2Mk_B T)^{1/2}} = \frac{1}{2(1/2Mk_B T)} = Mk_B T \end{aligned}$$

donde hemos usado

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-a^2 x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{a}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-a^2 x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^3},$$

Ahora procedemos con la deducción.

Difusión

1) Aplicamos Π a la ec de Newton $dP(t)/dt = iLP(t)$, y consideramos la separación de $P(t)$:

$$dP_R(t)/dt = \Pi iLP_R(t) + \Pi iLP_I(t)$$

Transformamos el 1^{er} término:

$$dP_R(t)/dt = d[P \cdot \Phi(t)]/dt = P \cdot d\Phi(t)/dt + P^\circ \cdot \Phi(t)$$

Transformamos el 2^o término:

$$\text{Notamos:}^4 \quad iLP_R(t) = iL[P \cdot \Phi(t)] = P^\circ \cdot \Phi(t)$$

$$\text{Se tiene así: } \Pi iLP_R(t) = \Pi[P^\circ \cdot \Phi(t)] = (Mk_B T)^{-1} P \cdot \langle PP^\circ \rangle \Phi(t)$$

Sustituyendo y multiplicando por P :

$$\begin{aligned} P P \cdot d\Phi(t)/dt + P P^\circ \cdot \Phi(t) &= \\ &= (Mk_B T)^{-1} P P \cdot \langle PP^\circ \rangle \Phi(t) + (Mk_B T)^{-1} P P \cdot \langle P iLP_I(t) \rangle \end{aligned}$$

Tomando promedios se cancelan los tnos. 2^o y 3^o, teniéndose:

$$d\Phi(t)/dt = (Mk_B T)^{-1} \langle P iLP_I(t) \rangle_{N+1}$$

Difusión

2) Aplicamos $1-\Pi$ a la ec de Newton $dP(t)/dt = iLP(t)$, y consideramos la separación de $P(t)$:

$$dP_I(t)/dt = (1-\Pi) iLP_R(t) + i(1-\Pi) LP_I(t)$$

Transformamos el 2º término:

$$(1-\Pi) iLP_R(t) \stackrel{5}{=} (1-\Pi) iL \Pi P_R(t)$$

⁴ Puesto q $\Phi(t)$ es independiente de las variables α (están promediadas) y L deriva respecto de éstas.

⁵ por idempotencia, $P_R = \Pi P_R$

$$\begin{aligned} &= (1-\Pi) iL (Mk_B T)^{-1} P \cdot \langle PP_R(t) \rangle \\ &\stackrel{6}{=} (1-\Pi) (Mk_B T)^{-1} P^\circ \cdot \langle PP_R(t) \rangle \\ &\stackrel{7}{=} (1-\Pi) (Mk_B T)^{-1} P^\circ \cdot \langle PP \rangle \cdot \Phi(t) \\ &= (1-\Pi) P^\circ \cdot \Phi(t) \\ &= P^\circ \cdot \Phi(t) - (Mk_B T)^{-1} P \cdot \langle P P^\circ \rangle \cdot \Phi(t) \end{aligned}$$

Difusión

Sustituimos arriba y transformamos Laplace:⁸

$$z P_I(z) = P^o \cdot \Phi(z) - (Mk_B T)^{-1} P \cdot \langle P P^o \rangle \cdot \Phi(z) + i(1-\Pi) L P_I(z)$$

de donde, despejando:

$$\hat{P}_I(z) = \frac{1}{z - i(1-\Pi)L} \left[\dot{P} - \frac{1}{Mk_B T} P \bullet \langle P \dot{P} \rangle \right] \bullet \hat{\Phi}(z)$$

Por otra parte, usando esto en $P(t) = P_R(t) + P_I(t) = P \cdot \Phi(t) + P_I(t)$ después de transformarla:

$$\hat{P}(z) = \left[P + \frac{1}{z - i(1-\Pi)L} \left(\dot{P} - \frac{1}{Mk_B T} P \bullet \langle P \dot{P} \rangle \right) \right] \bullet \hat{\Phi}(z)$$

Definimos:⁹

⁶ pues el promedio ya es independiente de las variables α q deriva L

⁷ pues $P_R(t) = P \cdot \Phi(t)$

⁸

$$\hat{A}(z) = \int_{\text{entre } 0 \text{ e } \infty} dt e^{-zt} A(t); \quad A(t) = (2\pi i)^{-1} \int_{\text{entre } c-i\infty \text{ y } c+i\infty} dz e^{zt} \hat{A}(z)$$

donde c se toma a la derecha de las singularidades de $\hat{A}(z)$. Así:

$$dA(t)/dt \rightarrow z \hat{A}(z) - A(0); \quad \int_{\text{entre } 0 \text{ y } t} dt' A(t') E(t-t') \rightarrow \hat{A}(z) \hat{E}(z)$$

Nota: Olvido la tilde y, para identificarlas, quito la itálica en las transformadas.

Difusión

$$\hat{A}(z) \equiv \frac{1}{z - i(1 - \Pi)L} \left[\dot{P} - \frac{1}{Mk_B T} P \bullet \langle P \dot{P} \rangle \right]$$

y $\Phi(z) \equiv [z + \gamma(z)]^{-1}$ que transforman la ec en:

$$z P(z) - P = -P(z) \cdot \gamma(z) + A(z)$$

cuya transformada inversa es

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\int_0^t dt' P(t') \bullet \gamma(t - t') + A(t)$$

que llamaremos **ec. de Mori o de Langevin generalizada**.¹⁰

⁹ Nótese que, en el caso de movimiento en tres dimensiones, $A(z)$ tiene carácter vectorial, mientras que $\gamma(z)$ es un tensor como $\Phi(t)$.

¹⁰ Se ha obtenido sin hacer hipótesis, luego es reversible, equivalente a la de Newton de partida, y válida para cualquiera de las $N + 1$ partículas; en particular, no refleja todavía las características del MB, y la fuerza $A(t)$ no necesariamente tiene las propiedades que discutimos; veremos cómo su evolución es $dA(t)/dt = i(1 - \Pi)L A(t)$, luego no se trata de una variable dinámica normal como son $P(t)$ o la fuerza $F(t)$; es una “fuerza media”.

Difusión

Relación entre γ y A

Veamos cómo, en efecto, existe una relación formal. Transformamos

$$d\Phi(t)/dt = (Mk_B T)^{-1} \langle P iLP_I(t) \rangle$$

notando $\Phi(0) = 1$: $z \Phi(z) - 1 = (Mk_B T)^{-1} \langle P iLP_I(z) \rangle$ y se sigue:

$$\begin{aligned} \gamma(z) &\equiv 1 / \Phi(z) - z = -[z \Phi(z) - 1] \cdot \Phi(z)^{-1} \\ &= -(Mk_B T)^{-1} \langle P iL P_I(z) \rangle \cdot \Phi(z)^{-1} \\ &\stackrel{11}{=} -(Mk_B T)^{-1} \langle P^\circ P_I(z) \rangle \cdot \Phi(z)^{-1} \\ &\stackrel{12}{=} \frac{1}{Mk_B T} \left\langle \dot{P} \frac{1}{z - i(1 - \Pi)L} \left(\dot{P} - \frac{1}{Mk_B T} P \bullet \langle P \dot{P} \rangle \right) \right\rangle \\ &\stackrel{13}{=} (Mk_B T)^{-1} \langle P^\circ \hat{A}(z) \rangle \end{aligned}$$

Ahora bien, invirtiendo expresión $\hat{A}(z)$ en la transparencia anterior:

Difusión

$$A(t) = e^{it(1-\Pi)L} \left(\dot{P} - \frac{1}{Mk_B T} P \bullet \langle P \dot{P} \rangle \right)$$

de modo que:

$$A \equiv A(0) = \dot{P} - \frac{1}{Mk_B T} P \bullet \langle P \dot{P} \rangle$$

y se tiene:¹⁴

¹¹ integración por partes; puede hacerse transformando antes $\hat{A}(z)$.

