

MODELO BROWNIANO CON TEMPERATURA
VARIABLE

TESIS QUE PRESENTA
LORENA ROMERO SALAZAR
PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
MAESTRÍA EN FÍSICA

ABRIL, 1993.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

A MI ESPOSO

MIGUEL MAYORGA ROJAS

POR SU AMOR, APOYO Y COMPRENSIÓN.

A MIS PADRES

ISIDRO Y MA.EUGENIA.

AGRADEZCO A LA DRA. ROSA MARÍA VELASCO BELMONT LA OPORTUNIDAD DE INGRESAR AL CAMPO TAN MARAVILLOSO DE LA MECÁNICA ESTADÍSTICA, ASÍ COMO SU APOYO HUMANO Y ACADÉMICO A LO LARGO DE TODOS MIS ESTUDIOS DE MAESTRÍA.

AGRADEZCO A TODOS LOS PROFESORES QUE DE ALGUNA MANERA TUVIERON QUE VER CON LA CONCLUSIÓN DE ESTA NUEVA ETAPA

AL DR. LEOPOLDO GARCÍA-COLÍN

AL DR. ELIEZER BRAUN

AL DR. JOSÉ INÉS JIMÉNEZ AQUINO

AL DR. OLEGARIO ALARCÓN WAESS ...

AGRADEZCO AL DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA LAS FACILIDADES OTORGADAS PARA SEGUIR MI FORMACIÓN EN LA CIENCIA.

AGRADEZCO EL APOYO ECONÓMICO DEL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA.

I N D I C E

INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
PARTÍCULA BROWNIANA CLÁSICA EN UN BAÑO TÉRMICO	
MÉTODO DE ZWANZIG Y APLICACIONES CON TEMPERATURA CONSTANTE	6
CAPITULO II	
PARTÍCULA BROWNIANA CLÁSICA EN UN BAÑO TÉRMICO CON DEPENDENCIA TEMPORAL EN LA TEMPERATURA	
OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE LANGEVIN GENERALIZADA	20
OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE FOKKER-PLANCK GENERALIZADA Y SU SOLUCIÓN	26
CAPITULO III	
SISTEMA CUÁNTICO EN UN BAÑO TÉRMICO	
OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE LANGEVIN GENERALIZADA PARA UNA TEMPERATURA CONSTANTE EN EL BAÑO	38
OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE LANGEVIN GENERALIZADA PARA UNA TEMPERATURA CON DEPENDENCIA TEMPORAL	45
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	52

APÉNDICE A	54
APÉNDICE B	55
APÉNDICE C	60
APÉNDICE D	65
APÉNDICE E	67
BIBLIOGRAFIA	69

INTRODUCCION

El estudio de la dinámica de un sistema que interacciona con un baño térmico, entendiéndose por baño térmico al conjunto de restricciones o grados de libertad que puede tener un sistema, ha sido de gran interés en la historia de la Física y en especial de la Mecánica estadística[1-14,17]. Fué en 1828 que R. Brown investigó de manera sistemática el movimiento errático de granos de polen suspendidos en agua y en honor al autor se le llamó a este movimiento *Browniano*. Ampliando sus observaciones a partículas inorgánicas obtuvo su principal conclusión, pues se dió cuenta de que el movimiento azaroso no se debía a causas biológicas. Sin embargo fue hasta 1905 que Einstein[1], e independientemente Smoluchowski[2], llegaron a conclusiones determinantes en la descripción de este fenómeno, que fueron las siguientes:

- El movimiento browniano se debe a impactos extremadamente frecuentes sobre el grano de polen producidos por el movimiento incesante de las moléculas del líquido;

- El movimiento es tñ complicado que el efecto que produce en el grano puede ser descrito sólo estadísticamente en términos de la frecuencia de los impactos;

- Cuantitativamente predijo que a tiempos cortos, $t \ll \tau$ ¹, el desplazamiento cuadrático medio de la partícula es proporcional al cuadrado del tiempo transcurrido

$$\langle x^2 \rangle \approx t^2.$$

es decir que su comportamiento corresponde, de acuerdo con la mecánica clásica, al de una partícula libre y este es un proceso reversible. Sin embargo a tiempos suficientemente grandes, $t \gg \tau$,

¹ τ representa un tiempo característico $\tau = \frac{M}{\eta}$ con M la masa de la partícula y η la fricción u oposición al movimiento que presenta el fluido en que está inmersa.

el desplazamiento es proporcional al tiempo transcurrido

$$\langle x^2 \rangle = 2 D t$$

donde D es el coeficiente de difusión, i.e. se entra a un régimen difusivo y por lo tanto el movimiento Browniano corresponde a un proceso irreversible.

- Predijo el valor del número de Avogadro.

Todos estos resultados están fuera del ámbito de la termodinámica clásica, ya que todas estas consideraciones están relacionadas con el carácter atómico de la materia.

Las explicaciones de Einstein acerca del movimiento Browniano se consideran como el inicio del estudio de los *procesos estocásticos* que ocurren en la naturaleza.

En este trabajo haremos uso de la teoría de los procesos estocásticos, para describir el movimiento de una partícula Browniana sumergida en un fluido a través de la ecuación de *Langevin* y de la ecuación de *Fokker-Planck*. La ecuación de Langevin

$$\frac{d}{dt}P(t) = - \eta \frac{P}{M} + \mathcal{F}(t) \quad (1.1)$$

corresponde a la segunda ley de Newton para la partícula sumergida en el seno del fluido, donde la fuerza que actúa sobre ella se descompone en una fuerza sistemática, $- \eta \frac{P}{M}$, con M y P la masa y el momento de la partícula respectivamente, esta fuerza es debida a la oposición de origen hidrodinámico, que presenta el fluido al movimiento de la partícula y que está dada por la fricción entre la partícula y el fluido η ; y en una fuerza que varía mucho más rápido que la fuerza sistemática, i.e. una fuerza estocástica, $\mathcal{F}(t)$, provocada por las múltiples colisiones azarosas de las moléculas del fluido y la partícula Browniana.

La ecuación de Fokker-Planck es una ecuación de evolución para la distribución de probabilidad W , que describe el comportamiento de la partícula browniana

$$\frac{\partial}{\partial t} W(P) = \eta \frac{\partial}{\partial P} \frac{P}{M} W(P) + D \frac{\partial^2}{\partial P^2} W(P) \quad (1.2)$$

aquí D es una constante relacionada con el coeficiente de difusión, η es el coeficiente de fricción y donde hemos considerado que el impulso de la partícula browniana P es la variable relevante en el problema. Así la solución de la ecuación de Fokker-Planck nos dice cual es la probabilidad de que la partícula tenga un impulso P en el intervalo $(P, P+dP)$ al tiempo t . La descripción que se obtiene de la ecuación de Fokker-Planck muestra en todo su esplendor el carácter estadístico del problema. Es importante notar que las descripciones en términos de la ecuación de Langevin ó de Fokker-Planck son completamente equivalentes desde el punto de vista físico. Ahora bien, las ecuaciones (I.1) y (I.2) surgieron en la literatura como un modelo fenomenológico que describe al movimiento Browniano, pero es bien sabido que estas concepciones se han extendido a muchos otros casos donde el comportamiento de las fluctuaciones juega un papel relevante.

En la literatura se han hecho intentos para deducir, a partir de una dinámica hamiltoniana ecuaciones que tengan o que se puedan interpretar con un carácter estocástico. Así, uno de los primeros trabajos (1965) que, con éxito, logró obtener en forma explícita las ecuaciones de movimiento para un sistema interactuando con un baño térmico fue el de Ford *et al*[4]. En él los autores plantean la posibilidad de representar a un baño térmico como un conjunto de osciladores acoplados (clásicos o cuánticos). Y en 1973 fué Zwanzig[5] quien propuso un método de obtención de Ecuaciones de Langevin Generalizadas para acoplamientos arbitrarios entre la partícula (el sistema) y el baño térmico, con una temperatura constante en el baño.

Partiendo del trabajo de Zwanzig varios autores han hecho aplicaciones tanto en el régimen clásico como en el cuántico[6-13]. A lo largo del primer capítulo de este trabajo se expone el método de Zwanzig y dos aplicaciones hecha en el régimen clásico, en ambas aplicaciones se considera una temperatura constante para el baño. La primera aplicación es la hecha por Lindenberg *et*

al[6], estos autores estudian un sistema acoplado bilinealmente al baño, compuesto de osciladores, i.e. el acoplamiento se expresa lineal en las coordenadas del baño y lineal en la coordenada de la partícula y obtienen la ecuación de Langevin Generalizada para el sistema. Después se incluye el trabajo de J.Mencia[8] en el cual, manteniendo la interacción lineal entre la partícula y el baño, se modela al baño como modos hidrodinámicos al precisar que el conjunto de osciladores presentan una distribución de frecuencias de tipo Lorentziana[15], obtienen la ecuación de Langevin Generalizada para la partícula y ampliando el espacio de variables[16] obtienen la ecuación de Fokker-Planck correspondiente a dicho espacio.

En el segundo capítulo, continuando en el régimen clásico, se plantea el caso de Brey *et al*[14], en él la partícula y el baño están acoplados linealmente como en las aplicaciones del primer capítulo pero la temperatura asociada al baño contiene una dependencia temporal, misma que se introduce en las ecuaciones de movimiento de los osciladores suponiendo que la temperatura se controla a través de algún mecanismo externo. Para este caso los autores obtienen sólo la ecuación de Langevin Generalizada para la partícula browniana. Mostramos enseguida[17] la obtención de la ecuación de Langevin generalizada para cuando el baño térmico se modela como un conjunto de modos hidrodinámicos. A partir de esta ecuación de Langevin Generalizada se amplía el espacio de variables y se construye la ecuación de Fokker-Planck correspondiente, el proceso descrito es un proceso *No-Markoviano*. Se procede a resolver esta ecuación de Fokker-Planck de la forma más general posible, *sin hacer especificaciones en la función de temperatura*.

En el régimen cuántico, la interacción entre una partícula y un baño mecánico-cuántico es de sumo interés no sólo en el campo de la mecánica estadística sino también en otros campos como el estado sólido, óptica cuántica, física atómica, etc. Existen

diversas contribuciones[13], que usando diferentes enfoques buscan describir dicha interacción. El enfoque que nos interesa es el que busca una *Ecuación de Langevin Generalizada Cuántica* y por ello dedicamos el tercer y último capítulo a incluir en resúmen los trabajos de E.Cortés *et al*[10,11] en los cuales los autores derivan una ecuación de Langevin Generalizada para un sistema, con un sólo grado de libertad, que interactúa con un baño térmico de osciladores cuánticos[4], la interacción es bilineal, lineal en los operadores que describen al baño y lineal en los operadores que describen al sistema[6] dicho acoplamiento se toma en su forma completa (FC)(en las referencias[10,11] se puede ver el caso de la aproximación de onda rotacional(RWA), y que puede deducirse para los casos que aquí se exponen). La idea de incluir este resúmen es para derivar de ahí una ecuación de *Langevin Generalizada Cuántica* para cuando el baño y el sistema están en equilibrio con una temperatura dependiente del tiempo, dicha dependencia se incluye como términos disipativos en las ecuaciones de movimiento del baño y hay la necesidad de exigir que los osciladores correspondan a los modos normales; se obtiene la ecuación de Langevin Generalizada Cuántica, con su respectiva relación *Fluctuación-Disipación*. Para cuando la temperatura es constante se recuperan los resultados de la primera sección del último capítulo, régimen cuántico, y en el límite clásico $\hbar \rightarrow 0$ la relación *Fluctuación-Disipación* coincide con la relación resultante del segundo capítulo.

CAPITULO I

PARTICULA BROWNIANA CLÁSICA EN UN BAÑO TÉRMICO

MÉTODO DE ZWANZIG Y APLICACIONES CON TEMPERATURA CONSTANTE

En este capítulo se hace una revisión de algunos trabajos donde se estudia la interacción entre una partícula browniana y un baño térmico.

Los trabajos aquí incluidos son los que más se relacionan con la aportación que se presentará en el próximo capítulo. El primero es el trabajo básico que realiza Robert Zwanzig[5] en 1973, donde, el autor obtiene la ecuación de *Langevin Generalizada* para un sistema que interactúa, de forma arbitraria, con un baño térmico. Después se muestran dos aplicaciones de este método, la primera hecha por E. Cortés *et al*[6,10] para el caso de un acoplamiento bilineal, i.e. lineal respecto a la coordenada del sistema y lineal respecto a las coordenadas del baño. Con el método de Zwanzig obtienen la ecuación de *Langevin generalizada* para el sistema. La segunda aplicación es el trabajo de J. Mencia *et al*[8], donde se incluye una fuerza estocástica externa, cuyas características son conocidas de antemano, para estudiar la influencia de un ruido externo sobre el ruido interno que aparece debido a la interacción entre la partícula browniana y el baño térmico.

La descripción de Zwanzig, parte de una función Hamiltoniana total para el conjunto Sistema-Baño que consta de dos partes, $H_S(\{Q_i, P_i\})$ función de las coordenadas generalizadas del sistema $\{Q_i, P_i\}$ y $H_{SB}(\{Q_i, P_i\}; \{q_i, p_i\})$, función de las coordenadas generalizadas del baño $\{q_i, p_i\}$ y de $\{Q_i, P_i\}$, que contiene la interacción entre el sistema y el baño

$$H(\{Q_i, P_i\}; \{q_i, p_i\}) = H_S(\{Q_i, P_i\}) + H_{SB}(\{Q_i, P_i\}; \{q_i, p_i\}) \quad (1.1)$$

de él se pueden obtener las ecuaciones de movimiento para las coordenadas generalizadas del sistema y del baño, y son respectivamente,

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} Q_i \\ P_i \end{bmatrix} = \mathbb{D} \cdot \nabla_{(Q,P)} \left[H_S(\{Q_i, P_i\}) + H_{SB}(\{Q_i, P_i\}; \{q_i, p_i\}) \right] \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} q_i \\ p_i \end{bmatrix} = \mathbb{E} \cdot \nabla_{(q,p)} \left[H_{SB}(\{Q_i, P_i\}; \{q_i, p_i\}) \right], \quad (1.4)$$

donde $\begin{bmatrix} Q_i \\ P_i \end{bmatrix}$ y $\begin{bmatrix} q_i \\ p_i \end{bmatrix}$ representan vectores cuyas componentes son las coordenadas generalizadas para el sistema y para el baño respectivamente, \mathbb{D} y \mathbb{E} son matrices antisimétricas, la primera puede ser función de las mismas variables del sistema mientras que la segunda es una matriz constante en el espacio de las variables del baño, los operadores $\nabla_{()}$, representan gradientes de las coordenadas y momentos generalizados del sistema y del baño respectivamente.

