



DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

# “El Problema de Kramers y Algunas Aplicaciones”

TESIS QUE PRESENTA:

**Marvin Diaz Segura**

MATRÍCULA: 2181801410

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

ASESOR: DR. JOSÉ INÉS JIMÉNEZ AQUINO

Sinodales:

Dr. Iván Santamaría Holek

Dra. Norma Sánchez Salas

Iztapalapa, Ciudad de México, 09 abril de 2021.



## *DEDICATORIA*

Especial dedicación al Dr. José Inés Jiménez Aquino por su tiempo y apoyo, a mis padres, María del Rosario Segura Fernández y Marvin Diaz Segura, a mis abuelos, Francisca Fernández Fernández y Francisco Segura Román, y toda mi familia porque gracias a su cariño, guía y apoyo he llegado a realizar cada uno de mis logros, fruto del inmenso apoyo, amor y confianza que en mi se depositó.

# Agradecimientos

Al **Dr. José Inés Jiménez Aquino** por su tiempo y apoyo, gracias profesor por haberme brindado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimiento científico, así como también haberme tenido toda la paciencia del mundo para guiarme durante todo el desarrollo de la tesis.

A mis padres **María del Rosario Segura Fernández** y **Marvin Diaz Segura**, también a mis abuelos **Francisca Fernández Fernández** y **Francisco Segura Román** por cada día confiar y creer en mi y en mis expectativas. Gracias por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad; muchos de mis logros se los debo a ustedes entre los que se incluye este. Son mi inspiración para seguir.

A mi hermano **Omar Diaz Segura**, mi cuñada **Loraine Matías Palafox** y mis sobrinos **Omar Gael** y **Romina**. También a mis primos **Gael Segura** y **Samantha Valencia**. Gracias por ser parte de mi vida y por permitirme ser parte de su orgullo. Gracias por su apoyo, compañía y consejos.

A mis tías **Manuela Segura**, **Leticia Segura** y a mi tío **Eduardo Valencia** por su apoyo incondicional y por demostrarme la gran fe que tienen en mí. Gracias por sus palabras de ánimo.

A los **amigos** que hice, por recorrer el mismo camino y compartir grandes experiencias. A la **familia, amigos** y **personas especiales** en mi vida, no son nada más y nada menos que un solo conjunto: seres queridos que constituyen benefactores de importancia inimaginable en mis circunstan-

cias de humano. Muchas gracias por su amor, confianza, compañía, ánimo y apoyo que me han brindado. Muchas gracias por hacerme sentir feliz y dichoso. Mil gracias por todo.

A mis colegas de la UAM-I con quienes tuve la oportunidad de interactuar durante este tiempo, en especial a los compañeros y amigos del cubículo T-326 **Ernesto Espinosa** y **Samantha Viridiana Martínez** gracias por compartir sus conocimientos y experiencias. Les agradezco no solo por el apoyo brindado, sino por los buenos momentos en los que convivimos.

A la **Dra. Norma Sánchez Salas** y al **Dr. Iván Santamaría Hólek** gracias por su tiempo y observaciones, su contribución enriqueció de gran manera el presente trabajo.

Finalmente quiero agradecer al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACyT) por la beca otorgado, pues me permitió llevar mis estudios de posgrado.

Y por supuesto gracias a la **Universidad Autónoma Metropolitana** porque al brindarme sus instalaciones me dio la oportunidad de adquirir el conocimiento dentro de sus aulas.

**¡Que siempre tenga presente esta etapa de mi vida!**

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación y Objetivos	1
<b>2. Movimiento Browniano</b>	<b>10</b>
2.1. Introducción	10
2.1.1. Movimiento Browniano y la ecuación de Langevin	13
2.2. Ecuación diferencial estocástica y la ecuación de Fokker-Planck	17
2.2.1. El caso multivariable	19
2.2.2. Algunos Ejemplos	20
<b>3. Problema de Kramers</b>	<b>22</b>
3.1. Introducción	22
3.2. Kramers 1940	24
3.2.1. Teoría de tasas o razón de reacción de Kramers	24
3.2.2. Razón de escape en el régimen de fricción debil	29
3.2.3. Razón de escape en el régimen de fricción grande	32
3.3. Razón de escape desde el estado estable de un potencial	33
3.4. Tiempos de Primer Paso	37
3.4.1. Dos barreras absorbentes	38
3.4.2. Barrera absorbente y reflejante	40
3.4.3. Razón de Escape sobre una barrera de potencial	41
3.5. Métodos formales alternativos	44
3.5.1. Solución estacionaria	47
3.5.2. Condiciones de frontera periódicas	48
3.6. El problema de Kramers	49

<b>4. Aplicaciones</b>	
<b>Resonancia estocástica y ensamble de una molécula ARN</b>	<b>53</b>
4.1. Resonancia Estocástica . . . . .	53
4.1.1. Caracterización de la RE . . . . .	55
4.2. Ensamble de moléculas ARN . . . . .	66
4.2.1. Descripción del ensamble . . . . .	66
4.2.2. Razones de transición y promedio de tiempos de primer paso . . . . .	67
<b>5. Conclusiones</b>	<b>70</b>
<b>A. Cálculo para obtener la Solución Estacionaria</b>	<b>72</b>
<b>B. Razón de Escape Mejorada</b>	<b>75</b>
<b>C. Escape sobre una Barrera de Potencial</b>	<b>79</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>83</b>