¹² usando expresión de $P_I(z)$ en transparencia anterior

¹³ usando la definición de $\hat{A}(z)$ en la transparencia anterior

¹⁴ En efecto, se tiene de las expresiones de $P_I(z)$ y $\hat{A}(z)$ en la transparencia 22 que $P_I(z) = \hat{A}(z) \cdot \Phi(z)$, luego $\hat{A}(z) = P_I(z) \cdot \Phi(z)^{-1}$. Así, usando la expresión de A escrita arriba:

$$\begin{aligned} \langle A \hat{A}(z) \rangle &= \langle P^\circ \hat{A}(z) \rangle - (Mk_B T)^{-1} \langle P \hat{A}(z) \rangle \cdot \langle P P^\circ \rangle \\ &= \langle P^\circ \hat{A}(z) \rangle - (Mk_B T)^{-1} \langle P P_I(z) \cdot \Phi(z)^{-1} \rangle \cdot \langle P P^\circ \rangle \\ &= \langle P^\circ \hat{A}(z) \rangle - (Mk_B T)^{-1} \langle P P_I(z) \rangle \cdot \langle P P^\circ \rangle \cdot \Phi(z)^{-1} \end{aligned}$$

Pero
$$\begin{aligned} P P_I(z) &= P (1-\Pi) P(z) = P P(z) - \Pi P(z) \\ &= P P(z) - (Mk_B T)^{-1} P \cdot \langle P P(z) \rangle \end{aligned}$$

y, al tomar promedios, se anula, de modo que se sigue lo indicado.

Difusión

$$\langle P^0 \hat{A}(z) \rangle = \langle A \hat{A}(z) \rangle$$

luego $\gamma(z) = (Mk_B T)^{-1} \langle A \hat{A}(z) \rangle$ e, invirtiendo:

$$\gamma'(t) \equiv M\gamma(t) = \frac{1}{k_B T} \langle A A(t) \rangle_{N+1}$$

Nota: la proyección dividió la fuerza sobre la partícula “distinguida” en dos partes, $A(t)$ y $-\gamma(t) \cdot V(t)$, que tienen la misma causa (impactos con las otras), luego han de estar relacionadas, que es lo que se expresa aquí.

Difusión

Límite browniano

Para obtener Langevin a partir de Mori, necesario introducir carácter macroscópico de la partícula browniana, para lo que hacemos que aparezca explícitamente $\lambda^2 \equiv m/M$ (m = masa partícula baño) e introducimos la condición $\lambda^2 \ll 1$.

Partimos de Mori,

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\int_0^t dt' P(t') \bullet \gamma(t-t') + A(t)$$

que multiplicamos y dividimos por m , y usamos $V = P/M$, $\gamma' = M\gamma$:

$$\frac{m}{\lambda^2} \frac{dV(t)}{dt} = -\int_0^t dt' V(t') \bullet \gamma'(t-t') + A(t)$$

Intervalo de tiempo necesario para obtener determinada variación en la velocidad de la partícula pesada,¹⁵ proporcional a M , luego lógico considerar nueva escala temporal $s = \lambda^2 t$ si queremos observar el carácter típico del movimiento browniano.

Difusión

En la nueva escala,¹⁶

$$m \frac{d\tilde{V}(s)}{ds} = - \int_0^{s/\lambda^2} d\tau \tilde{V}(s - \lambda^2 \tau) \bullet \gamma'(\tau) + \tilde{A}(s)$$

Esta ec sólo difiere de la de Mori en notación: es exacta y reversible

¹⁵ una vez fijada la fuerza media ejercida sobre ella por las partículas del baño y, por tanto, una vez fijado el tamaño de la partícula

¹⁶ hago $t - t' \equiv \tau$ y $f(s) \equiv f(s/\lambda^2) = f(t)$ (escribo f en lugar de f con \sim)

Introducimos el **límite browniano**,

Difusión

$$\lambda^2 \rightarrow 0, \quad t \rightarrow \infty, \quad s = \lambda^2 t \text{ finito}$$

que transforma esa ecuación¹⁷ en

$$\begin{aligned} m \frac{d\tilde{V}(s)}{ds} &= -\int_0^{\infty} d\tau \tilde{V}(s) \cdot \gamma'(\tau) + \tilde{A}(s) \\ &= -\left(\int_0^{\infty} d\tau \gamma'(\tau) \right) \cdot \tilde{V}(s) + \tilde{A}(s) \end{aligned}$$

¹⁷ salvo en un entorno cerca del origen; de hecho, esta restricción ha de verse que desaparece en la práctica debido al carácter exponencial decreciente del integrando, que lo hace despreciable cerca del origen

Vemos que, como en la de Langevin, el coeficiente aquí (la integral) no tiene dependencia del temporal: Adoptando la escala temporal primitiva:

$$M \frac{dV(t)}{dt} = -\tilde{\gamma}' \cdot V(t) + A(t)$$

con el coeficiente dado (explícitamente) por

$$\tilde{\gamma}' = \int_0^{\infty} d\tau \gamma'(\tau)$$

Tiene la forma de la ecuación de Langevin!

Difusión

Pero no puede asegurarse de que sea la de Langevin hasta comprobar que $A(t)$ tiene las propiedades antes enunciadas (que expresan el carácter aleatorio del proceso)

Tenemos:

$$\begin{aligned}\tilde{\gamma}' &= \int_0^{\infty} d\tau \gamma'(\tau) = \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} d\tau \langle AA(\tau) \rangle_{N+1} \\ &= \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\gamma}'(z) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} d\tau e^{-z\tau} \langle AA(\tau) \rangle_{N+1}\end{aligned}$$

Haciendo uso del hecho de q la función de correlación en par en τ :

$$\tilde{\gamma}' = \frac{1}{2k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \langle AA(\tau) \rangle_{N+1}$$

que expresa el **teorema disipación-fluctuación** (enunciado por Callen y Welton, importancia resaltada por Kubo; véase su libro p. 416, por ejemplo)

En este caso, el teorema proporciona relación entre el **coeficiente de fricción**, relacionado con el de **viscosidad** por ley de Stokes, que son propiedades macroscópicas características del comportamiento irreversible, con propiedades estadísticas de magnitud microscópica, el valor $A(t)$ de la **fuerza aleatoria** en t , características del equilibrio.

Difusión

Por último, notemos que las expresiones anteriores son consistentes con una correlación de la forma:

$$\langle AA(\tau) \rangle_{N+1} = 2k_B T \tilde{\gamma}' \delta(\tau)$$

que tiene las propiedades deseadas.¹ En efecto, si tuviésemos

$$\gamma' = \frac{1}{2k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-z\tau} \langle AA(z) \rangle$$

con γ' independiente de z , se tendría invirtiendo:

$$\langle AA(z) \rangle = 2k_B T \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{z\tau} \gamma' = 2k_B T \gamma' \delta(\tau)$$

¹ En todo caso, ha de ser

$$\langle AA(\tau) \rangle_{N+1} = 2k_B T \tilde{\gamma}' \phi(\tau)$$

con $\phi(\tau)$ una función muy picuda, concentrada en $\tau = 0$.