Manteniendo arbitraria a la función hamiltoniana del sistema $H_S(\{Q_i, P_i\})$ y tomando para la hamiltoniana del baño $H_{SB}(\{Q_i, P_i\}; \{q_i, p_i\})$ una forma cuadrática

$$H_{SB}(\{Q_i, P_i\}; \{q_i, p_i\}) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} q_i - a_i(Q) \\ p_i - a_i(P) \end{bmatrix}^T \cdot \mathbb{K} \cdot \begin{bmatrix} q_i - a_i(Q) \\ p_i - a_i(P) \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

(con Q y P vectores de coordenadas y momentos generalizados del sistema, \mathbb{K} es una matriz simétrica, regular y τ denota la transpuesta del vector). Usando (1.5) se puede hallar otra expresión para las ecuaciones de movimiento del baño, siendo esta

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} q_i \\ p_i \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \mathbb{E} \cdot \mathbb{K} \cdot \begin{bmatrix} q_i - a_i(Q) \\ p_i - a_i(P) \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

esta es una ecuación diferencial matricial cuya solución,

conociendo las condiciones iniciales $\begin{bmatrix} q_i(0) \\ p_i(0) \end{bmatrix}$ es

$$\begin{bmatrix} q_i(t) \\ p_i(t) \end{bmatrix} = \exp\{tE \cdot K\} \cdot \begin{bmatrix} q_i(0) \\ p_i(0) \end{bmatrix} - \int_0^t E \cdot K \exp\{E \cdot K(t-t')\} a_t dt' \quad (1.7)$$

con $a_t = \begin{bmatrix} a_i(Q(t')) \\ a_i(P(t')) \end{bmatrix}$

desarrollando por partes a la integral se obtiene,

$$\begin{bmatrix} q_i - a_i(Q) \\ p_i - a_i(P) \end{bmatrix} = \exp\{tE \cdot K\} \cdot \begin{bmatrix} q_i(0) - a_i(Q(0)) \\ p_i(0) - a_i(P(0)) \end{bmatrix} + \\ - \int_0^t E \cdot K \exp\{E \cdot K(t-t')\} \frac{d}{dt'} a_{t-t'} dt'. \quad (1.8)$$

Regresando a las ecuaciones de movimiento para el sistema, se reescribe la ecuación (1.3) con la ayuda de dos nuevas funciones vectoriales

$$U \left(\begin{bmatrix} Q_i \\ P_i \end{bmatrix} \right) = D \cdot \nabla_{(Q,P)} \left[H_S(\{Q_i, P_i\}) \right] \quad (1.9)$$

y

$$W \left(\begin{bmatrix} Q_i \\ P_i \end{bmatrix} \right) = \nabla_{(Q,P)} \left[\begin{matrix} a_i(Q(t)) \\ a_i(P(t)) \end{matrix} \right]^T \quad (1.10)$$

de la siguiente manera

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} Q_i \\ P_i \end{bmatrix} = U \left(\begin{bmatrix} Q_i \\ P_i \end{bmatrix} \right) - D \cdot W \left(\begin{bmatrix} Q_i \\ P_i \end{bmatrix} \right) \cdot K \cdot \begin{bmatrix} q_i - a_i(Q) \\ p_i - a_i(P) \end{bmatrix}. \quad (1.11)$$

El siguiente paso en este método consiste en eliminar a las variables que describen al baño de la ecuación (1.11), esto se hace sustituyendo directamente la solución de la ecuación (1.6),

i.e. sustituyendo (1.8), en la ecuación anterior y tomando en cuenta que

$$\frac{d}{dt'} \mathbf{a}_{t-t'} = - W^T \left[\begin{array}{c} Q_i \\ P_i \end{array} \right]_{t-t'} \frac{d}{dt} \left[\begin{array}{c} Q_i \\ P_i \end{array} \right]_{t-t'} \quad (1.12)$$

entonces se tendrá la ecuación de movimiento siguiente

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\begin{array}{c} Q_i \\ P_i \end{array} \right] &= \mathbf{U} \left[\begin{array}{c} Q_i \\ P_i \end{array} \right] + \mathbb{D} \cdot W \left[\begin{array}{c} Q_i \\ P_i \end{array} \right] \cdot \mathbb{K} \int_0^t \exp\{\mathbb{E} \cdot \mathbb{K} t'\} \times \\ &\times W^T \left[\begin{array}{c} Q_i \\ P_i \end{array} \right]_{t-t'} \frac{d}{dt} \left[\begin{array}{c} Q_i \\ P_i \end{array} \right]_{t-t'} dt' + \\ &- \mathbb{D} \cdot W \left[\begin{array}{c} Q_i \\ P_i \end{array} \right] \cdot \mathbb{K} \cdot \exp\{t \mathbb{E} \cdot \mathbb{K}\} \cdot \left[\begin{array}{c} q_i(0) - a_i(Q(0)) \\ p_i(0) - a_i(P(0)) \end{array} \right]. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Hasta aquí el movimiento del sistema se ve expresado en términos de su historia desde el tiempo inicial hasta el tiempo de "observación" t y de las condiciones iniciales del baño. Es importante notar que la ecuación (1.13) contiene la misma dinámica que el conjunto original, ecuaciones (1.3) y (1.4) sólo que esta forma de reescribirlo ha permitido concentrar la atención en la dinámica del sistema y el baño queda representado únicamente a través de sus condiciones iniciales. Estas son totalmente arbitrarias y de hecho se pueden usar para introducir las características estadísticas, diciendo que dichas condiciones están determinadas por una distribución canónica a temperatura T

$$\text{Prob} \left\{ \left[\begin{array}{c} q_i(0) \\ p_i(0) \end{array} \right] \middle| \left[\begin{array}{c} Q_i \\ P_i \end{array} \right]_0 \right\} \approx \exp - \left[\frac{H_{SB}(\{Q_i, P_i\}_0; \{q_i, p_i\}_0)}{k_B T} \right]. \quad (1.14)$$

Con esta función de distribución de probabilidad la cantidad $\mathcal{F}(t)$

$$\mathcal{F}(t) = \mathbb{K} \cdot \exp\{t\mathbb{E} \cdot \mathbb{K}\} \cdot \begin{bmatrix} q_i(0) - a_i(Q(0)) \\ p_i(0) - a_i(P(0)) \end{bmatrix} \quad (1.15)$$

puede identificarse como una *Función de Ruido* cuyas características estadísticas son :

$$\langle \mathcal{F}(t) \rangle = - \mathbb{K} \cdot \exp\{t\mathbb{E} \cdot \mathbb{K}\} \cdot \left\langle \begin{bmatrix} q_i(0) - a_i(Q(0)) \\ p_i(0) - a_i(P(0)) \end{bmatrix} \right\rangle$$

donde este último promedio es cero pues es una combinación lineal de variables *gaussianas*, quedando el ruido $\mathcal{F}(t)$ *gaussiano* y centrado en cero

$$\langle \mathcal{F}(t) \rangle = 0 \quad (1.16)$$

y las correlación de \mathcal{F} a tiempos t y t' se expresa a través de

$$\xi(t) = \mathbb{K} \cdot \exp\{t\mathbb{E} \cdot \mathbb{K}\} \quad (1.17)$$

que define al "*Coefficiente de difusión*" y entonces

$$\langle \mathcal{F}(t) \mathcal{F}^T(t') \rangle = k_B T \xi(t-t') \quad (1.18)$$

representa al *Teorema de Fluctuación-Disipación*. Con estas características estocásticas (1.16-18), la ecuación de movimiento para el sistema es la ecuación de *Langevin Generalizada* :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} Q_i \\ P_i \end{bmatrix} &= \mathbb{U} \begin{bmatrix} Q_i \\ P_i \end{bmatrix} + \mathbb{D} \cdot \mathbb{W} \begin{bmatrix} Q_i \\ P_i \end{bmatrix} \int_0^t \xi(t') \mathbb{W}^T \begin{bmatrix} Q_i \\ P_i \end{bmatrix} \Big|_{t-t'} \times \\ &\times \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} Q_i \\ P_i \end{bmatrix} \Big|_{t-t'} dt' + \mathbb{D} \cdot \mathbb{W} \begin{bmatrix} Q_i \\ P_i \end{bmatrix} \cdot \mathcal{F}(t) \end{aligned} \quad (1.19)$$

Es importante insistir que en esta ecuación ya no intervienen las coordenadas del baño, su influencia está únicamente en las propiedades estocásticas de la *fuerza fluctuante* y del coeficiente que mide la *disipación* en el sistema.

APLICACIONES CON TEMPERATURA CONSTANTE

La primera aplicación a citar aquí es la hecha por E.Cortés,

B. West y K. Lindenberg[6,10], en ella los autores introducen un acoplamiento específico entre el baño y el sistema. El sistema está descrito a través de su coordenada generalizada Q y su momento generalizado P , posee masa unitaria y el hamiltoniano del sistema es $H_S(Q,P)$. El baño está compuesto por un conjunto de osciladores[4] con coordenadas q_i , momentos p_i donde cada oscilador posee una masa m_i y una frecuencia de oscilación ω_i ; el hamiltoniano H_{SB} es la suma del hamiltoniano del baño en ausencia del sistema más el hamiltoniano de interacción entre el sistema y el baño. El hamiltoniano de interacción se propone con un acoplamiento bilineal entre las coordenadas de los osciladores del baño y de la coordenada Q que describe al sistema

$$H_{int} = \sum_i \gamma_i q_i Q, \quad (1.20)$$

las γ_i 's son los parámetros de acoplamiento. La descripción se hace a partir del hamiltoniano total del conjunto sistema-baño, i.e.

$$H(Q,P, \{q_i, p_i\}) = H_S(Q,P) + H_{SB}(Q,P, \{q_i, p_i\}) \quad (1.21)$$

$$H(Q,P, \{q_i, p_i\}) = H_S(Q,P) + \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i \omega_i^2 q_i^2}{2} \right] - \sum_i \gamma_i q_i Q \quad (1.22)$$

pues de él se obtienen las ecuaciones de movimiento para el sistema

$$\frac{d}{dt}Q(t) = P(t) \quad (1.23)$$

$$\frac{d}{dt}P(t) = - \frac{\partial}{\partial Q} H_S(Q,P) + \sum_i \gamma_i q_i \quad (1.24)$$

mientras que para cada oscilador del baño tenemos

$$\frac{d}{dt}q_i(t) = \frac{p_i}{m_i} \quad (1.25)$$

$$\frac{d}{dt}p_i(t) = - m_i \omega_i^2 q_i^2 + \gamma_i Q. \quad (1.26)$$

Siguiendo el método planteado por Zwanzig, ahora necesitamos eliminar las variables que describen al baño de las ecuaciones de movimiento para el sistema. Esto se hace resolviendo las ecuaciones (1.25) y (1.26) de donde se obtiene

$$q_i(t) - \frac{\gamma_i}{m_i \omega_i^2} Q(t) = \left\{ q_i(0) - \frac{\gamma_i Q(0)}{m_i \omega_i^2} \right\} \cos \omega_i t + \frac{p_i(0)}{m_i \omega_i} \sin \omega_i t + \frac{\gamma_i}{m_i \omega_i^2} \int_0^t dt' \cos \omega(t-t') P(t') \quad (1.27)$$

donde $q_i(0)$ y $p_i(0)$ son las coordenadas y momentos iniciales para los osciladores del baño. Esta solución permite eliminar las q_i 's de la ecuación (1.24) resulta

$$\frac{d}{dt} P(t) + \frac{\partial}{\partial Q} H_S(Q, P) - \frac{\partial}{\partial Q} \sum_i \frac{\gamma_i^2}{2m_i \omega_i^2} Q^2 + \int_0^t dt' \xi(t-t') P(t') = \mathcal{F}_0(t) \quad (1.28)$$

donde $\xi(t-t')$ es el coeficiente de fricción, que corresponde a un coeficiente de disipación,

$$\xi(t-t') = \sum_i \frac{\gamma_i^2}{m_i \omega_i^2} \cos \omega_i(t-t') \quad (1.29)$$

y se identifica a la función de ruido como $\mathcal{F}(t)$

$$\mathcal{F}_0(t) = \sum_i \gamma_i \left\{ \left[q_i(0) - \frac{\gamma_i}{m_i \omega_i^2} Q(0) \right] \cos \omega_i t + \frac{p_i(0)}{m_i \omega_i} \sin \omega_i t \right\} \quad (1.30)$$

lo que resta es obtener las propiedades estadísticas de esta función. Dichas propiedades se calculan tomando una distribución canónica que expresa el equilibrio del cual parte el baño aún en presencia del sistema, por lo que el hamiltoniano que describe caso es el hamiltoniano modificado $H_{SB}^{(m)}$

$$\mathbf{H}_{SB}^{(m)} = \frac{1}{2} \sum_i \left[\frac{P_i^2}{m_i} + m_i \omega_i^2 \left\{ q_i - \frac{\gamma_i}{m_i \omega_i^2} Q \right\}^2 \right], \quad (1.31)$$

el reinterpretar así al hamiltoniano \mathbf{H}_{SB} implica redefinir al hamiltoniano del sistema como $\mathbf{H}_S^{(m)}$

$$\mathbf{H}_S^{(m)}(Q, P) \equiv \mathbf{H}_S(Q, P) - \sum_i \frac{\gamma_i^2}{2m_i \omega_i^2} Q^2. \quad (1.32)$$

pues el hamiltoniano total debe ser el mismo. Y la densidad de probabilidad para el estado inicial del baño a temperatura constante es

$$W(\{q(0), p(0)\}) \approx \exp \left\{ - \frac{\mathbf{H}_{SB}^{(m)}}{k_B T} \right\} \quad (1.33)$$

con lo que las propiedades estadísticas del ruido $\mathcal{F}_o(t)$ son:

i) fluctuaciones Gaussianas,

$$ii) \langle \mathcal{F}_o(t) \rangle = 0, \quad (1.34)$$

iii) la correlación de las fluctuaciones es

$$\langle \mathcal{F}_o(t) \mathcal{F}_o(t') \rangle = k_B T \sum_i \frac{\gamma_i^2}{m_i \omega_i^2} \cos \omega_i (t-t') \quad (1.35)$$

que al comparar con la expresión del coeficiente de disipación, ecuación (1.29), permite obtener el *Teorema de Fluctuación-Disipación*

$$\langle \mathcal{F}_o(t) \mathcal{F}_o(t') \rangle = k_B T \xi(t-t') \quad (1.36)$$

de esta manera el problema planteado está ahora representado por dos ecuaciones estocásticas para $Q(t)$ y $P(t)$. Las propiedades estocásticas están completamente determinadas y la ecuación

$$\frac{d}{dt} P(t) + \frac{\partial}{\partial Q} \mathbf{H}_S^{(m)}(Q, P) + \int_0^t dt' \xi(t-t') P(t') = \mathcal{F}_o(t). \quad (1.37)$$

es la ecuación de *Langevin Generalizada* para el sistema.

En el ejemplo anterior el único ruido que aparece es el

ruido interno, es decir aquel que resulta de la interacción entre el sistema y el baño térmico, sin embargo en el siguiente ejemplo se muestra la aplicación del método de Zwanzig[5] al caso de Mencia *et al*[8] en el que se incluye un ruido externo cuyas características estocásticas son conocidas de antemano. Para empezar se toma un sistema específico, una partícula de masa M , sujeta a un potencial $U(Q)$ que se encuentra en un baño térmico formado por N osciladores, cada uno con masa m_i y con frecuencia ω_i , que se acoplan con la partícula a través de los parámetros γ_i 's con lo que el Hamiltoniano total del sistema antes de incluir la fuerza externa es

$$H(Q, P, \{q_i, p_i\}) = \frac{P^2}{2M} + U[Q] + \frac{1}{2} \sum_i \left[\frac{p_i^2}{m_i} + m_i \omega_i^2 \left\{ q_i - \frac{\gamma_i}{m_i \omega_i} Q \right\}^2 \right] \quad (1.38)$$

y las ecuaciones de Langevin Generalizadas para la partícula son

$$\frac{d}{dt}Q(t) = \frac{P(t)}{M} \quad (1.39)$$

$$\frac{d}{dt}P(t) = -U'[Q(t)] - \int_0^t dt' \xi(t-t') \frac{P(t')}{M} + \mathcal{F}_0(t) \quad (1.40)$$

con

$$\mathcal{F}_0(t) = \sum_i^N \gamma_i \left\{ \left[q_i(0) - \frac{\gamma_i}{m_i \omega_i} Q(0) \right] \cos \omega_i t + \frac{p_i(0)}{m_i \omega_i} \sin \omega_i t \right\} \quad (1.41)$$

y $\xi(t-t')$ está definida igual que en (1.29), las características de la fuerza fluctuante son las mismas que para el caso anterior las fluctuaciones son Gaussianas, centradas en cero y satisfacen el *Teorema de Fluctuación-Disipación* (1.36). Modelando al baño térmico como un continuo de modos normales (con masas iguales m), cuya distribución de frecuencias $g(\omega)$, es de tipo Lorentziana (como en el caso de modos hidrodinámicos[15])

$$g(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{\tau^{-1}}{\omega^2 + \tau^{-2}} \quad (1.42)$$

con τ^{-1} la frecuencia de corte, tomando adecuadamente al parámetro de acoplamiento $\gamma_i = \gamma(\omega)$ en función de la frecuencia para que escale con el tamaño del sistema

$$\gamma(\omega) = \frac{m \omega \gamma_0}{\sqrt{N\tau}} \quad (1.43)$$

entonces resulta que el ruido interno $\mathcal{F}_0(t)$ es un ruido de *Ornstein-Uhlenbeck*, con intensidad $m k_B T \gamma_0^2$ y τ el tiempo de correlación

$$\langle \mathcal{F}_0(t) \mathcal{F}_0(t') \rangle = \frac{m k_B T \gamma_0^2}{\tau} \exp\left\{ - \frac{|t-t'|}{\tau} \right\} \quad (1.44)$$

este proceso es No-Markoviano. Ahora bien, ¿cómo podemos construir la ecuación de *Fokker-Planck* para este proceso?. En la literatura existen algunos casos en los que es posible hacerlo[18] aquí se ha escogido la ampliación del espacio de variables como alternativa. Dicho método consiste en introducir una nueva variable $S(t)$ definida por

$$S(t) = - \int_0^t dt' \xi(t-t') \frac{P(t')}{M} + \mathcal{F}_0(t) \quad (1.45)$$

que satisface la ecuación de *Langevin Generalizada*

$$\frac{d}{dt} S(t) = - \frac{S(t)}{\tau} - \frac{m \gamma_0^2}{M \tau} P(t) + \frac{\Gamma(t)}{\tau} \quad (1.46)$$

donde $\Gamma(t)$ es una nueva fuerza fluctuante, que corresponde a un ruido interno Gaussiano, centrada en cero y *delta-correlacionada* con intensidad $m k_B T \gamma_0^2$, i.e.