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Motivación y Objetivos

La formulación de la teoría del movimiento browniano en términos de un proceso estocástico [1, 2, 3], ha sido aplicado a una variedad de sistemas físicos, químicos, biológicos, a las matemáticas financieras e incursionado en otros terrenos como la medicina, la fisiología y otros más. El concepto general de una partícula browniana, inicialmente atrapada en un estado metaestable y capaz de escapar de dicho estado mediante fluctuaciones térmicas (suministrada por un baño térmico de temperatura  $T$ ), puede describir una gran variedad de fenómenos en diferentes campos de la ciencia como por ejemplo, el estudio de las reacciones químicas, la migración de ligandos en biomoléculas [4, 5], el transporte electrónico en semiconductores, difusión de impurezas unidas en una red cristalina armónica, resonancia estocástica, etc. Debemos resaltar desde luego el excelente artículo de revisión de P. Hänggi et al. [6], sobre el problema de escape de un estado metaestable, con el título *Reaction-rate theory: fifty years after Kramers*, en el que se presenta una excelente información histórica así como información relevante sobre el tema. El problema de escape de un estado metaestable tuvo sus inicios con el estudio de las tasas o velocidades de reacción en reacciones químicas a finales del siglo XIX. Fue Svante Arrhenius [7] quien, después de un análisis empírico de varios datos de tasas de reacción, concluyó que

la velocidad de escape de un estado metaestable obedece la siguiente ley:

$$k = \nu \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right), \quad (1.1)$$

donde  $\nu$  es un prefactor,  $E_b$  el umbral de energía de activación y  $k_B$  la constante de Boltzmann. En la literatura, este resultado general para la tasa o velocidad de escape de un estado metaestable es conocido como la ley Van't Hoff-Arrhenius [8, 9]. Las primeras ideas cuantitativas relacionadas con el estudio de las razones de activación tuvo su origen en el estudio de la nucleación homogénea de vapores supersaturados [10]. En un trabajo pionero de Farkas [11], se propuso que la tasa de cambio con que se lleva a cabo la nucleación homogénea sería mediante el arribo o evaporación de átomos sobre una gota [11]. En su artículo, Farkas propone la idea central para calcular la tasa o razón de escape de un estado metaestable, que se caracteriza por el flujo de partículas que pasan a través de un "cuello de botella" que separa los productos de los reactivos. Luego entonces, la clave principal para el cálculo de cualquier razón de escape está en la evaluación del flujo de partículas que cruzan el cuello de botella. El flujo es función de la densidad de probabilidad fuera de equilibrio, que además debe satisfacer ciertas condiciones de frontera, que prevalece en equilibrio estacionario en el estado metaestable y que tiende a cero más allá del cuello de botella, donde las partículas son removidas (o absorbidas) y posteriormente reinyectadas al estado metaestable inicial; produciendo de esta manera un flujo estacionario. Con su propuesta Farkas introduce el concepto ahora conocido como el método de flujo de sobre-población, al establecer lo siguiente:

*... En un proceso de difusión, para calcular el número de partículas que cruzan un cuello de botella uno debe conocer la concentración en las dos localizaciones. En el proceso de difusión no está permitido perturbar la distribución estacionaria de partículas pequeñas (es decir para números  $n < n_0$ , donde  $n_0$  es el tamaño crítico de los núcleos); y por lo tanto uno tiene una concentración de equilibrio abajo de  $n_0$ , sin embargo, para valores de  $n > n_0$  uno debe tener una nula concentración de gotas...*

Farkas pudo obtener una expresión para la tasa o razón de cambio de la nucleación, la misma que obtuvieron posteriormente por Becker y Döring [12]. En la misma línea de investigación hubieron contribuciones importantes por parte de los químicos como Lindemann [13] quien desarrolló

un mecanismo de pasos múltiples para reacciones químicas en fase gaseosa unimoleculares, (reacciones de primer orden,  $A \rightarrow B$ ,  $\dot{C}_A = -kC_A$ , siendo  $C$  la concentración y  $k$  la razón de reacción). La teoría de las razones de reacciones químicas así como la teoría de reacciones químicas bimoleculares (reacciones de segundo orden,  $A + B \rightarrow C$ ,  $\dot{C}_A = -kC_A C_B$ ), también fueron estudiadas por Fowler [14] y por Moelwyn-Hughes [15]. Le siguieron las contribuciones importantes de fisicoquímicos, entre los que podemos destacar los trabajos de Polanyi y Wigner [16], y Eyring [17], sobre la descomposición no lineal de una molécula de  $n$  átomos. Eyring obtuvo una expresión para la tasa de descomposición a través de la mecánica estadística cuántica.

Después de varios estudios propuestos para caracterizar el prefactor  $\nu$  de la Eq. (1.1), finalmente en su célebre trabajo titulado: "*Brownian motion in a Field of Force and the Diffusion Model of Chemical Reactions*", el científico holandés H. A. Kramers [18], propuso la solución del problema. Supuso que el mecanismo del proceso de escape arriba mencionado, se puede entender mejor como un proceso inducido por fluctuaciones térmicas estocásticas o ruido interno. En otras palabras, entendió que el proceso de escape se lleva a cabo por el movimiento browniano de partículas pequeñas inducidas por fluctuaciones térmicas capaces de proporcionar la energía necesaria para que dichas partículas puedan vencer la barrera de potencial. En su formulación, Kramers tuvo que utilizar la ecuación de Fokker-Planck del espacio fase en presencia de un potencial no lineal.

Estudió dos situaciones físicas distintas, el caso de fricción débil y el otro cuando la fricción es dominante (caso sobreamortiguado). En el caso de fricción débil fue capaz de obtener por primera vez una ecuación de difusión para la dinámica de la acción (o energía) de la partícula reactiva. Mediante la solución audaz de dicha ecuación de difusión pudo obtener una expresión para la razón de escape. También logró evaluar, para caso amortiguado de moderado a fuerte, la corriente de probabilidad de no equilibrio en el estado estacionario, correspondiente al espacio fase.