Ejercicios, referencias interesantes y comentarios

en la web de la asignatura: 

Importancia mundo mesoscópico (entre átomos y bolas de billar) para comprender la naturaleza, resaltado por Mark Haw en *Middle World: The Restless Hert of Matter and Life*, Palgrave Macmillan 2006 (physicsweb.org)

Historia mov. browniano y descripción teorías relevantes: el libro *Dynamical theories of brownian motion* de E. Nelson en www.math.princeton.edu

Simulaciones interactivas difusión: galileo.phys.virginia.edu y polymer.bu.edu; cuidadoso experimento movimiento browniano al microscopio: nanotubes.epfl.ch. Véase también: www.rmcaain.com.

- * Repetición experimento de Perrin, en “Einstein, Perrin, and the reality of atoms: 1905 revisited”, por Ronald Newburgh, Joseph Peidle y Wolfgang Rueckner, en *American Journal of Physics* **74**, 478 (2006).

Difusión “anormal”

¿Son las variables aleatorias X siempre normales?

Teorema límite central garantiza: en condiciones adecuadas, la parte central de histograma tiende a coincidir con Gauss, pero en la práctica, las colas del histograma pueden no hacerlo; varios motivos:

- * las frecuencia (alturas barras) son allí pequeñas: fluctuación típica es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del n° de casos.

Ee, colas pueden requerir muestras inmensas para converger; lógico esperar mejores ajustes gaussianos junto máximo que en extremos en muestra finita

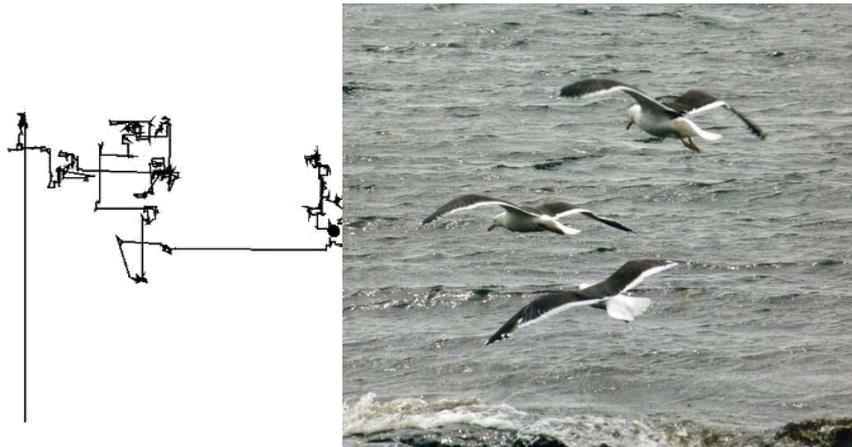
- * no se cumplen las condiciones: Indicios de que naturaleza adapta correlaciones para conseguir mejor su propósito en cada fenómeno se observan muchas distribuciones no “normales”, naturaleza más compleja pensábamos: colas que se extienden y pueden dominar la distribución

interesan "anomalías" que denuncian correlación esencial, ej., en camino aleatorio saltos no tan independientes, no tan regulares o ℓ no tan cte.

Difusión “anormal”

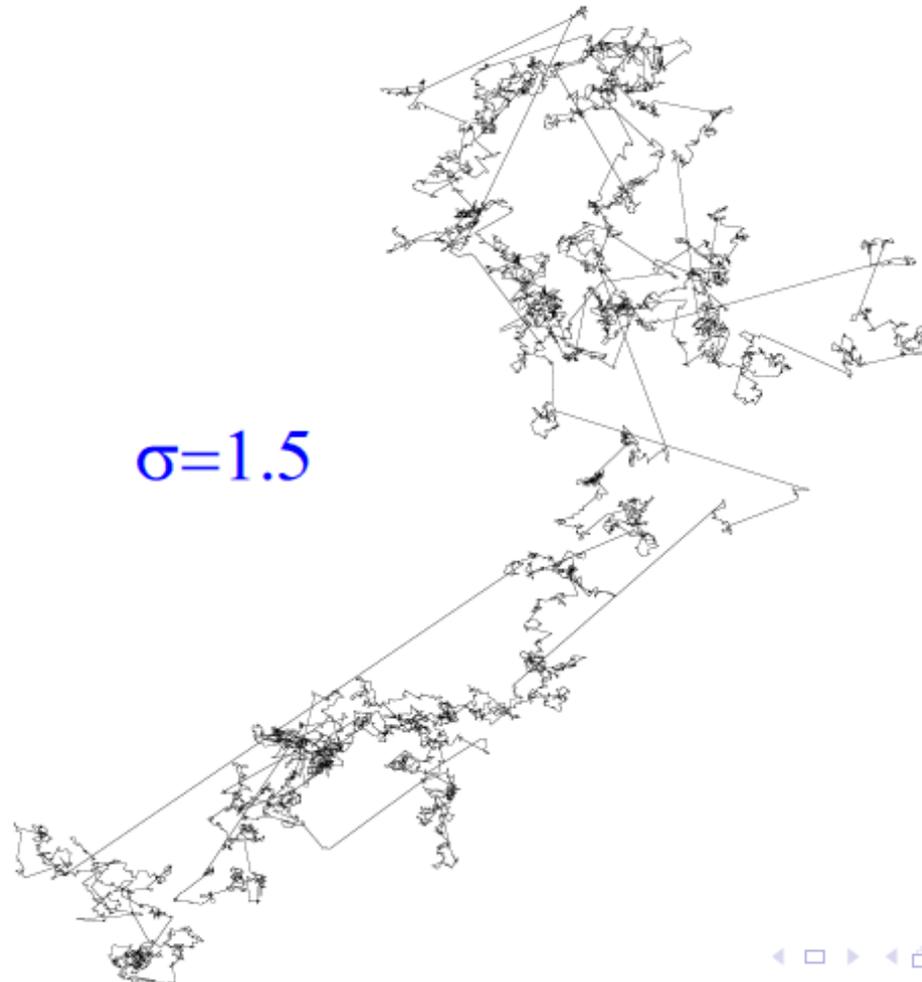
difusión natural, pocas veces puramente gaussiana; se detecta

- * sub-difusión: $E[X^2]$ crece menos de lo normal, que es $\sim t$
ej., debido a \exists tiempos de espera entre trayectos; observado en transporte de proteínas a través membranas, que determina transmisión señales en las células vivas, y en la dispersión de contaminantes en aguas poco movidas
- * super-difusión: $E[X^2]$ crece más que lineal con t
observado en movimiento de animales (chacales, albatros y bacterias) y en dispersión de plancton y contaminantes en presencia de flujos
es estrategia eficiente de búsqueda (ej., gaviotas) para explorar nuevas áreas (en lugar de visitar mismos lugares, en difusión normal)



Difusión mediante saltos de Lévy (izquierda) y movimiento browniano (derecha) en un plano a partir del punto indicado.