$$\langle \Gamma(t) \Gamma(t') \rangle = m k_B T \gamma_0^2 \delta(t-t'). \quad (1.47)$$

Quedando el siguiente conjunto de ecuaciones de *Langevin Generalizadas*:

$$\frac{d}{dt}Q(t) = \frac{P(t)}{M} \quad (1.48)$$

$$\frac{d}{dt}P(t) = -u'[Q(t)] + S(t) \quad (1.49)$$

$$\frac{d}{dt}S(t) = -\frac{S(t)}{\tau} - \frac{m\gamma_0^2}{M\tau}P(t) + \frac{\Gamma(t)}{\tau} \quad (1.50)$$

Puesto que el ruido $\Gamma(t)$ en la ecuación (1.50) es delta-correlacionado, la ecuación de *Fokker-Planck* puede construirse por el método habitual[16,19] en el espacio $(Q,P,S;t)$. En un primer paso se identifican los coeficientes de arrastre D_Q , D_P , D_S y difusión D_{SS} como:

$$D_Q = \frac{P(t)}{M} \quad (1.51)$$

$$D_P = -u'[Q(t)] + S(t) \quad (1.52)$$

$$D_S = -\frac{S(t)}{\tau} - \frac{m\gamma_0^2}{M\tau}P(t) \quad (1.53)$$

$$D_{SS} = \frac{mk_B T \gamma_0^2}{\tau^2} \quad (1.54)$$

con lo que la ecuación de *Fokker-Planck* se construye de inmediato para $W(Q,P,S;t)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}W(Q,P,S;t) = & -\frac{P}{M} \frac{\partial}{\partial Q}W(Q,P,S;t) + \{u'[Q] - S\} \frac{\partial}{\partial P} W(Q,P,S;t) \\ & + \frac{\partial}{\partial S} \left\{ \frac{S}{\tau} + \frac{m\gamma_0^2}{M\tau} P \right\} W(Q,P,S;t) + \frac{mk_B T \gamma_0^2}{\tau^2} \frac{\partial^2}{\partial S^2} W(Q,P,S;t) \end{aligned} \quad (1.55)$$

En el trabajo hecho por Mencia *et al*[8] dedican una segunda parte a incluir un ruido externo al conjunto sistema-baño, el cual afecta directamente al baño térmico. Para introducir el *Ruido Externo* se modifica al Hamiltoniano total, agregándole un

término de interacción lineal entre el baño térmico y la fuerza externa,

$$H_{\varepsilon} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \phi_i q_i \varepsilon(t) \quad (1.56)$$

con ϕ_i el parámetro de acoplamiento entre el baño y la fuerza externa, $\varepsilon(t)$ es el ruido externo que, en un primer caso, se supone Gaussiano y Delta-correlacionado

$$\langle \varepsilon(t) \rangle = 0 \quad (1.57)$$

$$\langle \varepsilon(t) \varepsilon(t') \rangle = 2D_{\varepsilon} \delta(t-t') \quad (1.58)$$

con lo cual la ecuación de *Langevin Generalizada* (1.40) se convierte en

$$\frac{d}{dt} P(t) = -U'[Q(t)] - \int_0^t dt' \xi(t-t') \frac{P(t')}{M} + \mathcal{F}_0(t) + \Pi(t) \quad (1.59)$$

donde el nuevo término que aparece, $\Pi(t)$ está definido por

$$\Pi(t) = - \int_0^t dt' \Phi(t-t') \varepsilon(t') \quad (1.60)$$

donde

$$\Phi(t-t') = \sum_{i=1}^N \gamma_i \phi_i \omega_i \text{sen} \omega_i t \quad (1.61)$$

y corresponde a una *Fuerza Fluctuante* relacionada con el ruido externo, siendo consistente con modelar al baño en función de las frecuencias de los osciladores, como modos hidrodinámicos, se vuelve a incluir la distribución de frecuencias Lorentziana, y escogiendo a la función de acoplamiento baño-fuerza externa $\phi_i = \phi(\omega)$ de manera que también escale con el número de modos normales del baño se obtiene

$$\Phi(t-t') = \left\{ \frac{\gamma_0 \phi_0}{\tau} \right\} \exp \left\{ - \frac{|t-t'|}{\tau} \right\} \quad (1.62)$$

De aquí se pueden conocer las características estadísticas de la

Fuerza Fluctuante $\Pi(t)$:

es gaussiana y centrada en cero

$$\langle \Pi(t) \rangle = 0 \quad (1.63)$$

y su correlación cumple

$$\langle \Pi(t)\Pi(t') \rangle = D_{\varepsilon} \left\{ \frac{\gamma_0^2 \phi_0^2}{\tau} \right\} \exp\left\{ - \frac{|t-t'|}{\tau} \right\} \quad (1.64)$$

De donde se observa que prevalecen las características del baño, pero con una intensidad que depende de ambos acoplamientos, partícula-baño y baño-ruido externo, e incluso con la intensidad del ruido externo. Para obtener la ecuación de Fokker-Planck se sigue el método de ampliación del espacio de variables, donde ahora $S(t)$ es

$$S(t) = - \int_0^t dt' \xi(t-t') \frac{P(t')}{M} + \mathcal{F}_0(t) + \Pi(t) \quad (1.65)$$

y satisface la ecuación de Langevin Generalizada

$$\frac{d}{dt}S(t) = - \frac{S(t)}{\tau} - \frac{m\gamma_0^2}{M\tau}P(t) + \frac{\Gamma(t)}{\tau} \quad (1.66)$$

$$\text{con } \langle \Gamma(t) \rangle = 0 \quad \text{y} \quad (1.67)$$

$$\langle \Gamma(t)\Gamma(t') \rangle = 2 (mk_B T + D_{\varepsilon}\phi_0)\gamma_0^2 \delta(t-t'). \quad (1.68)$$

Una vez obtenido el ruido delta-correlacionado $\Gamma(t)$ se construye de forma inmediata la ecuación de Fokker-Planck para este caso que es

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}W(Q,P,S;t) = & - \frac{P}{M} \frac{\partial}{\partial Q}W(Q,P,S;t) + \{U'[Q] - S\} \frac{\partial}{\partial P}W(Q,P,S;t) + \\ & + \frac{\partial}{\partial S} \left\{ \frac{S}{\tau} + \frac{m\gamma_0^2}{M\tau} P \right\} W(Q,P,S;t) + \frac{(mk_B T + D_{\varepsilon}\phi_0)\gamma_0^2}{\tau^2} \frac{\partial^2}{\partial S^2}W(Q,P,S;t) \end{aligned} \quad (1.69)$$

en donde se observa la modificación que presenta el coeficiente de difusión al describir la evolución de la partícula en el baño

térmico en presencia de un *ruido externo*.

La importancia de este capítulo radica en exponer la obtención de una ecuación de *Langevin Generalizada* para un sistema o partícula que interactúa con un baño térmico, mostrando la posibilidad de modelar al baño térmico como un continuo de modos hidrodinámicos[15]. Se mostró que aumentando el espacio de variables se pasa a un conjunto de ecuaciones de *Langevin Generalizadas* con ruido delta-correlacionado y con ello se construye de forma inmediata la *ecuación de Fokker-Planck* .

En las aplicaciones mostradas en este capítulo se considera que la temperatura del baño es constante, a continuación se mostrará lo que sucede cuando la temperatura es variable.

CAPITULO II

PARTÍCULA BROWNIANA CLÁSICA EN UN BAÑO TÉRMICO CON DEPENDENCIA TEMPORAL EN LA TEMPERATURA

En este capítulo, se analiza el caso de una partícula Browniana sumergida en un baño térmico, para el cual se introduce una temperatura variable[17]. Pero se asegura que la partícula se encuentre en equilibrio térmico para cada tiempo t , con la temperatura correspondiente $T(t)$. La temperatura variable se introduce en el problema, cuando en las ecuaciones que describen al baño se introducen términos disipativos[14]. Para este caso se obtiene la ecuación de *Langevin Generalizada* para la partícula y de ella se parte para construir la ecuación de *Fokker-Planck Generalizada*. La solución de dicha ecuación de *Fokker-Planck* se expresa en su forma general, y después se particulariza para dos casos. Cabe hacer notar que se llega a esta solución aún cuando el proceso descrito es No-Markoviano.

OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE LANGEVIN GENERALIZADA

El modelo del que se parte es una partícula Browniana de masa M , con coordenada generalizada Q , momento generalizado P , y está sujeta a un potencial $U(Q)$; dicha partícula está sumergida en un baño térmico, que se simula por una cadena lineal de N osciladores[4] armónicos de masa m_i ; a cada oscilador del baño se le asocia una posición q_i , un momento p_i y una frecuencia ω_i . El acoplamiento entre la partícula y el baño es lineal. En el capítulo anterior hemos visto que cuando la temperatura del baño es constante, la ecuación de *Langevin Generalizada* se encuentra basándose en el método de Zwanzig[5], aquí se le vuelve a aplicar. Primero se modifican las ecuaciones de movimiento para el baño[14], que en ausencia de la partícula son

$$\frac{d}{dt}q_i(t) = \frac{p_i(t)}{m_i} + \alpha(t) q_i \quad (2.1)$$

$$\frac{d}{dt}p_i(t) = -m_i\omega_i^2 q_i + \beta(t) p_i \quad (2.2)$$

y que representan a un conjunto de ecuaciones disipativas para el caso en que la temperatura se controla desde el exterior del conjunto partícula-baño. Para determinar el valor de los parámetros $\alpha(t)$ y $\beta(t)$ se utiliza la ecuación de continuidad para la función de distribución de probabilidades, dado que los osciladores del baño no están acoplados entre sí, es suficiente considerar la ecuación de continuidad para el i -ésimo oscilador¹

$$\frac{\partial}{\partial t}f(q_i, p_i; t) = \frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial q_i} f(q_i, p_i; t) + \omega_i^2 q_i \frac{\partial}{\partial p_i} f(q_i, p_i; t)$$

$$\alpha(t) \frac{\partial}{\partial q_i} [q_i f(q_i, p_i; t)] - \beta(t) \frac{\partial}{\partial p_i} [p_i f(q_i, p_i; t)] \quad (2.3)$$

En donde se exige que $f(q_i, p_i; t)$ corresponda a una distribución canónica con temperatura $T(t)$

$$f(q_i, p_i; t) \approx \exp \left\{ - \frac{H_B}{k_B T(t)} \right\} \quad (2.4)$$

con

$$H_B = \frac{1}{2} \sum_i \left[\frac{p_i^2}{m_i} + m_i \omega_i^2 q_i^2 \right] \quad (2.5)$$

de manera que el baño compuesto por los osciladores se mantiene en equilibrio con la temperatura $T(t)$ controlada por medios externos, al sustituir esta forma en la ecuación (2.3) resulta que $\alpha(t)=\beta(t)$ y se expresan en términos de la función que define a la temperatura $T(t)$

¹NOTA: Cabe hacer notar que si los osciladores no están desacoplados podríamos pasar a las coordenadas normales del sistema y aplicar este esquema.

$$\alpha(t) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \ln T(t) . \quad (2.6)$$

Una vez conocida $\alpha(t)$ se procede a incluir esta información en las ecuaciones de movimiento para los osciladores del baño en presencia de la partícula Browniana

$$\frac{d}{dt} q_i(t) = \frac{p_i(t)}{m_i} + \frac{1}{2} \left[\frac{d}{dt} \ln T(t) \right] q_i(t) \quad (2.7)$$

$$\frac{d}{dt} p_i(t) = -m_i \omega_i^2 \left[q_i(t) - \gamma_i \frac{Q(t)}{m_i \omega_i^2} \right] + \frac{1}{2} \left[\frac{d}{dt} \ln T(t) \right] p_i(t) \quad (2.8)$$

el acoplamiento lineal entre el baño y el sistema se da a través de los parámetros $\{\gamma_i\}$.

Mientras que para la partícula las ecuaciones de movimiento de su coordenada y momento generalizado son

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \frac{P(t)}{M} \quad (2.9)$$

$$\frac{d}{dt} P(t) = -U'[Q(t)] + \sum_i^N \gamma_i \left[q_i(t) - \gamma_i \frac{Q(t)}{m_i \omega_i^2} \right] . \quad (2.10)$$

Al resolver las ecuaciones de movimiento (2.7)-(2.8) se obtienen las siguientes expresiones

$$q_i(t) = \frac{1}{\mathcal{R}(t)} \left\{ \frac{\gamma_i}{m_i \omega_i^2} \mathcal{R}(t) Q(t) + \left[q_i(0) - \gamma_i \frac{Q(0)}{m_i \omega_i^2} \right] \cos \omega_i t + \right. \\ \left. + \frac{p_i(0)}{\omega_i m_i} \text{sen} \omega_i t - \frac{\gamma_i}{m_i \omega_i^2} \int_0^t dt' \cos \omega_i [t-t'] \frac{d}{dt'} \{ \mathcal{R}(t') Q(t') \} \right\} \quad (2.11)$$

Y

$$p_i(t) = \frac{1}{\mathcal{R}(t)} \left\{ -\omega_i m_i \left[q_i(0) - \gamma_i \frac{Q(0)}{m_i \omega_i^2} \right] \text{sen} \omega_i t + p_i(0) \cos \omega_i t + \right.$$

$$+ \frac{\gamma_1}{\omega_1} \int_0^t dt' \text{sen} \omega_1 [t-t'] \left. \frac{d}{dt'} \{ \mathcal{R}(t') Q(t') \} \right\} \quad (2.12)$$

donde se ha definido $\mathcal{R}(t) = \left(\frac{T(0)}{T(t)} \right)^{1/2}$ (2.12a)

que contiene a la temperatura. Una comparación entre las ecuaciones (2.11) y (1.27) permite rastrear la influencia de la temperatura $T(t)$ en la dinámica de nuestro sistema.

Una vez obtenidas las ecuaciones de movimiento para el baño, siguiendo el método de Zwanzig, se sustituyen directamente los valores para q_i y p_i en las ecuaciones (2.9) y (2.10), para eliminarlas de las ecuaciones de movimiento de la partícula Browniana obteniéndose:

$$\frac{d}{dt} Q(t) = \frac{P(t)}{M} \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P(t) = & - \mathcal{U}'[Q] - \int_0^t dt' \zeta(t-t') \left(\frac{T(t)}{T(t')} \right)^{1/2} \\ & \times \left(\frac{P(t')}{M} - \frac{1}{2} Q(t') \frac{d}{dt'} \ln T(t') \right) + \mathcal{F}(t) . \end{aligned} \quad (2.14)$$

con $\mathcal{F}(t)$, una función que depende de las condiciones iniciales del sistema y de la temperatura

$$\mathcal{F}(t) = \left(\frac{T(0)}{T(t)} \right)^{1/2} \sum_i \gamma_i \left\{ \left[q_i(0) - \frac{\gamma_i}{m_i \omega_i} Q(0) \right] \cos \omega_i t + \frac{p_i(0)}{m_i \omega_i} \text{sen} \omega_i t \right\} \quad (2.15)$$

comparando la función de ruido $\mathcal{F}(t)$ con la función de ruido

$\mathcal{F}_0(t)$, del capítulo anterior, para el caso en que se tiene temperatura constante observamos que:

$$\mathcal{F}(t) = \frac{1}{\mathcal{R}(t)} \mathcal{F}_0(t) \quad (2.15a)$$

y el coeficiente de fricción es

$$\xi(t-t') = \sum_i^N \frac{\gamma_i^2}{m_i \omega_i^2} \cos \omega_i(t-t') \quad (2.16)$$

que depende de las frecuencias ω_i , de los parámetros de acoplamiento γ_i y de las masas m_i .

Las ecuaciones (2.13) y (2.14) adquieren el carácter de ecuaciones estocásticas cuando se hace la hipótesis de que las coordenadas e impulsos de las partículas del baño, al inicio se encontraban en equilibrio térmico en presencia de la partícula Browniana (las condiciones iniciales para la partícula Browniana son $Q(0)$ y $P(0)$), y el conjunto baño-partícula está distribuido a través de un ensamble canónico $W(Q(0), P(0), \{q_i\}, \{p_i\})$ a una temperatura $T(0)$

$$W(Q(0), P(0), \{q_i\}, \{p_i\}) \propto \varphi(Q(0), P(0)) \exp \left[- \frac{H_{SB}}{k_B T(0)} \right] \quad (2.17)$$

con esta distribución se calculan las características estadísticas de la función de ruido $\mathcal{F}(t)$ (2.13) que son:

es gaussiana

$$\langle \mathcal{F}(t) \rangle = 0 \quad (2.18)$$

$$\langle \mathcal{F}(t) \mathcal{F}(t') \rangle = k_B [T(t) T(t')]^{1/2} \zeta(t-t') \quad (2.19)$$

la última ecuación corresponde a la *relación Fluctuación-Disipación* que describe al problema planteado. Esta situación nos conduce a interpretar a las funciones $\zeta(t-t')$ y $\mathcal{F}(t)$ en la ecuación (2.14) como un término de disipación y una fuerza fluctuante respectivamente y las ecuaciones (2.13) y (2.14) son las ecuaciones de *Langevin Generalizadas* para la partícula Browniana. Debemos notar que en la relación de *Fluctuación-Disipación* (2.19) aparece explícitamente la temperatura variable evaluada al tiempo t y al tiempo t' , de manera que la

característica de estacionaridad del proceso se ha perdido. Esto implica que estamos en presencia de un proceso estocástico *gaussiano, no estacionario y no-Markoviano*.