Para lograr su objetivo tuvo que inventar un ingenioso método de aproximación que transforma la ecuación de Fokker-Planck en dos variables a una ecuación diferencial ordinaria. De esta manera pudo determinar la forma

analítica del prefactor  $\nu$  dado por

$$\nu = \left[ \sqrt{\frac{\gamma^2}{4} + \omega_b^2} - \frac{\gamma}{2} \right] \frac{\omega_0}{2\pi\omega_b}, \quad (1.2)$$

donde  $\omega_0^2 = U''(x_a)/m$  es la frecuencia angular en el estado metaestable (mínimo del potencial), y  $\omega_b^2 = |U''(x_b)|/m$  la frecuencia angular en el estado de transición (máximo del potencial). Para un largo período de tiempo y en el límite de Smoluchowski (límite sobreamortiguado), tal que  $\gamma \gg \omega_b$ , se reduce a

$$\nu = \frac{\omega_b \omega_0}{\gamma 2\pi}, \quad (1.3)$$

Es importante mencionar que para el caso sobreamortiguado, este mismo resultado ya había sido obtenido antes de Kramers, por Farkas [11], Kaischew y Stranski [19], y Becker y Döring [12], todos estos trabajos relacionados con el problema de la tasa de nucleación homogénea. El resultado sobreamortiguado también había sido obtenido previamente mediante el cálculo del tiempo medio de primer paso en los trabajos de Pontryagin, Andronov y Vitt [20]. Curiosamente en su célebre artículo Kramers no citó ninguno de estos trabajos previos.

Aunque en el título del artículo de Kramers contenía el término “reacciones químicas”, su trabajo en ese entonces no tenía una aplicación directa hacia la química. Sin embargo, su aplicación efectiva al estudio sobre reacciones químicas en fase condensada, tuvo que esperar hasta finales de los años setenta y ochenta la realización de experimentos de dichas reacciones químicas. De igual manera la teoría de Kramers ha sido muy útil para interpretar con buena precisión los experimentos recientes en óptica no lineal y física de materia condensada. Probablemente estas hayan sido las razones por las que el artículo de Kramers fue adquiriendo poco a poco la importancia y el reconocimiento, como uno de los trabajos más notables que se haya contribuido a la física y química. En la actualidad, existe una variedad de fenómenos en los que la teoría de Kramers juega un papel muy importante, entre estos podemos mencionar las investigaciones sobre caos cuántico, [21, 22, 23], teoría cuántica de tasas de reacción [24, 25, 26, 27, 28], estudios recientes sobre el plegamiento desplegado de proteínas [29, 30] y desde luego en el estudio del fenómeno conocido como resonancia estocástica [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39] y otros más.

Nuestro propósito en esta tesis consiste en estudiar y entender el problema de Kramers con un tratamiento matemático más actual y un poco menos difícil de seguir [6], comparado con el método desarrollado por el propio Kramers en su célebre trabajo original de 1940 [18]. En esencia, el problema relacionado con el escape de un estado metaestable tiene que ver con la dinámica que experimentan un conjunto de partículas brownianas inmersas en un baño térmico, localizadas en el estado estable de un potencial no lineal, las cuales pueden vencer una barrera del potencial por efectos de las fluctuaciones térmicas o ruido interno. Recordemos que el movimiento browniano ocurre debido a las constantes colisiones que experimentan las partículas brownianas con las moléculas del fluido. Puesto que dichas moléculas se mueven mucho más rápido que las partículas brownianas, deben existir entonces ciertas escalas de tiempo que caracterizan a la dinámica browniana. De forma similar existen ciertas escalas de tiempo que caracterizan el movimiento browniano de partículas en un campo externo de potencial. En esta dinámica existen, con excepción de la escala de tiempo de colisión, dos escalas de tiempo que son: (i) la escala de tiempo de la partícula en el potencial externo, y (ii) la escala de tiempo de relajación que experimenta la partícula browniana debido a la disipación en el fluido por efecto de las fuerzas de fricción. Intuitivamente se puede concluir que si la fuerza de fricción es muy grande, el movimiento como partícula libre ocurre en un tiempo mucho muy corto, luego entonces su distribución de velocidades relaja rápidamente a la distribución de equilibrio de Maxwell. Por el contrario, la posición de la partícula browniana es una variable lenta que experimenta un proceso de difusión.

Es bien sabido que en el caso de fricción grande o régimen sobreamortiguado, el estudio del movimiento browniano se puede realizar en términos de la descripción de Smoluchowski y por tanto la densidad de probabilidad se asocia a la posición de la partícula browniana. En el caso opuesto, es decir en el límite de fricción muy débil, es la energía (o la acción) la variable lenta correspondiente. El problema de Kramers es en esencia el movimiento browniano de una partícula en un potencial no lineal, cuya descripción se realiza mediante la ecuación de Fokker-Planck (EFP) en dos casos aproximados: (i) el caso de fricción débil, para el cual la densidad de probabilidad está asociada a la energía o acción como la variable lenta relevante, o (ii) en el caso de fricción grande, para el cual la EFP se reduce a la ecuación

de Smoluchowski.