Lévy Flights are random moves over distances r
distributed as $P(r) \sim r^{-d-\sigma}$



Ordinary Diffusion:

$$\frac{d}{dt}\rho(x, t) = D\nabla^2\rho(x, t)$$

$$\nabla^2 e^{ikx} = -k^2 e^{ikx}$$

$$\Rightarrow \rho(x, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Anomalous Diffusion by Lévy flights:

$$\frac{d}{dt}\rho(x, t) = D\nabla^\sigma\rho(x, t)$$

$$\nabla^\sigma e^{ikx} = -|k|^\sigma e^{ikx}$$

$$\Rightarrow \rho(x, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d k \exp(ikx - D|k|^\sigma t)$$

Ejercicios, referencias interesantes y comentarios

en la web de la asignatura: 

Difusión anómala:

- * chaos.utexas.edu (con algunos experimentos numéricos)
- * “Anomalous difusión spreads its wings” de Joseph Klafter e Igor M. Sokolov, *Physics World*, página 29, Agosto 2005
- * “The random walks guide to anomalous difusión”, de Ralf Metzler y Joseph Klafter, en *Physics Reports* **339**, 1 (2000)
- * “Diffusion on a solid surface” de José M. Sancho y otros, *Physical Review Letters* **92**, 250601 (2004)
- * “Optimal search strategies for hidden targets” de Olivier Bénichou y otros, *Physical Review Letters* **94**, 198101 (2005)
- * “The scaling laws of human travel”, Dirk Brockmann *et al.*, *Nature* **439**, 462 (2006).

La difusión anómala en aves se descubrió en

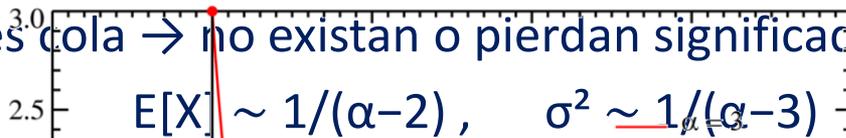
- * “Lévy flight search patterns of wandering albatrosses”, por G.M. Viswanathan y otros en *Nature* **381**, 413 (1996)
- * una propiedad semejante en chacales: “Scale-free dynamics in the movement patterns of jackals”, por R.P.D. Atkinson y otros en *Oikos* **98**, 134 (2002)

Distribuciones potenciales

“Anomalías” de $E[X^2]$ en difusión revelan saltos no siguen distribución normal.

Se observan (Pareto 1848-1923, Lévy 1886-1971) distribuciones dominadas por su cola, que se anula $\sim 1/x^\alpha$ con $\alpha \in [1,3]$, generalmente $\alpha \approx 2$

Sorprendente pues cola \rightarrow no existan o pierdan significado *media y variancia*:



$E[X] \sim 1/(\alpha-2)$, $\sigma^2 \sim 1/(\alpha-3)$
(∞ y negativas para los α que interesan; **leyes potenciales siempre se habían supuesto faltas de significado físico como probabilidades!**)

Economista Pareto: riqueza humanos, distribución $\sim 1/x^\beta$, derivando, $p(x) \sim 1/x^\alpha$, $\alpha = \beta+1$. Lingüista Zipf (1902-1950) lo mismo para frecuencia palabras

Hoy: tamaño terremotos, erupciones solares y guerras, frecuencia especies biológicas, nombres de persona en algunas culturas, ventas de libros y discos, nº visitas a páginas web,... y hasta paradigmas de caos como los intervalos entre el goteo de un grifo mal cerrado y los latidos corazón de una persona sana (que se hacen gaussianos en un fallo cardíaco)

Distribuciones potenciales

¿Por qué interesa conocer bien los fenómenos de difusión?

Parece q hacemos viajes cualquier $\ell \in$ [unos pocos,miles] kms en t cortos.

Datos del movimiento de billetes de banco:

- * probabilidad recorrer distancia ℓ en 1-4 días:

$$p(\ell) \sim 1/\ell^\alpha, \quad \alpha = 1.6 \text{ (super-difusión)}$$

- * t espera en cada destino, aleatorio con distribución potencial exponente α' (lo que suponen tendencia a sub-difusión)

Competición entre saltos y esperas \rightarrow probabilidad viajar distancia ℓ en t es

$$P(\ell, t) = t^{-\delta} f(\ell/t^\delta), \quad \delta = \alpha'/\alpha \quad (f \text{ es función de escala})$$

Importancia:

- * propiedad sencilla pero esencial de un fenómeno complejo
- * si f universal, podremos trasladar conocimientos entre campos
- * Implica humanos viajes de Lévy con esperas entre límites muy amplios, lo que relevante, ej., para determinar propagación de enfermedades

Ejercicios, referencias interesantes y comentarios

en la web de la asignatura: 

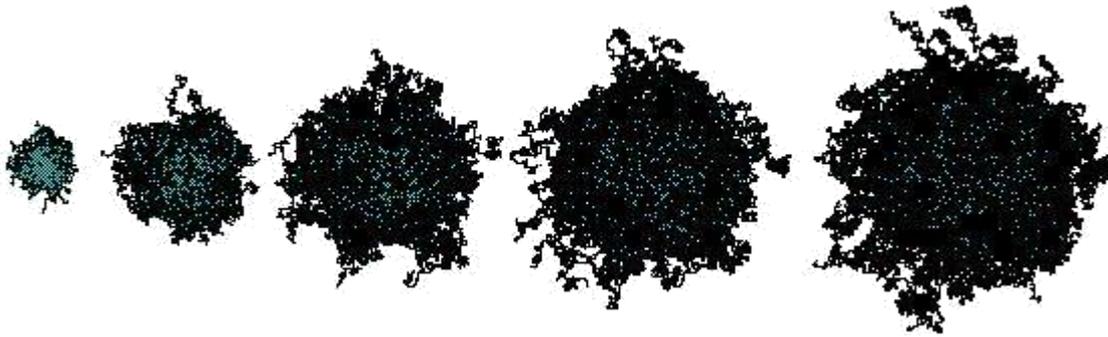
- * Discusión cuidadosa de leyes potenciales y sus propiedades:

“A brief history of generative models for power law and lognormal distributions”, por Michael Mitzenmacher, publicado en *Internet Mathematics* **1**, 226 (2003), y

“Power laws, Pareto distributions and Zipf’s law”, por Mark E. J. Newman, publicado en *Contemporary Physics* **46**, 323 (2005).

Procesos de crecimiento

Ocurre por doquier en la naturaleza ¿cómo?

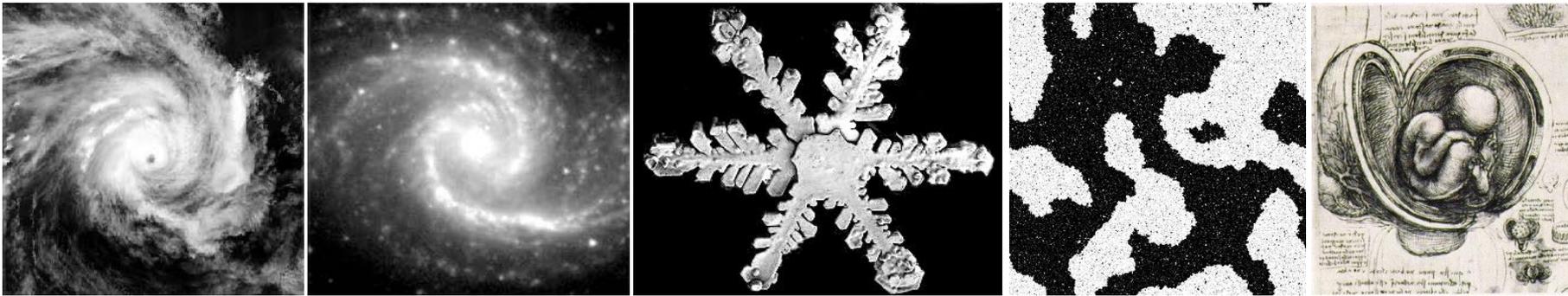


Crecimiento del destrozo (en negro) causado por 300 "termitas" (puntos grises) difundándose al azar desde el centro

<http://polymer.bu.edu/java/java/anthill/anthillapplet.html>

Procesos de crecimiento

Ocurre por doquier en la naturaleza ¿cómo?