Al incrementar el número de osciladores del baño $N \gg 1$, se puede pasar al caso continuo e incluir una distribución de frecuencias. Si se escoge, como en la segunda aplicación mostrada en el capítulo anterior [8,9], a una distribución de frecuencias para los osciladores del baño de tipo Lorentziana, se simulan los modos hidrodinámicos de un fluido. La forma de la distribución escogida está determinada por la función $g(\omega)$ que en este caso es

$$g(\omega) = \frac{2N}{\pi\tau} \frac{1}{(\omega^2 + \tau^{-2})} \quad (2.20)$$

donde N es el número de osciladores y τ un tiempo característico, la función de acoplamiento que se propone es

$$\gamma_i = \gamma(\omega) = \gamma_0 \frac{m\omega}{\sqrt{N\tau}} \quad (2.21)$$

con masas iguales $m_i = m$, al sustituir estas condiciones en (2.16), las ecuaciones de Langevin Generalizadas son

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \frac{P(t)}{M} \quad , \quad (2.22)$$

$$\frac{dP(t)}{dt} = -u'[Q(t)] - \int_0^t dt' \frac{\zeta(t-t')}{\mathcal{R}(t)} \frac{d}{dt'} \mathcal{R}(t')Q(t') + \mathcal{F}(t) \quad (2.23)$$

donde

$$\zeta(t-t') = \frac{m\gamma_0^2}{\tau} \exp\left\{ - \frac{|t-t'|}{\tau} \right\} \quad (2.24)$$

y $\mathcal{R}(t)$ ya fue definida anteriormente en la ecuación (2.12a). En este caso la fuerza fluctuante $\mathcal{F}(t)$, describe a un ruido de Ornstein-Uhlenbeck (OU)

$$\langle \mathcal{F}(t) \rangle = 0 \quad (2.25)$$

$$\langle \mathcal{F}(t) \mathcal{F}(t') \rangle = m k_B T(0) \gamma_0^2 (\mathcal{R}(t) \mathcal{R}(t'))^{-1} \exp\left\{ - \frac{|t-t'|}{\tau} \right\} \quad (2.26)$$

donde $m k_B T(0) (\mathcal{R}(t) \mathcal{R}(t'))^{-1} \gamma_0^2$ es la intensidad del ruido y τ es el tiempo de correlación .

OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE FOKKER-PLANCK Y SU SOLUCIÓN

Las ecuaciones (2.22), (2.23) y (2.26) describen un proceso no-Markoviano, así que para construir la ecuación de Fokker-Planck tenemos la necesidad de eliminar la función de memoria y además obtener un ruido delta-correlacionado. Para ello recurrimos a un método utilizado en el capítulo anterior[16], i.e. se amplía el espacio de variables hasta llegar a un conjunto de ecuaciones con ruido delta-correlacionado. Es suficiente con aumentar a tres el espacio de variables $Q(t)$, $P(t)$, y la nueva variable $S(t)$ está dada por

$$S(t) = \mathcal{F}(t) - \int_0^t dt' \frac{\zeta(t-t')}{\mathcal{R}(t)} \frac{d}{dt'} \mathcal{R}(t') Q(t') \quad (2.27)$$

y entonces el nuevo conjunto de ecuaciones de *Langevin* está dado por

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \frac{P(t)}{M} \quad (2.28)$$

$$\frac{dP(t)}{dt} = -u'[Q] + S(t) \quad (2.29)$$

$$\frac{dS(t)}{dt} = m \frac{\gamma_0^2}{\tau} \alpha(t) Q(t) - m \frac{\gamma_0^2 P(t)}{\tau M} + \left[\alpha(t) - \frac{1}{\tau} \right] S(t) + \Gamma(t) \quad (2.30)$$

el nuevo ruido que aparece $\Gamma(t)$, se relaciona con $\mathcal{F}(t)$ de la siguiente manera

$$\Gamma(t) = \frac{\mathcal{F}(t)}{\tau} + \frac{\dot{\mathcal{F}}_0(t)}{\mathcal{R}(t)} \quad (2.31)$$

esta relación es lineal y conserva la gaussianidad de la *Función de Ruido*. Haciendo uso de las propiedades de $\mathcal{F}(t)$, ecuaciones (2.25) y (2.26), se calculan las propiedades de la función de ruido $\Gamma(t)$:

i) es Gaussiana y centrada en cero

$$\langle \Gamma(t) \rangle = 0 \quad (2.32)$$

ii) está delta-correlacionado,

$$\langle \Gamma(t)\Gamma(t') \rangle = \frac{2mk_B T(t) \gamma_0^2}{\tau^2} \delta(t-t') \quad (2.32a)$$

es decir que la intensidad del ruido es $\frac{mk_B T(t) \gamma_0^2}{\tau^2}$. En la ecuación (2.30) se incluye $\alpha(t)$ sólo para simplificar la notación, y está dada por

$$\alpha(t) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \ln T(t) . \quad (2.6)$$

La construcción de la ecuación de *Fokker-Planck* para la distribución de Probabilidades $W(Q,P,S;t)$, es ahora inmediata ya que los coeficientes de arrastre D_Q , D_P y D_S , se pueden identificar de las ecuaciones (2.28)-(2.30) y están dados por

$$D_Q = \frac{P(t)}{M} \quad (2.33)$$

$$D_P = -U'[Q(t)] + S(t) \quad (2.34)$$

$$D_S = \frac{m\gamma_0^2}{\tau} \alpha(t)Q(t) - \frac{m\gamma_0^2}{\tau} \frac{P(t)}{M} + \left[-\alpha(t) + \frac{1}{\tau} \right] S(t) \quad (2.35)$$

mientras que como coeficiente de difusión se tiene D_{SS}

$$D_{SS} = \frac{mk_B T(t) \gamma_0^2}{\tau^2} \quad (2.36)$$

de tal manera que la ecuación de *Fokker-Planck* que describe al problema es

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W(Q, P, S; t) = & - \frac{P}{M} \frac{\partial}{\partial Q} W(Q, P, S; t) + \{U'(Q) - S\} \frac{\partial}{\partial P} W(Q, P, S; t) \\ & + \frac{\partial}{\partial S} \left\{ \frac{m\gamma_0^2}{\tau} \left[-\alpha Q + \frac{P}{M} \right] + \left[-\alpha + \frac{1}{\tau} \right] S \right\} W(Q, P, S; t) \\ & + \frac{mk_B T \gamma_0^2}{\tau^2} \frac{\partial^2}{\partial S^2} W(Q, P, S; t) \quad (2.37) \end{aligned}$$

La ecuación de *Fokker-Planck* así obtenida presenta varias dificultades: a) El espacio de variables está ampliado por la variable S , que en nuestro problema tiene características de una fuerza; b) Los coeficientes de la ecuación son dependientes del tiempo y contienen las características del baño (τ, m) , del acoplamiento con la partícula (γ_0) y de agentes externos a través de la temperatura $T(t)$.

Es claro que esta ecuación de *Fokker-Planck* presenta dificultades para resolverse por métodos convencionales [16,18] principalmente debido a la dependencia temporal en los coeficientes de arrastre y en el coeficiente de difusión. No obstante, para condiciones iniciales conocidas $Q(0)$, $P(0)$, $S(0)$ y con $U(Q)=cte$, la solución $W(Q, P, S; t)$, es de forma *Gaussiana* [19], i.e. dado que el ruido original es un ruido *Gaussiano* y tanto los acoplamientos como las transformaciones hechas son lineales, puede escribirse como

$$W(Q, P, S; t) \approx \exp \left[- \frac{1}{2} \sum_{i,j} M_{ij}(t) (x_i - a_i(t)) (x_j - a_j(t)) \right] \quad (2.38)$$

donde $\{i, j\}$ representan a las variables que describen al sistema (Q, P, S) . La matriz M_{ij} es simétrica, positiva definida y representa las fluctuaciones de las variables mientras que las a_j

dan los promedios de las variables x_j . Con el objeto de expresar en forma cerrada estas cantidades, la ecuación de Fokker-Planck dada en (2.37) se escribe en términos matriciales,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W(x_1, x_2, x_3; t) = & - \sum_{ij}^N A_{ij}(t) \frac{\partial}{\partial x_i} W(x_1, x_2, x_3; t) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N B_{ij}(t) \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} W(x_1, x_2, x_3; t) \end{aligned} \quad (2.39)$$

Y las ecuaciones que deberán satisfacer M_{ij} y a_j son ²

$$\frac{d}{dt} a_i - \sum_j A_{ij}(t) a_j = 0 \quad (2.40)$$

y

$$\frac{d}{dt} M_{kl} + \sum_i 2 A_{ik}(t) M_{il} + \sum_i B_{ij}(t) M_{il} M_{jk} = 0 \quad (2.41)$$

Hasta aquí no se han incluido las características propias de nuestro problema, es decir (2.40-41) son válidas para una solución *gaussiana general*. De (2.37), tenemos que las matrices A_{ij} y B_{ij} están dadas por las expresiones siguientes

$$A = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{M} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{m \gamma_o^2 \alpha}{\tau} & - \frac{m \gamma_o^2}{M \tau} & \left(\alpha - \frac{1}{\tau} \right) \end{bmatrix} \quad (2.42)$$

y el único elemento no nulo de la matriz B_{ij} es

$$B_{ss} = \frac{mk_B T(t) \gamma_o^2}{\tau^2} \quad (2.43)$$

La sustitución de las ecuaciones (2.42) y (2.43) en (2.41)

² Ver apéndice A.

conduce a una solución para M de la forma³

$$M_{ij}(t) = C_{ij}(t) \frac{d}{dt} \ln q(t) \quad (2.44)$$

donde

$$q(t) = b_0 \int_0^t \left\{ \exp \left\{ \int_0^{t'} \left[\frac{2k_B T(t'') \gamma_0^2 m}{\tau^2} C_{SP}(t'') - \frac{2}{\tau} \right] dt'' \right\} dt' \right\}, \quad (2.45)$$

y $C_{ij}(t)$ una matriz simétrica, donde sus elementos quedan escritos en términos del elemento $C_{SP}(t)$, el cual satisface la ecuación cúbica siguiente

$$y^3 + 2 \left[\alpha - \frac{1}{\tau} \right] y^2 + \left\{ \left[\alpha - \frac{1}{\tau} \right]^2 + \frac{\gamma_0^2 m}{\tau M} \right\} y - \frac{\gamma_0^2 m}{\tau M} = 0 \quad (2.46)$$

donde la variable $y(t)$ está dada a través de la expresión

$$y(t) = \frac{2k_B T(t) \gamma_0^2 m}{\tau^2} C_{SP}(t). \quad (2.47)$$

De esta manera se obtiene la forma general para los elementos $C_{ij}(t)$,

$$C_{QQ}(t) = \frac{\gamma_0 \alpha(t)^2}{2k_B T(t) m} \left\{ y + \left[\alpha - \frac{1}{\tau} \right] \right\}^{-2} \quad (2.48)$$

$$C_{QP}(t) = \frac{\gamma_0^2 \alpha(t) C_{SP}(t)}{\tau \left\{ y + \left[\alpha - \frac{1}{\tau} \right] \right\}} \quad (2.49)$$

³ Ver apéndice B.

$$C_{QS}(t) = \frac{\tau \alpha(t)}{2k_B T(t) m} \left\{ Y + \left[\alpha - \frac{1}{\tau} \right] \right\}^{-1} \quad (2.50)$$

$$C_{PP}(t) = Y C_{SP}(t) \quad (2.51)$$

$$C_{SS}(t) = \frac{\tau^2}{2k_B T(t) m \gamma_0^2} \quad (2.52)$$

Aquí se aprecia la dependencia de la solución W con el tiempo de correlación τ , el parámetro de acoplamiento entre la partícula y el baño γ_0 y con respecto a las masas m y M sin embargo también aparece una dependencia explícita respecto a la temperatura $T(t)$. Estas expresiones nos dan la solución general y su análisis requerirá la solución de la ecuación cúbica (2.46), esto aunque factible, no deja de ser formal y si se quiere conocer algo más específico acerca de dicha solución es necesario obtener algunos casos límites. Los casos a analizar son :

i) El límite cuando el tiempo de correlación tiende a cero, $\tau \rightarrow 0$, en este límite el ruido de OU se puede transformar en un ruido blanco, pues corresponde al caso en que el tiempo de relajamiento de los modos normales, osciladores, es muy pequeño comparado con el tiempo macroscópico con el que se estudia el movimiento de la partícula Browniana.

Partiendo de las ecuaciones de Langevin Generalizadas (2.22) y (2.23)

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \frac{P(t)}{M} \quad (2.22)$$

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\nu'[Q(t)] - \int_0^t dt' \frac{\zeta(t-t')}{R(t)} \frac{d}{dt'} R(t')Q(t') + \mathcal{F}(t) \quad (2.23)$$

donde

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow 0} \zeta(t-t') &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{m\gamma_0^2}{\tau} \exp\left\{-\frac{|t-t'|}{\tau}\right\} \\ &= 2 m \gamma_0^2 \delta(t-t') \end{aligned} \quad (2.53)$$

entonces las ecuaciones de *Langevin Generalizadas* se ven reducidas a

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \frac{P(t)}{M} \quad , \quad (2.54)$$

$$\frac{dP(t)}{dt} = -u'[Q(t)] - \frac{2m\gamma_0^2}{R(t)} \frac{d}{dt} R(t)Q(t) + \mathcal{F}(t)$$

y desarrollando la derivada

$$\frac{dP(t)}{dt} = -u'[Q(t)] - 2m\gamma_0^2 \left\{ -\alpha(t)Q(t) + \frac{P(t)}{M} \right\} + \mathcal{F}(t) \quad (2.55)$$

ahora $\mathcal{F}(t)$ representa a la fuerza fluctuante para un ruido delta-correlacionado,

$$\langle \mathcal{F}(t) \rangle = 0$$

$$\langle \mathcal{F}(t)\mathcal{F}(t') \rangle = 2 m \gamma_0^2 k_B T(t) \delta(t-t') \quad (2.56)$$

las ecuaciones de *Langevin Generalizadas* (2.54) y (2.55) coinciden con el resultado que obtienen Brey y Casado[14] en la aproximación *Markoviana* para una distribución de frecuencias de tipo Debye donde su parámetro de acoplamiento ξ_0 y el nuestro γ_0 se relacionan a través de la frecuencia de corte de Debye

$$\gamma_0^2 = \frac{3\pi\xi_0}{2\omega_d^3} \quad . \quad (2.57)$$

Para este límite no es necesario ampliar el espacio de variables para conocer la forma de la ecuación de *Fokker-Planck*. De las ecuaciones (2.54-56) se identifican a los coeficientes de arrastre \mathcal{D}_Q , \mathcal{D}_P , y al de difusión \mathcal{D}_{PP} como

$$\mathcal{D}_Q = \frac{P}{M} \quad (2.58)$$

$$\mathcal{D}_P = -u'[Q] - 2m\gamma_0^2 \left\{ -\alpha Q + \frac{P}{M} \right\} \quad (2.59)$$

$$D_{PP} = m \gamma_0^2 k_B T \quad (2.60)$$

de tal manera que la ecuación de Fokker-Planck para la función de distribución de probabilidades en el espacio correspondiente $W(Q, P, ;t)$, es

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W(Q, P, ;t) = & - \frac{P}{M} \frac{\partial}{\partial Q} W(Q, P, ;t) + \{u' [Q] - 2m\gamma_0^2 \alpha Q\} \frac{\partial}{\partial P} W(Q, P, ;t) + \\ & + \frac{2m\gamma_0^2}{M\tau} \frac{\partial}{\partial P} \{P W(Q, P, ;t)\} + mk_B T \gamma_0^2 \frac{\partial^2}{\partial P^2} W(Q, P, ;t) \end{aligned} \quad (2.61)$$