En este trabajo de tesis estudiamos ambos casos límite, sin embargo, hacemos mayor énfasis en el caso sobreamortiguado, debido a que en este régimen la expresión que resulta de la razón de escape es esencial en el estudio de la Resonancia Estocástica (RE) que es una de las aplicaciones que prestamos mayor interés en esta tesis. La otra aplicación es el caso del doblamiento y desdoblamiento de una molécula de ARN. El nombre de RE fue acuñado por primera vez por Benzi et al. [33] a principios de los años ochenta, y ha sido reconocido como un paradigma en el estudio de la relajación dinámica de sistemas fuera de equilibrio inducidos por fluctuaciones estocásticas o ruido. Ha sido estudiado desde el punto de vista teórico y experimental en una variedad de sistemas físicos, químicos, biológicos y aplicado también a la medicina [40, 41, 42], [43], [38, 39].

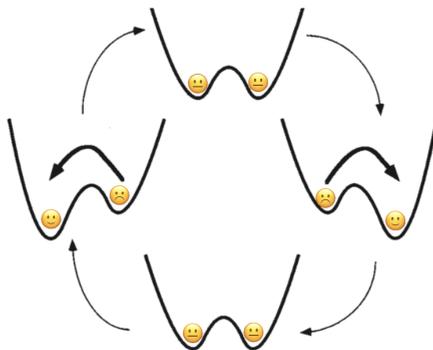


Figura 1.1: Mecanismo de la RE. Un potencial biestable simétrico es balanceado por una señal periódica débil. La presencia de una dosis óptima de ruido junto con la señal externa permitirá que el sistema oscile de un pozo de potencial de manera sincronizada.

Para cualquiera de estos sistemas que operan en un ambiente ruidoso (baño térmico) y sometidos a la influencia de señales externas periódicas débiles difíciles de poder detectar; el mecanismo de la RE surge cuando

la señal externa débil y el ruido interno entran en resonancia, incrementando la eficiencia de la detección y como consecuencia el mejoramiento de la información. Y nuevamente el ejemplo paradigmático propuesto para mostrar el mecanismo de la RE, es el de la partícula browniana en un potencial no lineal biestable, como se muestra en la Fig. [1.1](#). En este caso, la RE se produce cuando la PB localizada en cualquiera de los pozos del potencial, es sometida a una fuerza externa débil que oscila en el tiempo y que además produce modulaciones del potencial biestable.

Si la amplitud de la señal externa es muy pequeña comparada con la intensidad del ruido interno, la partícula puede saltar de un pozo a otro debido únicamente por efecto del ruido interno. Si el ruido es muy grande, la partícula se difunde como si el potencial no estuviera presente. Luego entonces debe existir una temperatura (una dosis óptima de ruido) para la cual la partícula pueda saltar de un pozo a otro de manera sincronizada con la señal externa débil. Es decir, un ruido óptimo para el cual la correlación entre la señal débil y la respuesta del sistema sea máxima. A partir de los años 90 del siglo pasado comenzaron a surgir trabajos importantes que empezaron a revelar el papel constructivo que desempeña el ruido en la neurobiología y en el mecanismo de percepción de los seres vivos, por ejemplo, en la sensación táctil [\[44\]](#), sistemas cerebrales [\[45\]](#), sistemas neuronales [\[46\]](#), [\[47\]](#), [\[48\]](#), etc.

El otro ejemplo que estudiamos en esta tesis corresponde al terreno biológico, y tiene que ver con el estudio de las razones de transición del doblamiento y desdoblamiento de una molécula de ARN. Nuevamente, la dinámica de esta molécula se lleva a cabo mediante una ecuación tipo Langevin y su correspondiente ecuación asociada de Fokker-Planck, de acuerdo con el análisis dado en un artículo más o menos reciente [\[30\]](#). Uno de los aspectos interesantes, entre algunas otros, que se estudian en dicho artículo es el siguiente: el doblamiento y desdoblamiento de la molécula del ARN también se puede caracterizar a través de las razones de transición entre un estado y otro y por consiguiente también el tiempo de paso en que ocurre el doblamiento o desdoblamiento de la molécula. La descripción se realiza en la aproximación sobreamortiguada de la ecuación tipo Langevin y se muestra curiosamente que las expresiones que satisfacen las razones de transición, son muy similares a la ley de Kramers. Por esta razón hemos elegido este sistema biológico como otra aplicación donde se muestra el

doblamiento y desdoblamiento de una molécula de ARN que satisface de manera natural la ley de Kramers.

Nuestro trabajo de tesis está estructurado de la siguiente manera: para entender el problema de Kramers es necesario introducir una breve descripción del movimiento browniano, éste se lleva a cabo en el capítulo 2. En el capítulo 3 presentamos el problema de Kramers a la manera de la propuesta del artículo de Hänggi [6]. De forma independiente al artículo de Hänggi, obtenemos la razón de escape para la partícula browniana en el régimen sobreamortiguado, y también en el contexto de la formulación de los tiempos promedio de primer paso. Tomando en cuenta que la razón de escape es el inverso del tiempo promedio de primer paso, se muestra que el resultado es el mismo obtenido por Kramers y otros autores. En el capítulo 4 estudiamos los dos ejemplos propuestos en esta tesis, el primero es el fenómeno de la RE de acuerdo con la propuesta de McNamara [38], y el segundo ejemplo se obtiene de resultados recientes de un artículo de investigación [30]. El capítulo 5 presentamos nuestras conclusiones y perspectivas y complementamos nuestro trabajo de tesis con tres Apéndices para los detalles algebraicos.



Figura 1.2: Algunos ejemplos donde se utiliza calcular razones de transición son en las reacciones químicas y en la bolsa de valores [49, 50].