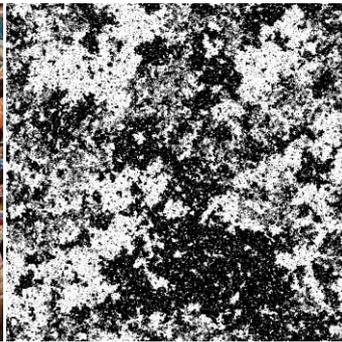


Nos preguntamos si espirales en galaxias y huracanes, formas de los corales y relámpagos, contornos de colonias de bacterias, crecimiento de cristales por deposición, copos de nieve, reacciones químicas, procesos biológicos, la vida,... pueden de algún modo asociarse con el movimiento de átomos y moléculas.

Aparte de convección ¿es la difusión esencial para el crecimiento natural?

Procesos de crecimiento

Ocurre por doquier en la naturaleza ¿cómo?



Nos preguntamos si espirales en galaxias y huracanes, formas de los corales y relámpagos, contornos de colonias de bacterias, crecimiento de cristales por deposición, copos de nieve, reacciones químicas, procesos biológicos, la vida,... pueden de algún modo asociarse con el movimiento de átomos y moléculas.

Aparte de convección ¿es la difusión esencial para el crecimiento natural?

Procesos de crecimiento

Ocurre por doquier en la naturaleza ¿cómo?

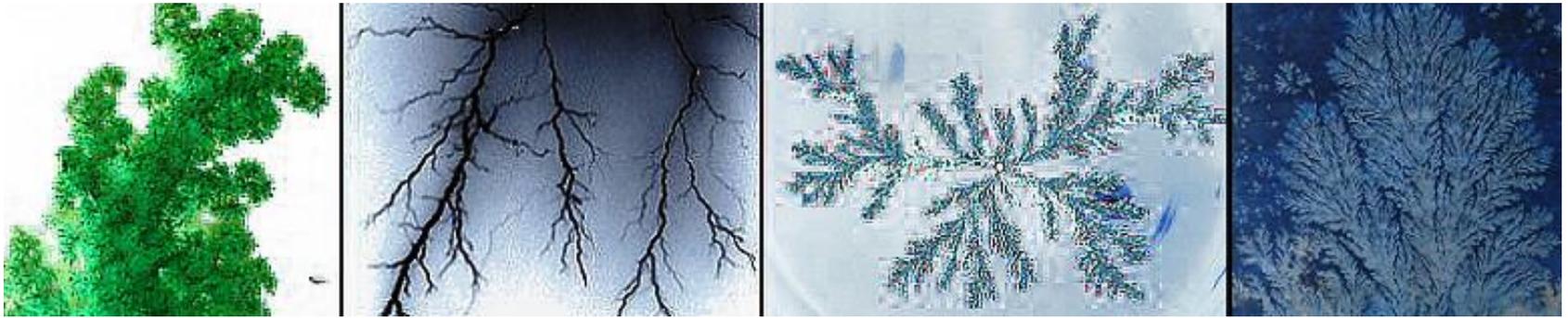


Nos preguntamos si espirales en galaxias y huracanes, formas de los corales y relámpagos, contornos de colonias de bacterias, crecimiento de cristales por deposición, copos de nieve, reacciones químicas, procesos biológicos, la vida,... pueden de algún modo asociarse con el movimiento de átomos y moléculas.

Aparte de convección ¿es la difusión esencial para el crecimiento natural?

Procesos de crecimiento

Ocurre por doquier en la naturaleza ¿cómo?



Nos preguntamos si espirales en galaxias y huracanes, formas de los corales y relámpagos, contornos de colonias de bacterias, crecimiento de cristales por deposición, copos de nieve, reacciones químicas, procesos biológicos, la vida,... pueden de algún modo asociarse con el movimiento de átomos y moléculas.

Aparte de convección ¿es la difusión esencial para el crecimiento natural?

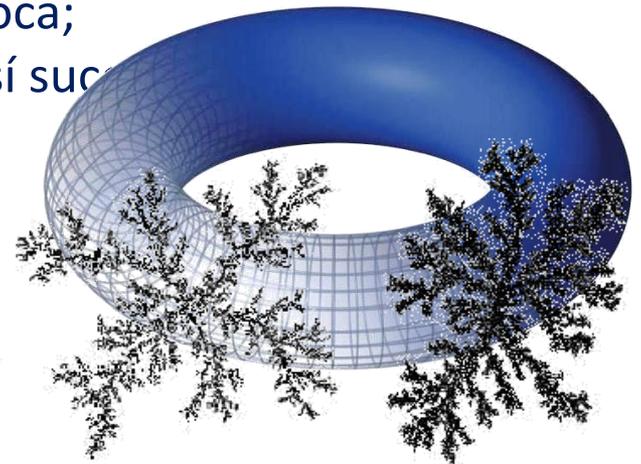
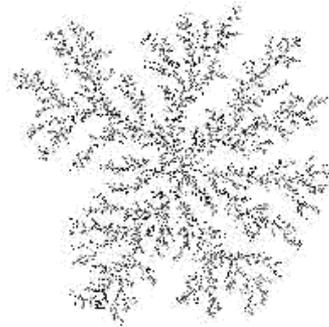
Procesos de crecimiento – DLA

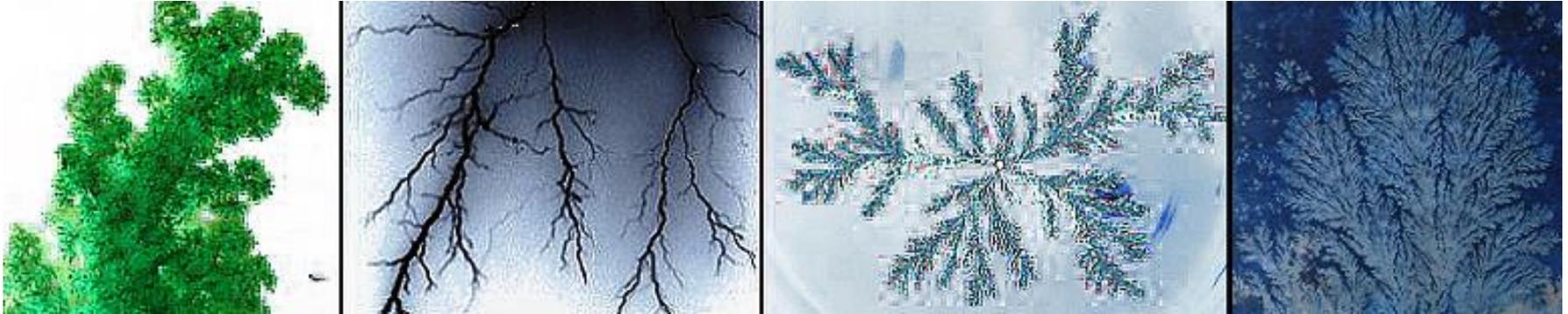
Es (muy) relevante la *agregación limitada por difusión (DLA)*

ir agregando partículas a conjunto de éstas, suponiendo pocas, de modo que lleguen de una en una mediante difusión —y se eviten así coagulaciones— se inspira en la deposición electrolítica de iones en un electrodo