Nuevamente podemos asegurar que para condiciones iniciales conocidas $Q(0)$, $P(0)$, y con $u(Q)=cte$, la solución $W(Q, P; t)$ es de forma *Gaussiana* [19],

$$W(Q, P; t) \approx \exp \left[- \frac{1}{2} \sum_{ij} M_{ij}(t) (x_i - a_i(t)) (x_j - a_j(t)) \right] \quad (2.62)$$

al reescribir la ecuación de Fokker-Planck en forma matricial como en (2.39)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W(x_1, x_2; t) = & - \sum_{ij}^N A_{ij}(t) \frac{\partial}{\partial x_i} W(x_1, x_2; t) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N B_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} W(x_1, x_2; t) \end{aligned} \quad (2.63)$$

las matrices A y B son

$$A = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{M} \\ 2m\gamma_0^2 \alpha & - \frac{2m\gamma_0^2}{M} \end{bmatrix} \quad (2.64)$$

$$y \quad B_{ij} \neq 0 \quad \text{es } B_{PP} = 4mk_B T \gamma_0^2 \quad (2.65)$$

Cuya solución será de la forma (2.38) y regresando a las ecuaciones que debe satisfacer la matriz $M(t)$ (2.41) y los

promedios $a(t)$ (2.40), sustituyendo las matrices A y B se obtiene⁴ :

para los promedios

$$a_0(t) = \bar{z}(t) \exp \left\{ \frac{-m\gamma_0^2}{M} t \right\} \quad (2.66)$$

$$a_p(t) = \{M\dot{\bar{z}}(t) - m\gamma_0^2\bar{z}(t)\} \exp \left\{ \frac{-m\gamma_0^2}{M} t \right\} \quad (2.67)$$

donde la función $\bar{z}(t)$ satisface la ecuación

$$\ddot{\bar{z}} - \left\{ \left\{ \frac{-m\gamma_0^2}{M} \right\}^2 + \frac{2m\gamma_0^2}{M} \alpha(t) \right\} \bar{z} = 0 \quad (2.68)$$

en la ecuación anterior aparece una dependencia explícita con la función que gobierna a la temperatura $T(t)$. Y respecto a M la solución a la ecuación (2.41) es de la forma (2.44)

$$M_{ij}(t) = C_{ij}(t) \frac{d}{dt} \ln q(t)$$

donde la matriz C_{ij} es simétrica y con entradas

$$C_{PP} = \frac{1}{4m\gamma_0 k_B T(t)} \quad (2.69)$$

$$C_{QQ} = \frac{1}{4k_B T(t)} \left\{ 2m\gamma_0^2 + 2\alpha(t)M + 2m\gamma_0^2 \sqrt{1 + \frac{2\alpha(t)M}{m\gamma_0^2}} \right\} \quad (2.70)$$

$$C_{QP} = \frac{M}{4k_B T(t)} \left\{ \frac{1}{M} + \sqrt{\frac{1}{M^2} + \frac{2\alpha(t)}{m\gamma_0^2 M}} \right\} \quad (2.71)$$

mientras que para la función $q(t)$ se obtiene la siguiente expresión

$$q(t) = b_0 \int_0^t \left\{ \exp \left\{ - \int_0^{t'} \left[2 \sqrt{\frac{(m\gamma_0^2)^2 + 2Mm\gamma_0^2\alpha(t'')}{M^2}} \right] dt'' \right\} \right\}$$

⁴Ver apéndice C.

$$\left. \left. \left. - 2\alpha(t'') - \frac{2m\gamma_0^2}{M} \right\} dt'' \right\} dt' . \quad (2.72)$$

Con lo que quedan definidas tanto la anchura, a través de M y los promedios de las variables a través de $a(t)$ para el caso de ruido blanco.

ii) Tomando como parámetro de pequeñez al cociente de masas

$$\frac{m}{M} \ll 1 \quad (2.73)$$

se puede obtener una solución aproximada por métodos perturbativos.

Partiendo de la ecuación cúbica

$$Y^3 + 2 \left[\alpha - \frac{1}{\tau} \right] Y^2 + \left\{ \left[\alpha - \frac{1}{\tau} \right]^2 + \frac{\gamma_0^2 m}{\tau M} \right\} Y - \frac{\gamma_0^2 m}{\tau M} = 0 \quad (2.46)$$

se desarrolla a la función $y(t)$ en términos del parámetro de pequeñez $k = \frac{m}{M} \ll 1$, es decir

$$y = y^{(0)} + k y^{(1)} + k^2 y^{(2)} + \dots \quad (2.74)$$

considerando sólo a orden lineal

$$y \cong y^{(0)} + k y^{(1)} \quad (2.75)$$

al sustituir (2.72) en (2.44)

$$\begin{aligned} & \left\{ y^{(0)} + k y^{(1)} \right\}^3 + 2 \left\{ \alpha - \frac{1}{\tau} \right\} \left\{ y^{(0)} + k y^{(1)} \right\}^2 + \\ & \left[\left\{ \alpha - \frac{1}{\tau} \right\}^2 + \frac{\gamma_0^2}{\tau} k \right] \left\{ y^{(0)} + k y^{(1)} \right\} - \frac{\gamma_0^2}{\tau^2} k = 0 \end{aligned} \quad (2.76)$$

y al desarrollar los binomios, igualando términos en potencias de

k se obtiene:

a orden cero

$$\{y^{(0)}\}^3 + 2\left\{\alpha - \frac{1}{\tau}\right\} \{y^{(0)}\}^2 + \left\{\alpha - \frac{1}{\tau}\right\}^2 y^{(0)} = 0 \quad (2.77)$$

a orden lineal

$$3\{y^{(0)}\}^2 y^{(1)} + 2\left\{\alpha - \frac{1}{\tau}\right\} \{2y^{(0)}\} y^{(1)} + \left\{\alpha - \frac{1}{\tau}\right\}^2 \{y^{(1)}\} + \\ + \frac{\gamma_0^2}{\tau} y^{(0)} - \frac{\gamma_0^2}{\tau^2} = 0 \quad (2.78)$$

al resolver la ecuación (2.74) se obtienen dos posibles soluciones

$$y_1^{(0)} = 0 \quad y_2^{(0)} = -\left\{\alpha - \frac{1}{\tau}\right\} \quad (2.79)$$

y para saber cual de las dos es aceptable, se sustituyen ambas en (2.78) la segunda solución conduce a una inconsistencia, entonces la solución válida es

$$y^{(0)} = 0 \quad (2.80)$$

la cual conduce a la solución de (2.78), que es

$$y^{(1)} = \frac{\gamma_0^2}{\tau^2} \left\{\alpha - \frac{1}{\tau}\right\}^{-2} \quad (2.81)$$

y entonces a orden lineal la función $y(t)$ es

$$y(t) = k \frac{\gamma_0^2}{\tau^2} \left\{\alpha(t) - \frac{1}{\tau}\right\}^{-2} . \quad (2.82)$$

Lo cual indica que $C_{SP}(t)$, a orden lineal en k , es

$$C_{SP}(t) = \left\{\alpha(t) - \frac{1}{\tau}\right\}^{-2} \frac{1}{2m k_B T(t)} k . \quad (2.83)$$

Con esta solución para $C_{SP}(t)$ se pueden conocer los otros elementos de la matriz $C_{ij}(t)$, pues sustituyendo (2.83) en las ecuaciones (2.48-52) y siendo consistentes con el orden lineal en k se obtienen

$$C_{00}(t) = \alpha^2(t) \frac{\gamma_0^{2m}}{2k_B T(t)} \left\{\alpha(t) - \frac{1}{\tau}\right\}^{-1} +$$

$$- k \alpha^2(t) \frac{\gamma_0^2}{\tau^2} \frac{\gamma_0^2 m}{k_B T(t)} \left\{ \alpha(t) - \frac{1}{\tau} \right\}^{-4} \quad (2.84)$$

$$C_{QP}(t) = k \frac{\gamma_0^2}{2\tau k_B T(t)} \alpha(t) \left\{ \alpha(t) - \frac{1}{\tau} \right\}^{-3} \quad (2.85)$$

$$C_{QS}(t) = \frac{\alpha(t)\tau}{2k_B T(t)} \left\{ \alpha(t) - \frac{1}{\tau} \right\}^{-1} - k \frac{\alpha(t)\tau}{2k_B T(t)} \left\{ \alpha(t) - \frac{1}{\tau} \right\}^{-4} \quad (2.86)$$

$$C_{PP}(t) = 0 \quad (2.87)$$

$$C_{SP}(t) = k \frac{1}{2k_B T(t)m} \left\{ \alpha(t) - \frac{1}{\tau} \right\}^{-2} \quad (2.88)$$

$$C_{SS}(t) = \frac{\tau^2}{2k_B T(t)\gamma_0^2 m} \quad (2.89)$$

lo cual concluye la búsqueda de la matriz C . Pero para completar la solución resta obtener la función $g(t)$ sustituyendo en la ecuación (2.45) la entrada de la matriz $C_{SP}(t)$ se obtiene

$$g(t) = b_0 \int_0^t \left\{ \exp \left\{ - \int_0^{t'} \left\{ 2 \frac{\gamma_0^2}{\tau^2} k \left\{ \alpha(t'') - \frac{1}{\tau} \right\}^{-2} - \frac{2}{\tau} \right\} dt'' \right\} \right\} dt' \quad (2.90)$$

con lo cual está completamente definida la anchura, M , de la gaussiana, solución de la ecuación de Fokker-Planck .

CAPITULO III

SISTEMA CUÁNTICO EN UN BAÑO TÉRMICO

Este capítulo está dedicado al estudio de la interacción que existe entre un sistema cuántico y un baño térmico compuesto por osciladores cuánticos[4], a través de la obtención de las ecuaciones de *Langevin Generalizadas* que describen la evolución del sistema.

En una primera parte se plantea el modelo que estudiaron E. Cortés, B.J. West and K. Lindenberg[6,10], que considera una temperatura constante para el baño térmico y en la segunda parte es una aportación original en la cual se agrega una dependencia temporal a la Temperatura. En ambos casos se aplica el método de Zwanzig[5] descrito en el primer capítulo.

OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE LANGEVIN GENERALIZADA PARA UNA TEMPERATURA CONSTANTE EN EL BAÑO

Para la descripción del conjunto sistema-baño es necesario partir de los operadores de creación (aniquilación) $a^+(a)$ y $b_i^+(b_i)$ para el sistema y para el baño respectivamente, donde $b_i^+(b_i)$ crea (destruye) una excitación de tipo i con una energía $\hbar\omega_i$ en el baño. El sistema a considerar posee un sólo grado de libertad y su acoplamiento con el baño es bilineal, i.e. lineal en las variables del sistema y lineal en las variables del baño.

$$H_{int} = - \frac{i}{\hbar} (a^+ + a) \sum_i \gamma_i (b_i^+ + b_i) \quad (3.1)$$

nuevamente las cantidades γ_i miden dicho acoplamiento.

De aquí que el *Hamiltoniano Cuántico Total* se ve expresado como

$$H = H_S(a^+, a) + H_B(\{b_i^+, b_i\}) - \frac{i}{\hbar}(a^+ + a) \sum_i \gamma_i (b_i^+ + b_i) \quad (3.2)$$

donde el Hamiltoniano del baño aislado es

$$H_B(\{b_i^+, b_i\}) = \sum_i \hbar\omega_i b_i^+ b_i \quad (3.3)$$

y sustituyendolo en (3.2) queda

$$H = H_S(a^+, a) + \sum_i \hbar\omega_i b_i^+ b_i - \frac{i}{\hbar} (a^+ + a) \sum_i \gamma_i (b_i^+ + b_i) \quad (3.4)$$

el segundo y tercer miembro del hamiltoniano juegan el mismo papel que H_{SB} del caso clásico, de manera que podemos etiquetarlos como:

$$H_{SB} = \sum_i \hbar\omega_i b_i^+ b_i - (a^+ + a) \sum_i \frac{i}{\hbar} \gamma_i (b_i^+ + b_i) \quad (3.4a)$$

La construcción de las ecuaciones de movimiento se realiza en el esquema de Heisenberg tomando al *Hamiltoniano Cuántico Total*, ecuación (3.4), entonces se obtienen las ecuaciones de movimiento para los operadores que describen al conjunto; para el sistema

$$\frac{d}{dt} a = \frac{i}{\hbar} [H, a] \quad (3.5)$$

y sustituyendo el hamiltoniano (3.2) se tienen las expresiones siguientes como ecuaciones de movimiento para los operadores

$$\frac{d}{dt} a = \frac{i}{\hbar} [H_S, a] + \sum_i \frac{i}{\hbar} \gamma_i (b_i^+ + b_i) \quad (3.6)$$

$$\frac{d}{dt} a^+ = - \frac{i}{\hbar} [H_S, a^+] - \sum_i \frac{i}{\hbar} \gamma_i (b_i^+ + b_i) \quad (3.7)$$

y para cada oscilador cuántico del baño

$$\frac{d}{dt} b_i = \frac{i}{\hbar} [H, b_i] \quad (3.8)$$

i.e.

$$\frac{d}{dt} b_i = - i\omega_i b_i + (a^+ + a) \frac{i}{\hbar} \left[b_i, \sum_i \gamma_i (b_i^+ + b_i) \right] \quad (3.9)$$

de donde resultan las ecuaciones de movimiento para b_1 y su conjugado b_1^+

$$\frac{d}{dt} b_1 = -i\omega_1 b_1 + (a^+ + a) \frac{i}{\hbar} \gamma_1 \quad (3.10)$$

$$\frac{d}{dt} b_1^+ = +i\omega_1 b_1^+ - (a^+ + a) \frac{i}{\hbar} \gamma_1 \quad (3.11)$$

para la evaluación de los conmutadores que aparecen en las ecuaciones anteriores se ha hecho uso de las relaciones de conmutación entre los operadores involucrados y son

$$[a, a^+] = 1, \quad [b_1, b_1^+] = \delta_{1j} \quad (3.12)$$

Siguiendo el método de Zwanzig[5] lo que procede es eliminar a los operadores del baño en las ecuaciones de movimiento del sistema, así que es necesario resolver las ecuaciones (3.10) y (3.11). La forma de dichas ecuaciones corresponde a una ecuación diferencial de primer orden, no-homogénea y puede resolverse por los métodos tradicionales[21], una vez resueltas se tiene

$$b_1(t) = b_1(0) \exp\{-i\omega_1 t\} + \frac{i}{\hbar} \gamma_1 \int_0^t dt' \exp\{-i\omega_1(t-t')\} [a^+(t') + a(t')] \quad (3.13)$$

e integrando por partes se obtiene

$$b_1(t) - \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [a^+(t) + a(t)] = \left[b_1(0) - \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [a^+(0) + a(0)] \right] \exp\{-i\omega_1 t\} - \frac{1}{\hbar\omega_1} \gamma_1 \int_0^t dt' \exp\{-i\omega_1(t-t')\} [\dot{a}^+(t') + \dot{a}(t')] \quad (3.14)$$

con esta solución es posible obtener de manera inmediata la solución para el operador conjugado b_1^+

$$b_1^+(t) - \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [a^+(t) + a(t)] =$$

$$\begin{aligned}
& + \left[\mathbf{b}_1^+(0) - \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [\mathbf{a}^+(0) + \mathbf{a}(0)] \right] \exp\{i\omega_1 t\} + \\
& - \frac{1}{\hbar\omega_1} \gamma_1 \int_0^t dt' \exp\{i\omega_1(t-t')\} [\dot{\mathbf{a}}^+(t') + \dot{\mathbf{a}}(t')]. \quad (3.15)
\end{aligned}$$

Hasta aquí se ha obtenido la solución de las ecuaciones de movimiento del baño y lo que sigue, de acuerdo al método de Zwanzig, es sustituirlas en las ecuaciones de movimiento del sistema lo cual conduce a la eliminación deseada y a las ecuaciones siguientes

para \mathbf{a}

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \mathbf{a} &= \frac{i}{\hbar} [H_S, \mathbf{a}] + i \sum_i 2 \frac{\gamma_i^2}{\hbar^2 \omega_i} [\mathbf{a}^+(t) + \mathbf{a}(t)] + \\
& - i\hbar \int_0^t dt' \xi(t-t') [\dot{\mathbf{a}}^+(t') + \dot{\mathbf{a}}(t')] + i \mathcal{F}_0(t) \quad (3.16)
\end{aligned}$$

y para \mathbf{a}^+

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \mathbf{a}^+ &= - \frac{i}{\hbar} [H_S, \mathbf{a}^+] - i \sum_i 2 \frac{\gamma_i^2}{\hbar^2 \omega_i} [\mathbf{a}^+(t) + \mathbf{a}(t)] + \\
& + i\hbar \int_0^t dt' \xi(t-t') [\dot{\mathbf{a}}^+(t') + \dot{\mathbf{a}}(t')] - i \mathcal{F}_0(t) \quad (3.16a)
\end{aligned}$$

donde $\xi(t-t')$ se define como

$$\xi(t-t') = \frac{2}{\hbar} \sum_i \frac{\gamma_i^2}{\hbar^2 \omega_i} \cos\{\omega_i(t-t')\} \quad (3.17)$$

y se identifica como el *Kernel de disipación*, mientras que $\mathcal{F}_0(t)$ se le define a través de la siguiente expresión

$$\mathcal{F}_0(t) = \sum_i \frac{\gamma_i}{\hbar} \left\{ \left[\mathbf{b}_i^+(0) - \frac{\gamma_i}{\hbar\omega_i} [\mathbf{a}^+(0) + \mathbf{a}(0)] \right] \exp\{i\omega_i t\} + \right.$$

$$+ \left\{ \mathbf{b}_1(0) - \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [\mathbf{a}^+(0) + \mathbf{a}(0)] \right\} \exp\{-i\omega_1 t\} \quad (3.18)$$

y se interpreta como el *operador de ruido*.