## Capítulo 2

# Movimiento Browniano

### 2.1. Introducción

El MB es un movimiento aleatorio que experimentan partículas de tamaño micrométrico inmersas en un fluido, sea éste un líquido, gas, plasma, etc. Recibe el nombre de MB en honor al botánico escocés R. Brown, quien en 1827 realizó varios experimentos con polen de plantas [51]. El movimiento aleatorio es debido a las constantes colisiones que dichas partículas experimentan con los átomos y/o moléculas del fluido y se caracteriza por ser un movimiento continuo e irregular, como se muestra en la Fig. 2.1. Cabe mencionar que el tamaño de una partícula browniana (PB) es muy grande comparada con el tamaño de un átomo y/o molécula del fluido, de tal manera que cuando un sólo átomo colisiona con una PB en un instante de tiempo, de observación, ésta no puede experimentar ningún desplazamiento efectivo. Luego entonces, ¿qué significa que el MB se debe a las constantes colisiones que experimentan las PB con los átomos del fluido, si dicha colisión con un átomo no es capaz de producir un desplazamiento? En realidad lo que ocurre en dicho instante de observación, es que una PB experimenta una enorme cantidad de colisiones (del orden de  $10^{23}$ ) con los átomos del fluido de tal manera que este efecto es capaz de producir un desplazamiento efectivo de la PB. En este sentido se dice que el MB es una imagen macroscópica (visible) de una partícula influenciada por muchos efectos aleatorios microscópicos [52].

Es importante mencionar que R. Brown realizó varios experimentos

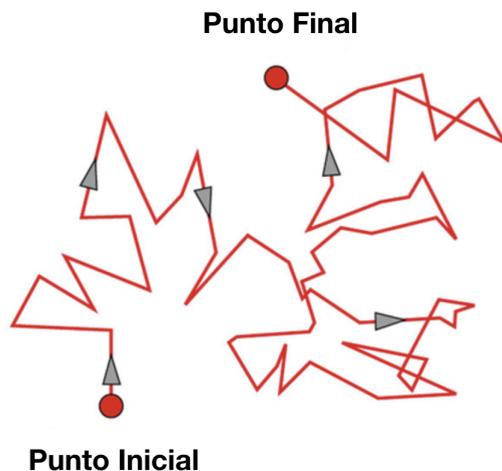


Figura 2.1: Movimiento Browniano.

exhaustivos con otros tipos de polen y otros materiales, sin embargo, no fue capaz de dar una explicación cuantitativa del fenómeno en cuestión. Tampoco los científicos más notables de la época pudieron dar una explicación del origen del MB, hasta que en 1905 A. Einstein [53] resolvió el problema de manera audaz y contundente. Al año siguiente M. Smoluchowski [54] propone otro método alternativo para resolver el problema. Fue P. Langevin [55] quien en 1908 propuso otro método mucho más simple que los dos anteriores basado en la segunda ley de Newton. El resultado teórico propuesto primeramente por Einstein y posteriormente por Langevin, fueron corroborados experimentalmente por el físico francés J. Perrin [56] en 1908, confirmando de forma contundente la hipótesis acerca de la estructura atómica de la materia.

Actualmente existen dos maneras de abordar los problemas relacionados con el MB: una es a través de ecuaciones diferenciales estocásticas y la otra mediante ecuaciones asociadas a las densidades de probabilidad, hoy conocidas como ecuaciones maestras o de Fokker-Planck y sus posibles generalizaciones. Cabe mencionar que la ecuación de difusión obtenida por Einstein es un caso particular de una ecuación de Fokker-Planck,

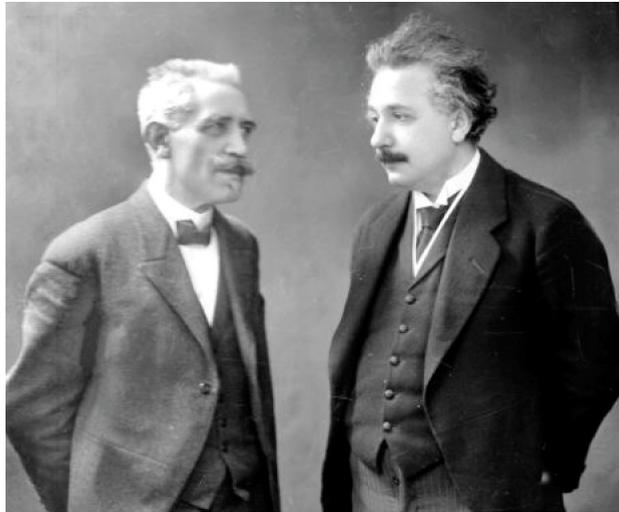


Figura 2.2: Paul Langevin y Albert Einstein.

la ecuación propuesta por Smoluchowski es un caso particular de la ecuación maestra en su versión discretizada, y la ecuación de Langevin es una clase de ecuación diferencial estocástica para la posición y velocidad de la PB. Actualmente, el rango de aplicaciones del movimiento Browniano como se define aquí, va más allá que el estudio de partículas microscópicas en suspensión. Hoy en día es aplicado al modelado de precios de acciones en economía, al estudio de una variedad de sistemas físicos, químicos y biológicos, a la medicina, a la astrofísica, geofísica, etc., etc.

Este capítulo 2, lo dividimos en dos partes: en la primera parte estudiamos el MB en términos de la ecuación de Langevin en un contexto bastante común para muchos autores, esto es, describir el MB utilizando las propiedades estadísticas del ruido, y que en nuestro caso serán las propiedades de un ruido blanco gaussiano. La segunda parte está relacionada con la descripción de un proceso estocástico Markoviano en términos de una ecuación diferencial estocástica y su correspondiente ecuación asociada de Fokker-Planck para la densidad de probabilidad.