- se puede comenzar con partícula en centro de plano;
- otra inicia movimiento browniano en un lugar alejado; puede huir hacia infinito pero, si no, llegará finalmente a proximidades de la 1ª hasta tocarla;
- se consigue mejor si el movimiento es en un toro:
- con probabilidad p queda pegada a la que toca;
- se genera lejos otra partícula browniana, y así sucesivamente.

agregados DLA
típicos cuando
(→) $p = 1, 0'2,$
 $0'05, 0'01$





Formas DLA agrupamiento

crecimiento (natural) a partir de una línea

Procesos de crecimiento – DLA

Al crecer, la nueva partícula es fácilmente atrapada por el exterior; raramente consigue penetrar al interior, apantallado por zonas que crecen rápidamente, formándose así agregados ramificados que emanan del origen.

Si disminuye p , la partícula rebota más, en cualquier dirección al azar, lo que tiende a engordar las ramas y producir agregados más compactos.

El resultado recuerda formas naturales, y se consiguen otras partiendo de una línea de partículas fijas.

Esta simulación es metáfora de la electro-deposición microscópica de iones, incluso del crecimiento de coral, pero sorprende que mismas formas ocurren en situaciones sin relación alguna aparente con los detalles del proceso DLA

Ej., se observan formas DLA, aunque suavizadas, cuando fluido penetra cavidad ocupada por otro que no mezcla, como al inyectar agua en rocas porosas para extraer petróleo almacenado

Es porque el fluido en cuestión responde con $v \propto \nabla P$ que sufre, q puede verse como reflejo macroscópico medio del mecanismo microscópico DLA



Procesos de crecimiento – DLA

En definitiva, DLA se observa (a nivel macroscópico) más de lo intuido dada su dinámica (microscópica) —luego ésta más general de lo esperado

Otro síntoma de generalidad: las formas DLA son objetos fractales

quiere decir (veremos) que nº partículas (N) y medida (r) tamaño, relación potencial $N = r^D$ con “dimensión fractal” $D \simeq 1.7$ (2.5) para $d = 2$ (3)

<http://polymer.bu.edu/java/java/dla2/dlaapplet.html>

Crecimiento (multiplicativo)

En definitiva, DLA se observa (a nivel macroscópico) más de lo intuido dada su dinámica (microscópica) —luego ésta más general de lo esperado

Otro síntoma de generalidad: las formas DLA son objetos fractales

quiere decir (veremos) que nº partículas (N) y medida (r) tamaño, relación potencial $N = r^D$ con “dimensión fractal” $D \simeq 1.7$ (2.5) para $d = 2$ (3)

Hay organismos y poblaciones q crecen según **proceso multiplicativo aleatorio** crecimiento en cada paso (o u. tiempo) es un % tamaño en ese momento y, debido a factores desconocidos, el % es imprevisible y distinto cada vez:

se parte de tamaño x_0 y, en cada paso $n = 1, 2, 3, \dots$, el tamaño en ese momento se multiplica por variable aleatoria A : $x_n = A_n x_{n-1}$

resultado depende de distribución variable A , luego crecimiento compatible con distintos mecanismos microscópicos; ej., si A regida por ley potencial, se sigue crecimiento potencial que puede producir fractales

Ejemplo crecimiento multiplicativo es la ley efecto proporcionado de Gibrat (1904-1980): crecimiento empresa no es proporcional a su tamaño sino que depende de su sector industrial y otros factores; quizás valores mobiliarios siguen pauta con A desconocida.

Ejercicios, referencias interesantes y comentarios

en la web de la asignatura: 

Para un tratamiento reciente de este proceso:

“Difusión-limited aggregation: a model for pattern formation”, por Thomas C. Halsey, publicado en [Physics Today, Noviembre 2000, página 36.](#)

Interesantes ejemplos y programas de crecimiento DLA en tres dimensiones, en mark.technolope.org y local.wasp.uwa.edu.au.

Crecimiento (epitaxial)

crecimiento epitaxial (MBE): afinidad (cristalográfica) entre materiales, uno capaz crecer sobre otro condicionado por estructura y orientación red cristalina del sustrato

(epitaxis: “epi” = encima + “taxis” = en forma ordenada)

Ej., parejas minerales calcita-hematita, mica-rutilo y albita-ortosa, cristales de yoduro de plata (que sirven de núcleos condensación hielo atmosférico en lluvia artificial)

fundamenta tecnología fabricar circuitos integrados y nano-estructuras

requiere cuidadoso método experimental: sustrato caliente bombardeado por haces moleculares formados evaporando el otro material.

Esto favorece formación de capas espesor atómico por difusión superficial de átomos (o grupos) que van rellorando *huecos*, ee, eligen sus posiciones procurando maximizar nº enlaces saturados.

Modificando las temperaturas y otros parámetros puede controlarse de modo muy preciso espesor, composición y nivel de impurezas.

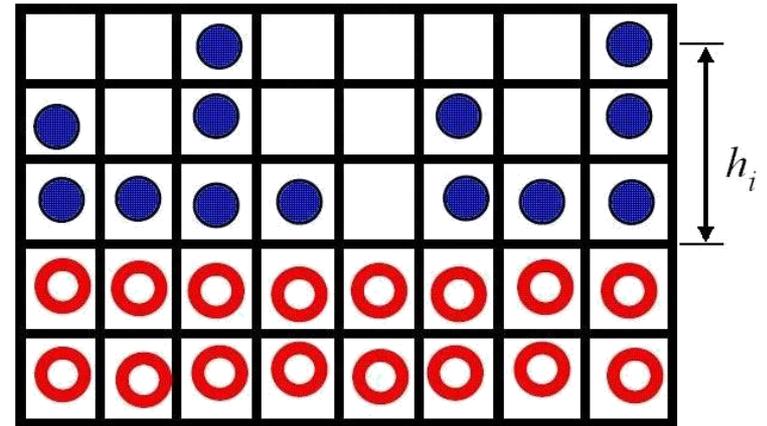
Crecimiento (epitaxial)

Los estudios cuantitativos miden la anchura o **rugosidad** del contorno exterior del agregado.