Continuando con el método de Zwanzig hace falta agregar las características estadísticas al problema, para lo que debemos notar que en la expresión (3.18) se observa que $\mathcal{F}_0(t)$ depende de las condiciones iniciales del baño a través de los operadores $\mathbf{b}_1(0)$. Por lo tanto las características estadísticas de $\mathcal{F}_0(t)$ estarán dadas a través de los promedios mecánico-estadísticos que se obtengan de la matriz de densidad inicial del conjunto sistema-partícula, pues se supone que dicha fuerza fluctúa alrededor de los estados iniciales del baño. La matriz de densidad que corresponde a estas restricciones es canónica, por razones semejantes al caso clásico expuestas en la segunda parte del primer capítulo, así se escogen como estados iniciales que describen al baño a \mathbf{B}_1^+ y \mathbf{B}_1

$$\mathbf{B}_1 = \left[\mathbf{b}_1(0) - \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [\mathbf{a}^+(0) + \mathbf{a}(0)] \right] \quad (3.19)$$

y

$$\mathbf{B}_1^+ = \left[\mathbf{b}_1^+(0) - \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [\mathbf{a}^+(0) + \mathbf{a}(0)] \right] \quad (3.20)$$

que están desplazados respecto a los originales \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}^+ . Y el hamiltoniano \mathbf{H}_{SB} se ve modificado

$$\mathbf{H}_{SB}^{(m)} = \sum_i \hbar \omega_i \mathbf{B}_1^+ \mathbf{B}_1 \quad (3.21)$$

entonces la matriz de densidad se define como

$$\rho \approx \exp \left[- \frac{\mathbf{H}_{SB}^{(m)}}{k_B T} \right]. \quad (3.22)$$

Al haber modificado el Hamiltoniano del baño es necesario reinterpretar al hamiltoniano del sistema \mathbf{H}_S , de tal forma que dicho hamiltoniano también será modificado y se denota como $\mathbf{H}_S^{(m)}$

$$\mathbf{H}_S^{(m)} = \mathbf{H}_S(\mathbf{a}^+, \mathbf{a}) - \sum_i \frac{\gamma_i^2}{\hbar \omega_i} [\mathbf{a}^+(t) + \mathbf{a}(t)]^2. \quad (3.23)$$

Regresando a las características estadísticas del operador $\mathcal{F}(t)$ se hace uso de la matriz de densidad ρ , ecuación (3.22), y se obtienen las siguientes características:

i) es *Gaussiano* y centrado en cero

$$\langle \mathcal{F}_0(t) \rangle = 0 \quad (3.24)$$

ii) satisface una relación de *Fluctuación-Disipación Generalizada*

$$\xi(t-t') = \sum_i \Xi_i(t-t') \frac{1}{\hbar \omega_i} \tanh \left[\frac{\hbar \omega_i}{2k_B T} \right] \quad (3.25)$$

Para obtener dicha relación se analizan las funciones de correlación del operador $\mathcal{F}_0(t)$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{F}_0(t) \mathcal{F}_0(t') \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_i \gamma_i^2 (2n_i + 1) \cos \omega_i(t-t') + \\ &\quad - \frac{i}{\hbar^2} \sum_i \gamma_i^2 \text{sen } \omega_i(t-t') \end{aligned} \quad (3.26)$$

y

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{F}_0(t') \mathcal{F}_0(t) \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_i \gamma_i (2n_i + 1) \cos \omega_i(t-t') \\ &\quad + \frac{i}{\hbar^2} \sum_i \gamma_i^2 \text{sen } \omega_i(t-t') \end{aligned} \quad (3.27)$$

donde el valor esperado del operador de número (Bose) n_i esta

determinado a través de la matriz de densidad, pues se define como

$$n_i = \langle B_i^\dagger B_i \rangle = \frac{1}{\exp\{\hbar\omega_i/k_B T\} - 1} \quad (3.28)$$

entonces la forma simetrizada de la función de correlación es

$$\langle \mathcal{F}_0(t)\mathcal{F}_0(t') + \mathcal{F}_0(t')\mathcal{F}_0(t) \rangle = \sum_i \Xi_i(t-t') \quad (3.29)$$

donde Ξ_i denota a

$$\Xi_i(t-t') = \frac{2}{\hbar^2} \gamma_i^2 \cos\omega_i(t-t') \coth\left[\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right], \quad (3.30)$$

comparando esta última expresión con el término de *disipación* ecuación (3.17), resulta que la *Relación Fluctuación-Disipación* buscada es

$$\xi(t-t') = \sum_i \Xi_i(t-t') \frac{1}{\hbar\omega_i} \tanh\left[\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right].$$

con lo que la ecuación de *Langevin Generalizada Cuántica* para a puede escribirse en la forma:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} a &= \frac{i}{\hbar} [H_s^{(m)}, a] + \\ &- i\hbar \int_0^t dt' \xi(t-t') [\dot{a}^\dagger(t') + \dot{a}(t')] + i \mathcal{F}_0(t) \end{aligned} \quad (3.31)$$

y la ecuación de *Langevin Generalizada Cuántica* para el operador a^\dagger es la conjugada correspondiente. El operador de la *Fuerza Estocástica* está bien definido y corresponde a un *ruido gaussiano, centrado en cero* y satisface una relación *Fluctuación-Disipación*. Dicha relación implica conocer explícitamente el espectro de frecuencias de los osciladores del baño y notamos que la temperatura también aparece de forma explícita.

Para comparar con el caso clásico se necesita tomar el límite $\hbar \rightarrow 0$ en la relación *Fluctuación-Disipación Cuántica*

ecuación (3.30)

$$\begin{aligned} \lim_{\hbar \rightarrow 0} \xi(t-t') &= \lim_{\hbar \rightarrow 0} \sum_i \Xi_i(t-t') \frac{1}{\hbar\omega_i} \tanh\left(\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right) = \\ &= \sum_i \Xi_i(t-t') \frac{1}{k_B T} = \Xi(t-t') \frac{1}{k_B T} \\ \lim_{\hbar \rightarrow 0} \xi(t-t') &= \Xi(t-t') \frac{1}{k_B T} \end{aligned} \quad (3.32)$$

que coincide con la relación *Fluctuación-Disipación Clásica* que aparece en el capítulo I, ecuación (1.36).

OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE LANGEVIN GENERALIZADA PARA UNA TEMPERATURA CON DEPENDENCIA TEMPORAL .

El modelo a estudiar en esta parte es un sistema cuántico sumergido en un baño compuesto por osciladores cuánticos. Se describe al conjunto(sistema-baño) a partir de los operadores de creación (aniquilación) $a^+(a)$, $b_i^+(b_i)$ del sistema y de cada oscilador del baño respectivamente y la interacción entre el sistema y el baño es bilineal. Dado que en la primera parte se ha estudiado el mismo modelo pero con una temperatura constante se partirá de algunos de los resultados deducidos en la sección anterior.

El primer paso es hacer ciertas modificaciones en las ecuaciones de movimiento para los osciladores cuánticos que componen el baño en ausencia del sistema. Partiendo de las ecuaciones para los osciladores del baño aislado, que se obtienen del Hamiltoniano H_B ecuación (3.3)

$$H_B(\{b_i^+ b_i\}) = \sum_i \hbar\omega_i b_i^+ b_i$$

las cuales son

$$\frac{d}{dt} b_i = -i\omega_i b_i \quad (3.33)$$

$$\frac{d}{dt} b_i^+ = + i\omega_i b_i^+ \quad (3.34)$$

se propone que la modificación a hacerse en cada una de las ecuaciones sea agregándoles un término disipativo

$$\frac{d}{dt} b_i = - i\omega_i b_i + \alpha(t) b_i \quad (3.35)$$

$$\frac{d}{dt} b_i^+ = + i\omega_i b_i^+ + \beta(t) b_i^+ \quad (3.36)$$

estas nuevas ecuaciones representen ecuaciones disipativas efectivas para el baño, para el cual se supone que la temperatura se modifica a través de un mecanismo externo. La pregunta ahora es ¿Cómo hallar los valores explícitos de las funciones α y β ? Para esto sabemos que la matriz de densidad debe satisfacer la ecuación de Von Neumann[20]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = [H_B, \rho] \quad (3.37)$$

y ρ , la matriz de densidad esta definida a través del hamiltoniano del baño la cual suponemos que corresponde a un ensamble canónico

$$\rho \approx \exp \left[- \frac{H_B}{k_B T(t)} \right]. \quad (3.38)$$

es claro que esta matriz de densidad conmuta con el hamiltoniano del baño, de manera que el conmutador del lado derecho en la ecuación (3.37) se anula, $[H_B, \rho]=0$. Entonces lo que resta resolver está del lado izquierdo de la ecuación (3.37)¹, de donde se obtiene la siguiente relación para los parámetros α y β

$$\alpha(t) = \beta(t) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \ln T(t) \quad (3.39)$$

Conocido el parámetro $\alpha(t)$ se procede a incluirlo en las ecuaciones de movimiento para los modos normales que componen al baño, i.e.

$$\frac{d}{dt} b_i = - \{i\omega_i - \alpha(t)\} b_i + (a^+ + a) \frac{i}{\hbar} \gamma_i \quad (3.40)$$

¹Ver apéndice D.

$$\frac{d}{dt} b_1^+ = \{i\omega_1 + \alpha(t)\} b_1^+ - (a^+ + a) \frac{i}{\hbar} \gamma_1 \quad (3.41)$$

para simplificar la notación no se incluye la expresión explícita para α . Procediendo con el método de Zwanzig se resuelven las ecuaciones de movimiento (3.40) y (3.41), para después eliminar los operadores del baño en las ecuaciones de movimiento del sistema. Así la solución a la ecuación (3.40) es²

$$b_1(t) - \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [a^+(t) + a(t)] = \left[b_1(0) - \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [a^+(0) + a(0)] \right] \times \\ \times \mathcal{R}^{-1}(t) \exp\{-i\omega_1 t\} - \frac{1}{\hbar\omega_1} \gamma_1 \int_0^t dt' \exp\{-i\omega_1(t-t')\} \times \\ \left[[\dot{a}^+(t') + \dot{a}(t')] - [a^+(t') + a(t')] \alpha(t') \right] \sqrt{\frac{T(t)}{T(t')}} \quad (3.42)$$

$$\text{donde } \mathcal{R}(t) = \sqrt{\frac{T(0)}{T(t)}} \quad (3.43)$$

y para su conjugado b_1^+ , la solución es

$$b_1^+(t) - \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [a^+(t) + a(t)] = \left[b_1^+(0) - \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [a^+(0) + a(0)] \right] \times \\ \times \mathcal{R}^{-1}(t) \exp\{+i\omega_1 t\} - \frac{1}{\hbar\omega_1} \gamma_1 \int_0^t dt' \exp\{+i\omega_1(t-t')\} \times \\ \left[[\dot{a}^+(t') + \dot{a}(t')] - [a^+(t') + a(t')] \alpha(t') \right] \sqrt{\frac{T(t)}{T(t')}} \quad (3.44)$$

Eliminando directamente los operadores del baño, (b_1, b_1^+) , de las ecuaciones de movimiento para los operadores que describen al sistema, (3.6) y (3.7), se obtienen las siguientes ecuaciones :
para a

$$\frac{d}{dt} a = \frac{i}{\hbar} [H_S, a] + i \sum_i 2 \frac{\gamma_i^2}{\hbar^2 \omega_i} [a^+(t) + a(t)] +$$

²Ver apéndice E.

$$\begin{aligned}
& - i\hbar \int_0^t dt' \xi(t-t') \left\{ [\dot{a}^+(t') + \dot{a}(t')] + \right. \\
& \left. - [a^+(t') + a(t')] \alpha(t') \right\} \sqrt{\frac{T(t)}{T(t')}} + i \mathcal{F}(t)
\end{aligned} \tag{3.45}$$

y para su conjugado a^+

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} a^+ &= - \frac{i}{\hbar} [H_S, a^+] - i \sum_1 2 \frac{\gamma_1^2}{\hbar^2 \omega_1} [a^+(t) + a(t)] + \\
& + i\hbar \int_0^t dt' \xi(t-t') \left\{ [\dot{a}^+(t') + \dot{a}(t')] + \right. \\
& \left. - [a^+(t') + a(t')] \alpha(t') \right\} \sqrt{\frac{T(t)}{T(t')}} - i \mathcal{F}(t)
\end{aligned} \tag{3.46}$$

donde $\xi(t-t')$ se define como

$$\xi(t-t') = \frac{2}{\hbar} \sum_1 \frac{\gamma_1^2}{\hbar^2 \omega_1} \cos\{\omega_1(t-t')\} \tag{3.47}$$

y no presenta modificación alguna respecto al Kernel de disipación de la primera parte de este capítulo, ecuación (3.17), sin embargo a $\mathcal{F}(t)$, la *Función de Ruido*, se define como

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}(t) &= \sum_1 \frac{\gamma_1}{\hbar} \left\{ \left[b_1^+(0) - \frac{\gamma_1}{\hbar \omega_1} [a^+(0) + a(0)] \right] \mathcal{R}^{-1}(t) \exp\{i\omega_1 t\} + \right. \\
& \left. + \left[b_1(0) - \frac{\gamma_1}{\hbar \omega_1} [a^+(0) + a(0)] \right] \mathcal{R}^{-1}(t) \exp\{-i\omega_1 t\} \right\}
\end{aligned} \tag{3.48}$$

la cual sí presenta modificaciones respecto a la función de ruido que se obtiene cuando la temperatura del baño es constante (3.18). Dichas modificaciones están en la dependencia respecto a

la temperatura del baño a través de la función $\mathcal{R}(t) = \sqrt{\frac{T(0)}{T(t)}}$.

Lo que sigue es obtener las características estadísticas de

la *Función de Ruido*, escogiendo nuevamente una matriz de densidad que corresponda al caso de un ensamble canónico-cuántico de estados del baño desplazados respecto a los originales, es decir, sobre un hamiltoniano para el baño modificado

$$\mathbf{H}_{SB}^{(m)} = \sum_i \hbar \omega_i \left\{ \left[\mathbf{b}_i(0) - \frac{\gamma_i}{\hbar\omega_i} [\mathbf{a}^+(0) + \mathbf{a}(0)] \right] + \text{C.H.} \right\} \quad (3.49)$$

(C.H. significa Conjugado Hermitiano)

$$\rho \approx \exp \left[- \frac{\mathbf{H}_{SB}^{(m)}}{k_B T(0)} \right]. \quad (3.50)$$

Dado que los promedios se hacen sobre los estados iniciales del baño, no se ve afectada la *Gaussianidad* de la *Fuerza Fluctuante*, ni su promedio,

$$\langle \mathcal{F}(t) \rangle = \mathcal{R}^{-1}(t) \langle \mathcal{F}_0(t) \rangle = 0 \quad (3.51)$$

la relación entre la *Fuerza Fluctuante* y el *Kernel disipativo* se determina a través de la forma simetrizada de la *Función de Correlación*

$$\langle \mathcal{F}(t) \mathcal{F}(t') \rangle + \mathcal{F}(t') \mathcal{F}(t) = \langle \mathcal{F}_0(t) \mathcal{F}_0(t') + \mathcal{F}_0(t') \mathcal{F}_0(t) \rangle \times \\ \times \mathcal{R}^{-1}(t) \mathcal{R}^{-1}(t')$$

$$\langle \mathcal{F}(t) \mathcal{F}(t') \rangle + \mathcal{F}(t') \mathcal{F}(t) = \sum_i \Xi_i(t-t') \quad (3.52)$$

con $\Xi_i(t-t')$

$$\Xi_i(t-t') = \frac{2}{\hbar^2} \gamma_i^2 \cos \omega_i(t-t') \coth \left[\frac{\hbar \omega_i}{2k_B T(0)} \right] \mathcal{R}^{-1}(t) \mathcal{R}^{-1}(t'), \quad (3.53)$$

tal como para el caso de Temperatura constante, y entonces relacionando la función de correlación (3.52) y el término disipativo (3.47) se obtiene

$$\xi(t-t') = \sum_i \Xi_i(t-t') \frac{1}{\hbar\omega_i} \mathcal{R}(t) \mathcal{R}(t') \tanh\left(\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T(0)}\right) ,$$

o bien incluyendo explícitamente a la función de la *Temperatura* se obtiene la *Relación Fluctuación-Disipación*:

$$\xi(t-t') = \sum_i \Xi_i(t-t') \frac{1}{\hbar\omega_i} \frac{T(0)}{\sqrt{T(t)T(t')}} \tanh\left(\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T(0)}\right) . \quad (3.54)$$

Cuando se redefine al Hamiltoniano del baño surge nuevamente la necesidad de redefinir al Hamiltoniano del sistema, que en este caso está dado por

$$\mathbf{H}_S^{(m)} = \mathbf{H}_S(\mathbf{a}^+, \mathbf{a}) - \sum_i \frac{\gamma_i^2}{\hbar\omega_i} [\mathbf{a}^+(t) + \mathbf{a}(t)]^2 . \quad (3.55)$$

Quedando de esta manera la *Ecuación de Langevin Generalizada* para el sistema completamente definida por la expresión siguiente

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{a} = & \frac{i}{\hbar} \left[\mathbf{H}_S^{(m)}, \mathbf{a} \right] - i\hbar \int_0^t dt' \xi(t-t') \left\{ [\dot{\mathbf{a}}^+(t') + \dot{\mathbf{a}}(t')] + \right. \\ & \left. - [\mathbf{a}^+(t') + \mathbf{a}(t')] \alpha(t') \right\} \sqrt{\frac{T(t)}{T(t')}} + i \mathcal{F}(t) \end{aligned} \quad (3.56)$$

y para el conjugado hermitiano de la misma, pues el carácter estocástico de dichas ecuaciones está bien determinado por la *Gaussianidad* de $\mathcal{F}(t)$ y por la *Relación de Fluctuación-Disipación*, ecuación (3.54).