### 2.1.1. Movimiento Browniano y la ecuación de Langevin

En esta sección, vamos a describir el MB mediante la ecuación de Langevin utilizando el tratamiento matemático comúnmente utilizado en la literatura actual. Este consiste en asignar las propiedades estadística de la fuerza fluctuante, también llamado ruido estocástico o simplemente ruido. El modelo de Langevin describe la dinámica de una sola PB en términos de la segunda ley de Newton. En este caso, la partícula está inmersa en un fluido y por tanto se mueve bajo la acción de una fuerza resultante  $F$  proveniente de las colisiones con las moléculas del fluido, de manera que  $F = ma$ , donde  $m$  es la masa de la PB y  $a$  su aceleración. Desde el punto de vista microscópico no es posible determinar la forma precisa de  $F$ , sin embargo, desde el punto de vista macroscópico Langevin propuso que dicha fuerza proviene de dos contribuciones: (i) una de ellas es debido a que el tamaño y masa de la PB son mucho más grandes que las de cada molécula del fluido entonces, desde el punto de vista de la hidrodinámica clásica, es razonable considerar que existe una fuerza de viscosidad (fuerza de fricción), dada por la ley de Stokes  $f = -\alpha v$ , donde  $\alpha$  es el coeficiente de fricción ( $\alpha = 6\pi\eta r$  para una partícula esférica, con  $\eta$  la viscosidad del fluido y  $r$  el radio de la PB). (ii) Por otro lado, aunque la PB es muy grande comparada con cada molécula del fluido, es todavía muy pequeña ante nuestra vista (del orden de micras, 1 micra =  $10^{-6}$  m), como para poderla distinguir. Por esta razón, un número enorme de moléculas del fluido que colisionan con la PB en un instante de tiempo de observación, son capaces de producirle un desplazamiento efectivo. Langevin propuso identificar a las colisiones en cada instante de tiempo con una fuerza efectiva de carácter aleatorio o fluctuante que depende del tiempo y que denotamos por  $\xi(t)$ . De modo que entonces, la ecuación de Langevin se puede escribir como

$$\dot{v} = -\gamma v + \frac{1}{m}\xi(t), \quad (2.1)$$

donde  $\gamma = \alpha/m$ . Debido al carácter aleatorio del ruido  $\xi(t)$ , la ecuación de Langevin (2.1) es una ecuación diferencial estocástica con ruido aditivo cuya solución no es posible obtener explícitamente. Determinar el valor exacto de esta fuerza fluctuante en cada instante de tiempo es prácticamente imposible, puesto que en un intervalo de tiempo de un segundo, la PB habrá experimentado muchísimas colisiones, del orden de  $10^{23}$ ; y de-

terminar la magnitud de esta fuerza en dicho intervalo de tiempo significa determinar la intensidad de las  $10^{23}$  colisiones en dicho instante. Afortunadamente es posible evitar este problema, recurriendo a la información estadística del proceso estocástico (2.1), la cual por obvias razones recae en las propiedades estadísticas del ruido. Supondremos en este caso que el ruido satisface las propiedades estadísticas de un ruido blanco gaussiano, cuyo valor medio  $\langle \xi(t) \rangle = 0$  y su función de correlación es la función delta de Dirac dada por

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\lambda\delta(t - t'), \quad (2.2)$$

donde  $\lambda$  es la intensidad del ruido. La propiedad de ruido blanco se debe a que su espectro de potencias es una constante, de acuerdo con el teorema de Wiener-Khintchine; la hipótesis de gaussianidad del ruido es válida debido a que da cuenta de un número enorme de colisiones de tal manera que su estadística es consistente con el teorema del límite central. Es Markoviano porque su función de correlación a dos tiempos distintos de observación es cero, es decir, que no tiene memoria [57]. Para obtener la información estadística de (2.1), comenzamos con su solución correspondiente, el cual está dado por

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \xi(t') dt' \quad (2.3)$$

donde  $v_0 = v(0)$  es la condición inicial. Usando la propiedad (2.2), y suponiendo que  $\langle v_0 \xi(t) \rangle = 0$ , podemos mostrar que

$$\begin{aligned} \langle v^2(t) \rangle &= v_0^2 e^{-2\gamma t} + \frac{2\lambda}{m^2} e^{-2\gamma t} \int_0^t \int_0^t e^{\gamma(t_1+t_2)} \delta(t_1 - t_2) dt_1 dt_2 \\ &= v_0^2 e^{-2\gamma t} + \frac{\lambda}{m^2 \gamma} (1 - e^{-2\gamma t}). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Para determinar el valor de  $\lambda$  podemos hacer un análisis de tiempos largos, para el cual la velocidad alcanza su estado de equilibrio estacionario. En este caso vemos que

$$\langle v^2 \rangle_{st} = \frac{\lambda}{m^2 \gamma}, \quad (2.5)$$

En dicho estado las partículas Brownianas también están en equilibrio térmico con el fluido a temperatura  $T$ , así que podemos aplicar el teorema

de equipartición de la energía de tal manera que  $(1/2)m\langle v^2 \rangle_{st} = (1/2)k_B T$ . Luego entonces

$$\lambda = \alpha k_B T, \quad (2.6)$$

que corresponde precisamente a la *relación de fluctuación-disipación*. Esta relación nos dice que una vez alcanzado el estado estacionario y el equilibrio térmico con el baño, las fuerzas fluctuantes se balancean con las fuerzas de fricción. Las fuerzas de fricción tienden a frenar el movimiento de las partículas, mientras que las fuerzas fluctuantes a contrarrestar el amortiguamiento, manteniendo en movimiento permanente a las PB.