Sea interfase modelada con retículo celdas vacías/ocupada por material A ó B; para cada átomo externo, se mide su altura h_i respecto una referencia.

altura media: $h = E[h_i]$

rugosidad W : $W^2 = E[(h - h_i)^2]$



Universalidad: distintos modelos crecimiento MBE muestran que $W \sim t^\beta$ en mayor parte proceso y estado final satisface $W \sim L^\alpha$, L = longitud interfase y α, β pueden variar con modelo. Además:

$$W(L, t) \sim L^\alpha f(t/L^{\alpha/\beta})$$

donde «f. escala»: $f(x) \sim 1$ si x grande (fin del crecimiento); $f(x) \sim x^\beta$ si $x \ll 1$

Crecimiento (de tumores)

Ejemplo utilidad práctica de la teoría: crecimiento tumores

fisiólogo Solomon, 1948: “los principios del cáncer son los del crecimiento...” y recomienda esfuerzos física/biología para atacarlo

la realidad se ha desvelado compleja; término engloba hoy variedad de procesos y tumores; se ha hecho evidente que su control vendrá del conocimiento profundo de la acción de los genes...

pero éxitos física crecimiento en éste y otros problemas biología

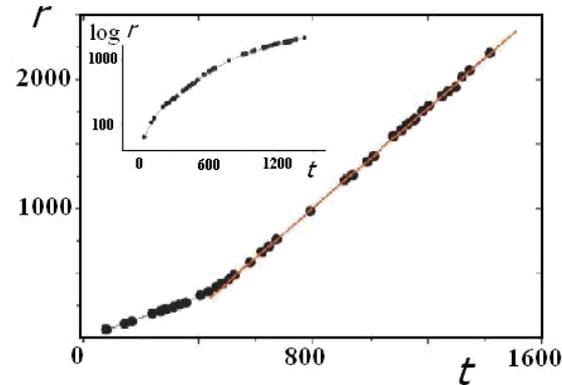
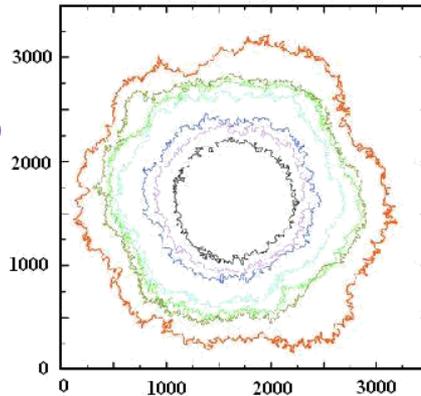
Hipótesis: células se dividen en tumor, luego su n° seguirá serie geométrica $1, 2, 4, 8, \dots, 2^n =$ crecimiento exponencial $\approx \exp(n)$

¡No se observan crecimientos tan rápidos! (“pérdida celular”,...)

Crecimiento (de tumores)

Al contrario, estudio detallado algunos tumores sólidos sugiere crecimientos lineales, como si la superficie fuera la parte más activa en el proceso

Contornos de la colonia creciendo con t , en tumor cerebral de rata. (ejes en micras)



Radio medio (micras) versus t (horas) para colonia células en adenocarcinoma de colon. Recuadro: mismos datos escala semi-logarítmica.

Crecimiento exponencial \rightarrow radio medio $r \sim \exp(t)$, $\log r \sim t$, luego gráfico semi-log. (recuadro pequeño) tendría que mostrar datos alineados en recta única, pero siguen curva pronunciada. Mismos datos sin logaritmos (gráfico principal dcha) indican, salvo inicialmente, $r \approx t$.

Interpreta: inicialmente, pocas células, todas activas \rightarrow crece exponencial. Pero pronto muchas células están apretadas en estrecho contacto, y división impedida por falta de espacio \rightarrow actividad colonia se circunscribe a las células próximas a la superficie.

¿acorde con crecimiento epitaxial?

Crecimiento (de tumores)

Parece epitaxial (partículas mueven por superficie buscando lugar apropiado fijarse)

Si es así, hemos de ver leyes potenciales y otros rasgos MBE, como fractalidad, y escala con el tiempo y con el espacio de la rugosidad W de la interfase tumoral

Confirmando: algunos tumores sólidos podrían crecer con mismo mecanismo, independientemente del tejido o especie animal anfitrión, y pertenecer a clase universalidad MBE, ej., dimensión fractal $D \simeq 1.2$ y exponentes MBE: $\alpha/\beta \simeq 4$

Si se confirma, puede tener importantes consecuencias:

- * mecanismo relevante sería proliferación de células en interfase, estrecha banda que separa tumor del exterior: células se difundirían por allí hasta asentarse en depresiones curvas, lo que minimiza presión del tejido exterior
- * quizás revisar algunos protocolos: destrucción de tumores, muy cuidadosa, evitando crear nuevas superficies q favorezcan aparición nuevos focos crecimiento.
- * una estrategia local efectiva: impedir actividad en interfase; de hecho, estimulación sistema inmunitario parece conseguir detener crecimiento impidiendo difusión superficial y sofocando células cancerígenas por presión de neutrófilos (leucocitos).

Otro ejemplo de que conceptos desarrollados para comprender propiedades materia inanimada permiten abordar problemas en sistemas aparentemente distantes.

Ejercicios, referencias interesantes y comentarios

en la web de la asignatura: 

En “A kinetic Monte Carlo study of the growth of Si on Si(100) at varying angles of incident deposition”, por S.W. Levine, R.E. Ángstrom y P. Clancy, *Surface Science* **401**, 112 (1998), se describe una simulación de MBE de silicio sobre silicio en la que se pone en evidencia lo esencial a nivel microscópico en ese tipo de crecimiento.

Sobre aplicación reciente de teorías físicas al caso de tumores:

- * “Super-rough dynamics on tumor growth” y “Pinning of tumoral growth by enhancement of the immune Response”, Antonio Brú y otros, *Physical Review Letters* **81**, 4008 (1998) y **92**, 238101 (2004), respectivamente; **ver google**
- * “Tumor growth instability and the onset of invasión”, por Mario Castro, Carmen Molina-París y Thomas S. Deisboeck, *Physical Review E* **72**, 041907 (2005)
- * “Modeling the effect of deregulated proliferation and apoptosis on the growth dynamics of epithelial cell populations in Vitro”, J. Galle et al, en *Biophysical Journal* **88**, 62 (2005)
- * “Self-scaling tumor growth”, por Jürgen Schmiegel, en *Physica A* **367**, 509 (2006)
- * “Stochastic models for tumoral growth”, por Carlos Escudero, en *Physical Review E* **73**, 020902R (2006)
- * la reseña de una noticia en [Splashing out against tumours](#).