Debemos hacer énfasis en las diferencias que presenta esta ecuación de *Langevin Generalizada Cuántica*, respecto a la ecuación correspondiente al caso en que la temperatura del baño permanece constante, ecuación (3.31):

-A diferencia de la ecuación (3.31), en la ecuación (3.56), aparece de manera explícita la dependencia con la evolución de la temperatura, desde el inicio $t=0$ hasta el tiempo t

- Aparece una nueva contribución en el término con memoria, dicha contribución es proporcional a los operadores de creación "a⁺" y aniquilación "a" que describen al sistema, es decir es un nuevo término que incluye la historia de dichos operadores.

- Y en el límite T = constante se recupera la ecuación de Langevin Generalizada Cuántica de la sección anterior

Calculando la relación Fluctuación-Disipación Cuántica (3.54) en el límite $\hbar \rightarrow 0$,

$$\begin{aligned} \lim_{\hbar \rightarrow 0} \xi(t-t') &= \lim_{\hbar \rightarrow 0} \sum_i \Xi_i(t-t') \frac{1}{\hbar \omega_i} \frac{T(0)}{\sqrt{T(t)T(t')}} \tanh \left(\frac{\hbar \omega_i}{2k_B T(0)} \right) \\ &= \sum_i \Xi_i(t-t') \frac{1}{k_B T(0)} \frac{T(0)}{\sqrt{T(t)T(t')}} \end{aligned}$$

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \xi(t-t') = \Xi(t-t') \frac{1}{k_B \sqrt{T(t)T(t')}} \quad (3.57)$$

$$\text{con} \quad \Xi = \sum_i \Xi_i(t-t')$$

se obtiene la relación Fluctuación-Disipación del caso clásico analizado en el capítulo II, ecuación (2.17), lo que indica la posibilidad de reducir nuestros resultados al caso clásico.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El principal objetivo de este trabajo lo constituye el estudio de la interacción bilineal entre una partícula browniana y un baño térmico con dependencia temporal en la temperatura. En una primera parte se analiza una partícula clásica y en una segunda se analiza un sistema cuántico, para ambos regímenes se describe un proceso *No-Markoviano*.

En el régimen clásico fué posible obtener la ecuación de *Fokker-Planck* y su solución más general, una vez conocida la ecuación de Langevin Generalizada[14], dicha solución corresponde a una *Gaussiana*. Para dos casos límites se obtuvo de forma explícita la solución:

i) En el límite Markoviano, dicha solución coincide con la obtenida por Brey y Casado[14], haciendo las suposiciones pertinentes para nuestra constante de acoplamiento respecto a la constante de acoplamiento de ellos.

ii) En el límite $k = \frac{m}{M} \ll 1$, donde se tomó como parámetro de pequeñez a dicho cociente k se obtuvo una solución aproximada por métodos perturbativos la cual describe aún un proceso no-Markoviano.

En el régimen cuántico, capítulo III, se obtuvo la ecuación de *Langevin Generalizada* de forma explícita, para cuando el baño presenta una dependencia temporal en la temperatura. Se encontró así mismo una *Relación Fluctuación-Disipación* en la cual, a diferencia del caso en que la temperatura es constante, aparece una dependencia con respecto a los valores de la temperatura a dos tiempos diferentes, dichos tiempos corresponden a los escogidos para evaluar la correlación de las fluctuaciones. Recuperándose la ecuación de Langevin Generalizada y la relación *Fluctuación-Disipación* de la primera sección si se considera $T(t)=cte$.

En el límite clásico $\hbar \rightarrow 0$ se recuperan los resultados

obtenidos en el capítulo II.

En la literatura se han estudiado otros tipos de acoplamientos entre el sistema y el baño, como ejemplo podemos mencionar algunos trabajos de E.Cortés y K. Lindenberg [6,7,11] así como la tesis doctoral de Mencia[9]. El mismo Zwanzig en un desarrollo formal no particulariza la interacción baño-sistema. Es importante señalar que cuando la interacción sistema-baño es lineal en las coordenadas del sistema la ecuación de *Langevin Generalizada* correspondiente mantiene un ruido aditivo y si la interacción es no lineal el ruido es *multiplicativo*. El problema estudiado en esta tesis bien podría aplicarse para tratar este tipo de acoplamiento, no lineal, en presencia de la temperatura dependiente del tiempo y ver cual es la contribución de estos efectos. Otro aspecto a estudiar lo constituye el tratamiento del ruido externo, que se menciona en el primer capítulo de este trabajo, prestando especial atención a la influencia de la temperatura y el ruido exterior. Así mismo la generalización al caso *cuántico* del problema de ruido externo constituye otro tema que puede abordarse con los métodos desarrollados en esta tesis. De todas estas alternativas la más inmediata consiste en aplicar nuestros resultados cuánticos a un sistema estudiado por W.Magnus y W.Schoenmaker[22], el sistema al que se refieren es un electrón sumergido en un conjunto de fonones (importándoles solamente las contribuciones de un acoplamiento lineal), para dicho sistema los autores obtuvieron una solución exacta para la disipación, misma que puede ser aprovechada para la aplicación de nuestros métodos.

APÉNDICE A

Este apéndice se incluye para mostrar como se obtienen las ecuaciones que deben satisfacer las cantidades que definen de forma cerrada a la solución (2.36) de la ecuación de *Fokker-Planck* (2.35), i.e. se obtienen las ecuaciones de evolución para los promedios $a_j(t)$ y la matriz $M_{ij}(t)$.

Empezando por sustituir la forma general (2.36) en (2.37), sabiendo que M es una matriz simétrica, se obtienen términos de diferente orden en $(x_i - a_i[t])$ de tal manera que, a orden lineal se tiene

$$- \left\{ M_{ij}(t) \frac{d}{dt} a_j(t) (x_i - a_i(t)) + A_{ij}(t) M_{ii}(t) a_j(t) \cdot (x_i - a_i(t)) \right\} = 0$$

o bien

(A.1)

$$M_{ij}(t) \left\{ - \frac{d}{dt} a_i(t) + \sum_j A_{ij}(t) a_j(t) \right\} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} a_i - \sum_j A_{ij}(t) a_j = 0$$

(A.2)

que es la primera ecuación que se buscaba.

Para la siguiente ecuación se toman en cuenta los términos a orden bilineal $(x_i - a_i[t]) (x_j - a_j[t])$, de ellos se obtiene

$$\frac{d}{dt} M_{ij}(t) (x_i - a_i[t]) (x_j - a_j[t]) + A_{ii}(t) M_{ij}(t) (x_i - a_i[t]) \cdot (x_j - a_j[t]) + \frac{B_{ik}}{2} M_{ij}(t) M_{ki}(t) (x_i - a_i[t]) (x_j - a_j[t])$$

(A.3)

y haciendo simplificaciones en la expresión anterior resulta

$$\frac{d}{dt} M_{ij} + \sum_l 2 A_{li}(t) M_{lj} + \sum_l B_{lk}(t) M_{lj}(t) M_{ki}(t) = 0$$

(A.4)

que es la expresión buscada.

APENDICE B

En este apéndice se muestra el procedimiento seguido para obtener la forma general para la solución a la ecuación de la anchura M_{ij} de la solución de la ecuación de Fokker-Planck.

Primero se propone que la solución M sea de la forma

$$M_{ij}(t) = C_{ij}(t) \frac{d}{dt} \ln q(t) \tag{B.1}$$

entonces al sustituirla en la ecuación (2.39) se obtienen dos restricciones que deberán satisfacer las matrices M y C

$$-\frac{C_{ij}}{2} + \frac{B_{kl}}{2} C_{kl} C_{ij} = 0 \tag{B.2}$$

y

$$C_{ij} \frac{\dot{q}}{q} + C_{ij} \frac{\ddot{q}}{q} + A_{kl} C_{kj} \frac{\dot{q}}{q} = 0 \tag{B.3}$$

donde se han denotado las derivadas temporales con "...".

Debido a que sólo existe un elemento de la matriz B diferente de cero se deduce de la ecuación (B.2) que

$$C_{SS} = \frac{1}{B_{SS}} \tag{B.4a}$$

$$C_{ij} = C_{ji} \quad \text{para } i \neq j \quad \text{con } \{i, j\} = \{0, P, S\} \tag{B.4b}$$

$$C_{QQ} = B_{SS} C_{SQ}^2 \tag{B.4c}$$

$$C_{PP} = B_{SS} C_{SP}^2 \tag{B.4d}$$

$$C_{QP} = B_{SS} C_{SP} C_{SQ} \tag{B.4e}$$

De las ecuaciones anteriores se observa que C es una matriz

simétrica, y ahora si se sustituyen las entradas de las matrices A y B , (2.40-41), en la expresión (B.3), resulta que por la simetría de la matriz C , el último término debe coincidir para las ecuaciones correspondientes a C_{1j} y C_{j1} entonces

$$A_{SQ}C_{SP} = A_{QP}C_{QQ} + A_{SP}C_{SQ} \quad (B.5)$$

$$A_{SQ}C_{SS} = A_{PS}C_{QP} + A_{SS}C_{SQ} \quad (B.6)$$

$$A_{QP}C_{QS} + A_{SP}C_{SS} = A_{PS}C_{PP} + A_{SS}C_{SP} \quad (B.7)$$

sustituyendo (B.4a,4c) en (B.7) se obtiene

$$A_{QP}C_{QS} + A_{SP} \frac{1}{B_{SS}} = A_{PS}B_{SS}C_{SP}^2 + A_{SS}C_{SP} \quad (B.8)$$

sustituyendo (B.4a,4e) en (B.5) se obtiene

$$A_{SQ} \frac{1}{B_{SS}} = \left\{ A_{PS}B_{SS}C_{SP} + A_{SS}C_{SP} \right\} C_{SQ} \quad (B.9)$$

sustituyendo (B.9) en (B.8), y después del algebra necesaria se llega a

$$\begin{aligned} A_{SP}B_{SS}C_{SP} + 2A_{PS}A_{SS}B_{SS}C_{SP}^2 &= \{A_{SS}^2 + A_{SP}A_{PS}\} C_{SP} + \\ &- \frac{A_{QP}A_{SQ} - A_{SP}A_{SS}}{B_{SS}} = 0 \end{aligned} \quad (B.10)$$

si además se incluyen los valores explícitos de los elementos de las matrices A y B , la ecuación (B.10) se transforma en la siguiente expresión

$$y^3 + 2 \left[\alpha - \frac{1}{\tau} \right] y^2 + \left\{ \left[\alpha - \frac{1}{\tau} \right]^2 + \frac{\gamma_o^2 m}{\tau M} \right\} y - \frac{\gamma_o^2 m}{2 \tau M} = 0$$

donde α ha sido definida en el texto y la nueva variable $y(t)$ está definida a través de

$$Y(t) = \frac{2k_B T(t) \gamma_o^2 m}{\tau^2} C_{SP}(t) \quad .$$

(B.12)

Aún cuando no se conoce la expresión explícita para la variable $C_{SP}(t)$ se pueden reescribir las demas entradas de la matriz en términos de $C_{SP}(t)$, con ayuda de (B.4), quedando

$$C_{QQ}(t) = \frac{\gamma_o \alpha(t)^2}{2k_B T(t) m} \left\{ Y + \left[\alpha - \frac{1}{\tau} \right] \right\}^{-2}$$

(B.13)

$$C_{QP}(t) = \frac{\gamma_o^2 \alpha(t) C_{SP}(t)}{\tau \left\{ Y + \left[\alpha - \frac{1}{\tau} \right] \right\}}$$

(B.14)

$$C_{QS}(t) = \frac{\tau \alpha(t)}{2k_B T(t) m} \left\{ Y + \left[\alpha - \frac{1}{\tau} \right] \right\}^{-1}$$

(B.15)

$$C_{PP}(t) = Y C_{SP}(t)$$

(B.16)

$$C_{SS}(t) = \frac{\tau^2}{2k_B T(t) m \gamma_o^2}$$

(B.17)

que son las expresiones (2.46-50) del capítulo 2.

Por lo que corresponde a la función $q(t)$ se puede resolver la ecuación (B.3) en función de C_{SP} y C_{SS}

$$\dot{C}_{33} \frac{\dot{q}}{q} + C_{33} \frac{\ddot{q}}{q} + A_{k3} C_{k3} \frac{\dot{q}}{q} = 0$$

(B.18)

desarrollando el producto de matrices

$$\dot{C}_{33} \frac{\dot{q}}{q} + C_{33} \frac{\ddot{q}}{q} + \{A_{PS}C_{SP} + A_{SS}C_{SS}\} \frac{\dot{q}}{q} = 0$$

(B.19)

entonces sustituyendo las A_{ij} y C_{ij} correspondientes queda

$$\dot{q} + \left\{ \frac{4k_B T(t) \gamma_0^2 m}{\tau^2} C_{SP}(t) - \frac{2}{\tau} \right\} \dot{q} = 0$$

(B.20)

y sustituyendo

$$y(t) = \frac{2k_B T(t) \gamma_0^2 m}{\tau^2} C_{SP}(t) \quad (B.21a)$$

$$y \quad \dot{q} = b \quad (B.21b)$$

(B.21) se transforma en

$$\dot{b}(t) + 2 \left\{ y(t') - \frac{1}{\tau} \right\} b(t) = 0 \quad (B.22)$$

cuya solución es realmente obvia

$$b(t) = b_0 \exp \left\{ - \int_0^t \left\{ 2y(t') - \frac{2}{\tau} \right\} dt' \right\} \quad (B.23)$$

Por lo que al pasar a la función $q(t)$, en base a una integración se obtiene

$$q(t) = b_0 \int_0^t \left\{ \exp \left\{ - \int_0^{t'} \left\{ 2y(t'') - \frac{2}{\tau} \right\} dt'' \right\} \right\} dt. \quad (B.24)$$

tal que al sustituir la función $y(t)$ (B.21a), $q(t)$ queda expresada como

$$q(t) = b_0 \int_0^t \left\{ \exp \left\{ - \int_0^{t'} \left[\frac{4k_B T(t'') \gamma_0^2 m}{\tau^2} C_{SP}(t'') - \frac{2}{\tau} \right] dt'' \right\} \right\} dt' \quad (\text{B.25})$$

que es precisamente la ecuación (2.43).

APÉNDICE C

En este apéndice se muestra, para el caso de ruido blanco la obtención de las expresiones que satisfacen los promedios $a_j(t)$ y la matriz $M_{ij}(t)$.