### ***Desplazamiento cuadrático promedio (DCP)***

Para calcular el desplazamiento cuadrático promedio (DCP), evaluamos la integral

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle v(t_1)v(t_2) \rangle \quad (2.7)$$

dando como resultado

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = \frac{1}{\gamma^2} \left( v_0^2 - \frac{\lambda}{m^2 \gamma} \right) (1 - e^{-\gamma t})^2 + 2 \frac{\lambda}{m^2 \gamma^2} t - 2 \frac{\lambda}{m^2 \gamma^3} (1 - e^{-\gamma t}). \quad (2.8)$$

Dado que la distribución de la velocidad es estacionaria y satisface la distribución de Maxwell, entonces  $\langle v_0^2 \rangle = \lambda/m^2 \gamma$ , esto implica que el primer término de (2.8) es cero y por consiguiente el DCP se reduce a

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = 2 \frac{\lambda}{m^2 \gamma^2} t - 2 \frac{\lambda}{m^2 \gamma^3} (1 - e^{-t/\tau_r}), \quad (2.9)$$

donde  $\tau_r = 1/\gamma$ . Se puede ahora estudiar los dos casos límite comparados con el tiempo de relajación  $\tau_r$ .

1. ***Tiempos cortos, tales que  $\gamma t \ll 1$  o  $t \ll \tau_r$ .*** En esta aproximación podemos mostrar que  $\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = (\lambda/m^2 \gamma) t^2$ .
2. ***Tiempos largos, tales  $\gamma t \gg 1$  o  $t \gg \tau_r$ .*** En este caso se puede verificar que

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = 2 \left( \frac{\lambda}{m^2 \gamma^2} \right) t = 2 \left( \frac{k_B T}{\alpha} \right) = 2Dt, \quad (2.10)$$

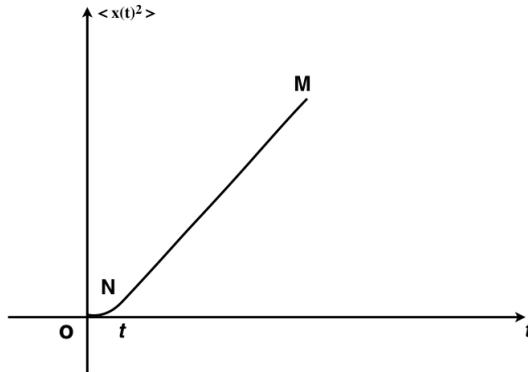


Figura 2.3: Desplazamiento cuadrático medio con inercia.

donde  $D = k_B T / \alpha$ , es precisamente el coeficiente de difusión de Einstein.

De acuerdo con la mecánica Newtoniana se sabe que el desplazamiento de una partícula libre es también proporcional a  $t^2$ . Por lo tanto, para tiempos cortos se puede concluir que la PB se comporta como una partícula libre, durante el cual todavía no siente la presencia del fluido en la que está inmersa. A este régimen de tiempos cortos se le conoce en la literatura como *régimen balístico*. Para tiempos largos  $t \gg \tau$  el DCP es proporcional a  $t$  y, de acuerdo con la hidrodinámica clásica un comportamiento rectilíneo de ese tipo corresponde a la difusión de una partícula en un fluido. En esta región de tiempos largos la PB experimenta un proceso de difusión debido a las constantes colisiones con las moléculas del fluido, es decir, siente la presencia del fluido. A este régimen de tiempos largos se le conoce como *régimen difusivo* o *régimen sobreamortiguado*. El comportamiento como función del tiempo del DCP de la PB se ilustra en la Fig. 2.3. El caso sobreamortiguado es también equivalente a la aproximación en la que la fuerza de fricción es dominante respecto a la magnitud de la fuerza inercial, o bien ( $ma \approx 0$ ). En este caso, la ecuación de Langevin (2.1) se puede aproximar por

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\alpha} \xi(t), \quad (2.11)$$

de donde podemos obtener

$$\begin{aligned} \langle (x(t) - x_0)^2 \rangle &= \frac{1}{\alpha^2} \int_0^t \int_0^t \langle \xi(t) \xi(t') \rangle dt dt' \\ &= \frac{2\lambda}{\alpha^2} \int_0^t \int_0^2 \delta(t - t') dt dt' = 2 \left( \frac{k_B T}{\alpha} \right) t = 2Dt, \end{aligned} \quad (2.12)$$

que es precisamente la misma expresión dada por la ec. (2.10). La aproximación sobreamortiguada es precisamente la aproximación de Smoluchowski.

## 2.2. Ecuación diferencial estocástica y la ecuación de Fokker-Planck

Existe otro camino alternativo pero equivalente a la descripción de Langevin, para estudiar el MB. Éste consiste en una ecuación diferencial asociada a la densidad de probabilidad para la posición al tiempo  $t$ , que definimos por  $W(x, t)$ , para la velocidad  $W(v, t)$  y para densidad de probabilidad conjunta de ambas variables  $W(x, v, t)$ . La ecuación a la que nos referimos se conoce como Ecuación de Fokker-Planck (EFP) para la densidad de probabilidad correspondiente. Es importante mencionar que dada una ecuación de Langevin es posible obtener la EFP correspondiente. La solución de la EFP proporciona las mismas propiedades estadísticas que la que proporciona la solución de la ecuación de Langevin.