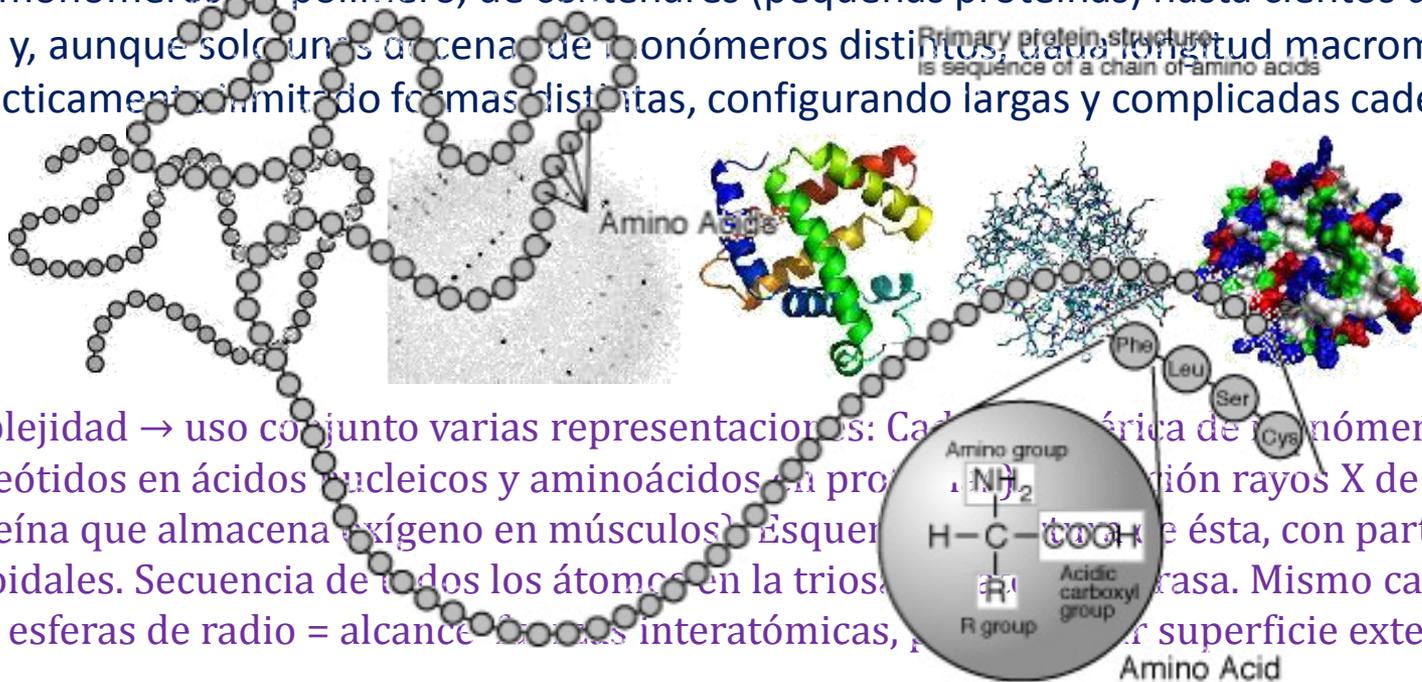
Macromoléculas

Problema del borracho, consecuencias más allá de difusión y crecimiento.
 Veamos variante que exige evitar el camino andado

Macromoléculas: componentes esenciales organismos vivos

ej., material genético —ácidos RNA y DNA; son generalmente **polímeros**, grupos monómeros, enlace covalente, intercambio dinámico electrones entre dos contiguos

nº de monómeros en polímero, de centenares (pequeñas proteínas) hasta cientos de millones (DNA) y, aunque solo unos docena de monómeros distintos, cada longitud macromoléculas → nº prácticamente ilimitado formas distintas, configurando largas y complicadas cadenas:



Complejidad → uso conjunto varias representaciones: Cadena lineal de monómeros (nucleótidos en ácidos nucleicos y aminoácidos en proteínas). Resolución rayos X de la mioglobina (proteína que almacena oxígeno en músculos). Esquema de la estructura terciaria de la proteína. Secuencia de todos los átomos en la triosfera. Estructura de la proteína. Mismo caso con átomos como esferas de radio = alcance de las interatómicas, por superficie exterior proteína.

Macromoléculas

<http://polymer.bu.edu/java/java/saw/sawapplet.html> : self avoiding random walk

Macromoléculas difieren en tipo, orden y repeticiones monóm. involucrados, y orientación cada segmento, pero leyes estos detalles no bien conocidas; reto actual más importante química y biología, pues determinan función específica

Concepto de camino aleatorio parece relevante

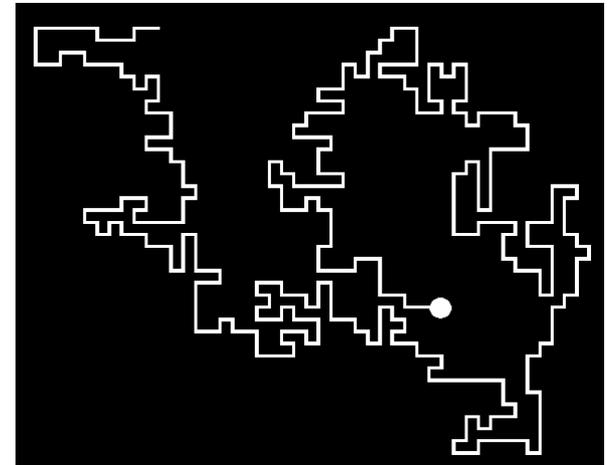
Serpenteo = camino borracho, ¿vemos propiedades brownianas *normales*?

ej. distancia media entre extremos (medida diámetro exterior) $R \sim N^{1/2}$ (pues $E[R^2] = N$), con $N = n^\circ$ pasos (medida del n° de monómeros) y, dado que monóm. iguales o casi, masa M polímero $\propto N$, y se sigue $M \sim R^2 \rightarrow D = 2$

¡No! : R crece más rápido con N y $D < 2$

Flory (1910-1985), Nobel: tendencia a enredarse es estorbada por rebotes monómeros, como retrocesos moléculas que chocan en un gas

Esto se consigue con **camino aleatorio auto-evitante**: caminante q sigue líneas (ej.) en retículo cuadrado sin pasar por mismo sitio (se rechaza y repite todo sorteo que lleve a un nodo visitado), luego camino no se corta:



Macromoléculas

No se conocen todavía las pautas que podrían aclarar este misterio.

Problema difícil (analítica y numéricamente) que sigue sin solución

Dificultad numérica: genera caminos aleatorios q terminan en la 1ª intersección, o bien genera muchos y rechaza los q tienen intersección. Estos caminos son necesariamente cortos y, aunque ya hay métodos más eficaces, difícil acceder al régimen asintótico, gran N , donde hay más caminos distintos posibles (luego es el régimen físicamente relevante)

de Gennes (1932-2007), Nobel: planteamiento analítico como fenómeno crítico, lo q ha llevado a concluir para muchos polímeros reales:

$$R^2 \sim N^{2\nu}, \quad \nu = 1/D \simeq 0'592, \quad D \simeq 1'69$$

que difiere del browniano $\nu = 1/2$, coincide con simulaciones en varias redes 3d y es próximo al valor Flory $D = 5/3 = 1'67$ (a partir de hipótesis sobre la entropía en equilibrio).

También se ha demostrado exactamente que $E[R^2] \geq$ longitud N del camino

Dificultades, reflejo de q es un problema monumental:

los caminos quieren reproducir, ej., formas 3d (“plegamiento”; el inverso es “desnaturalización”) que adoptan proteínas (secuencias aminoácidos) para desempeñar bien sus funciones.

Es *dogma* en este campo q proteína contiene la información necesaria para plegarse. Pero, aun obviando esto, ¿cómo lo hace?

Una cadena pequeña puede adoptar $> 10^{200}$ formas: ordenador, $t \sim \infty$ (comparados con edad universo) en investigar esas posibilidades; la naturaleza resuelve el plegamiento en $t \leq 1m$

Ejercicios, referencias interesantes y comentarios

en la web de la asignatura: 

Interesantes descripciones de las células complejas en www.johnkyrk.com y www.umass.edu, y una simulación de la formación de polímeros mediante caminos aleatorios en polymer.bu.edu

Para los fundamentos de biología, el libro *Estructura de proteínas*, por Carlos Gómez-Moreno Calera, Javier Sancho Sanz y otros, en Ariel Ciencia, Barcelona 2003.

Tipos de caminos aleatorios auto-evitantes, en mathworld.wolfram.com

Los detalles de una simulación, en hepwww.ph.qmul.ac.uk.