Sustituyendo las matrices A y B (2.62-63) en la ecuación

$$\frac{d}{dt} a_i - \sum_j A_{ij}(t) a_j = 0 \quad (C.1)$$

queda un conjunto de dos ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas

$$\frac{d}{dt} a_0 - \frac{a_p}{M} = 0 \quad (C.2)$$

$$\frac{d}{dt} a_p - 2m\gamma_0^2 \alpha a_0 + \frac{2m\gamma_0^2}{M} a_p = 0 \quad (C.3)$$

sustituyendo (C.2) en (C.3) queda una ecuación diferencial de segundo orden

$$\ddot{a}_0 + \frac{2m\gamma_0^2}{M} \dot{a}_0 - \frac{2m\gamma_0^2 \alpha}{M} a_0 = 0 \quad (C.4)$$

Proponiendo que la solución sea de la forma

$$a_0(t) = \zeta(t) \exp \left\{ \frac{-m\gamma_0^2}{M} t \right\} \quad (C.5)$$

al sustituir (C.5) en (C.4) se obtiene la ecuación que debe satisfacer $\zeta(t)$

$$\ddot{\zeta} - \left\{ \left\{ \frac{-m\gamma_0^2}{M} \right\}^2 + \frac{2m\gamma_0^2}{M} \alpha(t) \right\} \zeta = 0 .$$

Una vez conocido $a_0(t)$ lo que resta es sustituir en (C.2)

$$a_p(t) = M \dot{a}_0$$

entonces a_p es

$$a_p(t) = \{M\dot{z}(t) - m\gamma_0^2 z(t)\} \exp \left\{ \frac{-m\gamma_0^2}{M} t \right\}$$

con lo cual se han obtenido los promedios de las variables.

En este apéndice también se muestra el procedimiento seguido para obtener la forma general para la solución a la ecuación de la anchura M_{ij} de la solución de la ecuación de Fokker-Planck.

Como se propone que la solución M sea de la forma

$$M_{ij}(t) = C_{ij}(t) \frac{d}{dt} \ln q(t)$$

entonces se pueden utilizar los resultados del apéndice B, del cual conocemos dos restricciones que deberán satisfacer las matrices M y C

$$-\frac{C_{ij}}{2} + \frac{B_{k1}}{2} C_{k1} C_{ij} = 0$$

(B.2)

y

$$C_{ij} \frac{\dot{q}}{q} + C_{ij} \frac{\ddot{q}}{q} + A_{k1} C_{kj} \frac{\dot{q}}{q} = 0$$

(B.3)

Debido a que sólo existe un elemento de la matriz B diferente de cero se deduce de la primera condición (B.2) que

$$C_{PP} = \frac{1}{B_{PP}} \quad (C.8a)$$

$$C_{QP} = C_{PQ} \quad (C.8b)$$

$$C_{QQ} = B_{PP} C_{QP}^2 \quad (C.8c)$$

De las ecuaciones anteriores se observa que C es una matriz simétrica, y ahora si se sustituyen las entradas de las matrices A y B , (2.40-41), en la expresión (B.3), resulta que por la simetría de la matriz C , el último término debe coincidir para las ecuaciones correspondientes a C_{QP} y C_{PQ} i.e.

$$A_{PQ}C_{PP} = A_{QP}C_{QQ} + A_{PP}C_{QP} \quad (C.9)$$

con los valores explícitos de A_{ij} queda

$$2m\gamma_0^2\alpha C_{PP} = \frac{1}{M} C_{QQ} + \frac{2m\gamma_0^2}{M} C_{QP} \quad (C.10)$$

sustituyendo (C.8a,8c) en (C.9) se obtiene

$$\frac{4m\gamma_0^2 k_B T(t)}{M} C_{QP}^2 - \frac{2m\gamma_0^2}{M} 4m\gamma_0^2 k_B T(t) C_{QP} - 2m\gamma_0^2 \alpha(t) = 0 \quad (C.11)$$

una ecuación cuadrática, cuya solución es

$$C_{QP} = \frac{M}{4k_B T(t)} \left\{ \frac{1}{M} + \sqrt{\frac{1}{M^2} + \frac{2\alpha(t)}{m\gamma_0^2 M}} \right\},$$

ahora sustituyendo en (C.8c)

$$C_{QQ} = B_{PP} \left\{ \frac{M}{4k_B T(t)} \left\{ \frac{1}{M} + \sqrt{\frac{1}{M^2} + \frac{2\alpha(t)}{m\gamma_0^2 M}} \right\} \right\}^2 \quad (C.13)$$

desarrollando el cuadrado y sustituyendo (2.63) se obtiene

$$C_{QQ} = \frac{1}{4k_B T(t)} \left\{ 2m\gamma_0^2 + 2\alpha(t)M + 2m\gamma_0^2 \sqrt{1 + \frac{2\alpha(t)M}{m\gamma_0^2}} \right\}$$

que completa al conjunto de entradas de la matriz C .

Y con respecto a la función $q(t)$ sustituyendo C_{QQ} , C_{QP} Y C_{PP} en (B.3)

$$C_{PP} \frac{\dot{q}}{q} + C_{PP} \frac{\ddot{q}}{q} + 2A_{kP} C_{kP} \frac{\dot{q}}{q} = 0 \quad (C.15)$$

y desarrollando el producto de matrices

$$\dot{C}_{PP} \frac{\dot{q}}{q} + C_{PP} \frac{\ddot{q}}{q} + 2\{A_{QP}C_{QP} + A_{PP}C_{PP}\} \frac{\dot{q}}{q} = 0$$

(C.16)

entonces sustituyendo las A_{ij} y C_{ij} correspondientes queda

$$\ddot{q} + \left\{ \frac{4k_B T(t) \gamma_0^2 m}{\tau^2} C_{SP}(t) - \frac{2}{\tau} \right\} \dot{q} = 0$$

$$\ddot{q} + \left\{ 2 \sqrt{\frac{(m\gamma_0^2)^2 + 2Mm\gamma_0^2\alpha(t)}{M^2}} - 2\alpha(t) - \frac{2m\gamma_0^2}{M} \right\} \dot{q} = 0$$

(C.17)

y cambiando a una variable

$$\dot{q} = b$$

(C.18)

(C.17) se transforma en

$$\dot{b}(t) + \left\{ 2 \sqrt{\frac{(m\gamma_0^2)^2 + 2Mm\gamma_0^2\alpha(t)}{M^2}} - 2\alpha(t) - \frac{2m\gamma_0^2}{M} \right\} b(t) = 0$$

(C.19)

cuya solución es obvia

$$b(t) = b_0 \exp \left\{ - \int_0^t \left\{ 2 \sqrt{\frac{(m\gamma_0^2)^2 + 2Mm\gamma_0^2\alpha(t')}{M^2}} - 2\alpha(t') - \frac{2m\gamma_0^2}{M} \right\} dt' \right\}$$

(C.20)

Por lo que al pasar a la función $q(t)$, en base a una integración se obtiene la forma explícita para la función $q(t)$

$$\begin{aligned}
\varphi(t) = b_0 \int_0^t \left\{ \exp \left\{ - \int_0^{t'} \left\{ 2 \sqrt{\frac{(m\gamma_0^2)^2 + 2Mm\gamma_0^2\alpha(t'')}{M^2}} + \right. \right. \right. \\
\left. \left. \left. - 2\alpha(t'') - \frac{2m\gamma_0^2}{M} \right\} dt'' \right\} \right\} dt \quad (C.21)
\end{aligned}$$

que es precisamente la ecuación (2.70).

APÉNDICE D

Se incluye este apéndice para mostrar como se obtiene el valor de los parámetros $\alpha(t)$ y $\beta(t)$. A partir de la ecuación de Von Neumann .

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = [H_B, \rho] \quad (D.1)$$

el lado derecho se anula por la conmutatividad entre ρ y H_B , y sustituyendo la matriz de densidad

$$\rho \approx \exp \left[- \frac{H_B}{k_B T(t)} \right].$$

en el lado izquierdo de la ecuación (D.1) se tiene

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[\exp \left\{ - \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{k_B T(t)} b_i^+ b_i \right\} \right] = 0 \quad (D.3)$$

después de desarrollar la derivada

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left\{ - \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{k_B T(t)} b_i^+(t) b_i(t) \right\} \exp \left\{ - \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{k_B T(t)} b_i^+ b_i \right\} = \\ = \left\{ - \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{k_B} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{1}{T(t)} \right\} b_i^+(t) b_i(t) - \frac{1}{T(t)} \times \right. \\ \left. \times \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{k_B} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ b_i^+(t) b_i(t) \right\} \right\} \exp \left\{ - \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{k_B T(t)} b_i^+ b_i \right\} = 0 \end{aligned} \quad (D.3a)$$

analizando por separado las derivadas que aparecen en (D.3a), se tiene

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{1}{T(t)} \right\} = \frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{T(t)} \right\} = - \frac{1}{T(t)} \frac{d}{dt} \ln T(t) \quad (D.4)$$

y

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \mathbf{b}_1^+(t) \mathbf{b}_1(t) \right\} = \left\{ \frac{d}{dt} \mathbf{b}_1^+(t) \right\} \mathbf{b}_1(t) + \mathbf{b}_1^+(t) \left\{ \frac{d}{dt} \mathbf{b}_1(t) \right\} \quad (\text{D.5})$$

Sustituyendo las ecuaciones de movimiento (3.36) y (3.37) en (D.5) resulta

$$\left\{ \{i\omega_1 + \beta(t)\} \mathbf{b}_1^+ \right\} \mathbf{b}_1(t) + \mathbf{b}_1^+(t) \left\{ \{i\omega_1 + \beta(t)\} \mathbf{b}_1 \right\} \quad (\text{D.6})$$

y sustituyendo, a su vez, (D.4) y (D.6) en la forma desarrollada de la ecuación de Von Neumann (D.3a), se obtiene

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{\hbar\omega_1}{k_B} \frac{1}{T(t)} \frac{d}{dt} \ln T(t) \mathbf{b}_1^+(t) \mathbf{b}_1(t) \exp \left\{ - \sum_i \frac{\hbar\omega_1}{k_B T(t)} \mathbf{b}_1^+ \mathbf{b}_1 \right\} \\ - \frac{1}{T(t)} \sum_i \frac{\hbar\omega_1}{k_B} \left\{ \left\{ \{i\omega_1 + \beta(t)\} \mathbf{b}_1^+ \right\} \mathbf{b}_1(t) + \right. \\ \left. + \mathbf{b}_1^+(t) \left\{ \{-i\omega_1 + \alpha(t)\} \mathbf{b}_1 \right\} \right\} \exp \left\{ - \sum_i \frac{\hbar\omega_1}{k_B T(t)} \mathbf{b}_1^+ \mathbf{b}_1 \right\} = 0 \quad (\text{D.7}) \end{aligned}$$

Considerando que el conjunto de osciladores son los modos normales de vibración del sistema, es posible agrupar términos y eliminar las sumatorias y se obtiene

$$\{\beta(t) + \alpha(t)\} - \frac{d}{dt} \ln T(t) = 0 \quad (\text{D.8})$$

entonces se llega a la expresión

$$\alpha(t) = \beta(t) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \ln T(t) \quad (\text{D.9})$$

que es la expresión buscada.

APÉNDICE E

En este apéndice se presenta la solución de las ecuaciones de movimiento para los osciladores del baño térmico (3.40) y (3.41). Una vez resuelta la primera es inmediata la solución a la segunda pues es su conjugado hermitiano. Partiendo de la ecuación

$$\frac{d}{dt} b_1 = - \{i\omega_1 - \alpha(t)\} b_1 + (a^\dagger + a) \frac{i}{\hbar} \gamma_1$$

donde la solución de esta ecuación puede obtenerse como la suma de la solución a la parte homogénea más una solución particular[21]

$$b_1(t) = b_{1h}(t) + b_{1p}(t)$$

resolviendo la parte homogénea de la ecuación (E.1)

$$\frac{d}{dt} b_{1h} + \{i\omega_1 - \alpha(t)\} b_{1h} = 0$$

$$b_{1h} = b_1(0) \exp - \left\{ \{i\omega_1 - \alpha(t)\} t \right\}$$

$$b_{1h} = b_1(0) \exp\{-i\omega_1 t\} \mathcal{R}^{-1}(t). \quad (\text{E.3})$$

Una vez conocida la solución se busca la solución particular, con ayuda de la ecuación (E.3), se determina $b_{1p}(t)$

$$b_{1p}(t) = b_{1h}(t) \int_0^t dt' b_{1h}^\dagger(t') \left\{ \{a^\dagger(t') + a(t')\} \frac{i}{\hbar} \gamma_1 \right\} \quad (\text{E.4})$$

sustituyendo la solución homogénea y realizando una integración por partes

$$b_{1p}(t) = \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [a^\dagger(t') + a(t')] \frac{\mathcal{R}(t')}{\mathcal{R}(t)} \exp\{-\omega_1(t-t')\} \Big|_0^t + \\ - \int_0^t dt' \exp\{-\omega_1(t-t')\} \frac{i}{\hbar} \gamma_1 \left\{ \{\dot{a}^\dagger(t') + \dot{a}(t')\} + \right.$$

$$- \{a^+(t') + a(t')\} \alpha(t') \} \sqrt{\frac{T(t)}{T(t')}} \quad (\text{E.4})$$

evaluando en los límites que se señalan se tiene

$$\frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [a^+(t') + a(t')] \frac{\mathcal{R}(t')}{\mathcal{R}(t)} \exp\{-\omega_1(t-t')\} \Big|_0^t =$$

$$\frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [a^+(t) + a(t)] - \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [a^+(0) + a(0)] \exp\{-\omega_1 t\}. \quad (\text{E.5})$$

Así que sustituyendo la solución homogénea y la particular en la solución completa para $b_1(t)$ se llega a

$$b_1(t) - \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [a^+(t) + a(t)] = \left[b_1(0) - \frac{\gamma_1}{\hbar\omega_1} [a^+(0) + a(0)] \right] \times$$

$$\times \mathcal{R}^{-1}(t) \exp\{-i\omega_1 t\} + - \frac{1}{\hbar\omega_1} \gamma_1 \int_0^t dt' \exp\{-i\omega_1(t-t')\} \times$$

$$\left[[\dot{a}^+(t') + \dot{a}(t')] - [a^+(t') + a(t')] \alpha(t') \right] \sqrt{\frac{T(t)}{T(t')}}$$

con lo que obtiene la ecuación (3.42) y el conjugado de dicha ecuación es la ecuación (3.43), que son las ecuaciones buscadas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.Einstein, Ann.Phys. 17, (1905) 549.
- [2] M.von Smoluchowski, Ann.Phys. 21, (1906).
- [3] E. Braun, Physica A 111, (1982) 301 y los ahí mencionados.
- [4] G.W.Ford, M.Kac and P.Mazur, J. Math. Phys. 6, (1965) 504.
- [5] R.Zwanzig, J. Stat. Phys. 9, No.3 (1973) 215.
- [6] E.Cortés, B.J.West and K.Lindenberg, J.Chem.Phys. 82, No.6 (1985) 2708.
- [7] K.Lindenberg y V.Seshradi, Physica A 109, (1981) y los ahí mencionados.
- [8] J.Mencia, R.M.Velasco and J.M.Sancho, J. Math. Phys. 30 (1989) 2023.
- [9] J.Mencia, Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, España (1991).
- [10] E.Cortés, Tesis doctoral. Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa, México D.F. (1986).
- [11] K.Lindenberg y B.West, Phys.Rev.A 30, No.1 (1984) y los ahí mencionados.
- [12] E. Braun Physica A 129 (1985).
- [13] G.W.Ford, J.T.Lewis y R.F.O'Connell, Phys.Rev.A 37 No.11, (1988) y los ahí mencionados.
- [14] J.J.Brey and J.Casado, J.Stat.Phys. 61, Nos.3/4 (1990) 713.
- [15] P.Resibois and M.deLeener, "Classical Kinetic Theory of Fluids", Wiley-Interscience, N.Y., (1977).
- [16] H.Risken "The Fokker-Planck equation, methods of solution and applications" (Springer, Berlin, 1984).
- [17] L. Romero-Salazar y R.M.Velasco, "Generalized Fokker-Planck equation with time dependent Temperature", Enviado al J.Stat.Phys. Febrero 1993.
- [18] a) S.A.Adelman, J. Chem. Phys. 63, No.1 (1976) 124.
b) R.F.Fox, J. Math. Phys. 18, No.12, (1977) 2331.
- [19] N.G.Van Kampen, Stochastic Processes in Physics and Chemistry, North Holland, (1981).
- [20] C.W.Gardiner "Handbook of Stochastic Methods for Physics,

Chemistry and Natural Sciences", Springer Series in Synergetics, Springer-Verlag, Berlin, (1985)

[21] P.G.Zill "Ecuaciones Diferenciales con aplicaciones" Grupo Editorial Iberoamericana (1982) por citar un ejemplo.

[22] W.Magnus y W.Schoenmaker, Phys.Rev.B 47, No.3, (1993) 1276.