En esta sección y sin entrar mucho en los detalles algebraicos, vamos a proporcionar la receta matemática de como obtener la EFP, dada una ecuación diferencial estocástica para una y varias variables estocásticas. Para el caso de una variable, digamos  $y(t)$ , la EFP que obtendremos será para la densidad de probabilidad condicional  $P(y, t | y_0, t_0)$ , donde  $y_0$  representa el valor inicial de la variable estocástica  $y$  al tiempo inicial  $t_0$ , y sin perder generalidad consideramos  $t_0 = 0$ . La ecuación diferencial estocástica más general que podemos construir para una variable  $y(t)$  se puede escribir como

$$\frac{dy}{dt} = A(y, t) + B(y, t)\xi(t), \quad (2.13)$$

donde  $A(y, t)$  se conoce como término de arrastre,  $B(y, t)$ , como el término de difusión y  $\xi(t)$  el término estocástico o ruido. Si  $B(y, t)$  es constante

se dice que  $\xi(t)$  es aditivo, mientras que si  $B(y, t)$  no es constante, entonces se dice que el ruido es multiplicativo. Para poder obtener información estadística de la ec. (2.13), es necesario conocer las propiedades estadísticas del ruido  $\xi(t)$ , que ahora en adelante supondremos que satisface las propiedades de un ruido blanco Gaussiano tal que

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad (2.14)$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\lambda \delta(t - t'). \quad (2.15)$$

En este caso se dice que el proceso estocástico  $y(t)$  es Markoviano debido a que la función de correlación (2.15) es una delta de Dirac, esto significa que para  $t \neq t'$  la función de correlación  $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 0$ , lo que también quiere decir que el ruido no tiene memoria, y por lo tanto el proceso estocástico  $y(t)$  es gaussiano y Markoviano.

Sin entrar en los detalles matemáticos, es posible mostrar que a partir de la ec. (2.13), se puede obtener la EFP para la densidad de probabilidad condicional  $P(y, t|y_0)$ , la cual se puede escribir como

$$\frac{\partial P(y, t|y_0)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}[a^{(1)}(y, t)P(y, t|y_0)] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2}[a^{(2)}(y, t)P(y, t|y_0)], \quad (2.16)$$

sujeto a la condición inicial

$$P(y, 0|y_0) = \delta(y - y_0). \quad (2.17)$$

El término  $a^{(1)}(y, t)$  se conoce como *coeficiente de arrastre*, mientras que  $a^{(2)}(y, t)$  se define como el *coeficiente de difusión* y, en consecuencia al primero y segundo términos del lado derecho de la EFP se les conoce como términos de arrastre y difusión respectivamente. La solución de la ec. (2.16) sujeta a la condición inicial (2.17), se le conoce como solución fundamental de la EFP. Se puede mostrar que los coeficientes de arrastre y difusión están dados por [2]

$$a^{(1)}(y, t) = A(y, t) + \lambda B(y, t) \frac{\partial B(y, t)}{\partial y}, \quad (2.18)$$

$$a^{(2)}(y, t) = 2\lambda B^2(y, t). \quad (2.19)$$

Luego entonces, dada una ecuación diferencial estocástica de la forma (2.13), podemos calcular los coeficientes de arrastre (2.18) y difusión (2.19), para después construir su correspondiente EFP dada por la ec. (2.16).

### 2.2.1. El caso multivariable

La ecuación diferencial estocástica para el vector  $\mathbf{y} = (y_1, \dots, y_N)$  se puede escribir de la siguiente manera

$$\frac{dy_i}{dt} = A_i(\mathbf{y}, t) + B_{ij}(\mathbf{y}, t)\xi_j(t), \quad (2.20)$$

donde  $A_i$  son las componentes de un vector,  $B_{ij}$  los elementos de una matriz y  $\xi_j(t)$  las componentes de un ruido vectorial con propiedades estadísticas de un ruido blanco gaussiano tal que:

$$\begin{aligned} \langle \xi_i(t) \rangle &= 0 \\ \langle \xi_i(t)\xi_j(t') \rangle &= 2\lambda \delta_{ij}\delta(t-t'), \end{aligned} \quad (2.21)$$

siendo  $\lambda$  la intensidad del ruido. La EFP correspondiente para la densidad de probabilidad conjunta  $P(\mathbf{y}, t|\mathbf{y}_0)$  en el caso multivariable está dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\mathbf{y}, t|\mathbf{y}_0)}{\partial t} &= - \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial y_i} [a_i^{(1)}(\mathbf{y}, t)P(\mathbf{y}, t|\mathbf{y}_0)] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} [a_{ij}^{(2)}(\mathbf{y}, t)P(\mathbf{y}, t|\mathbf{y}_0)], \end{aligned} \quad (2.22)$$

sujeto a la condición inicial

$$P(\mathbf{y}, 0|\mathbf{y}_0) = \delta(\mathbf{y} - \mathbf{y}_0). \quad (2.23)$$

También es posible mostrar que los coeficientes de arrastre y difusión están dados por

$$a_i^{(1)}(\mathbf{y}, t) = A_i(\mathbf{y}, t) + \lambda B_{jk}(\mathbf{y}, t) \frac{\partial B_{jk}(\mathbf{y}, t)}{\partial y_j}, \quad (2.24)$$

$$a_{ij}^{(2)}(\mathbf{y}, t) = 2\lambda B_{ik}(\mathbf{y}, t)B_{jk}(\mathbf{y}, t). \quad (2.25)$$

Una vez calculados estos coeficientes, podemos construir la EFP tal como lo requiere la ec. (2.22). La EFP para la densidad de probabilidad conjunta  $W(\mathbf{y}, t)$  se obtiene de la siguiente definición:

$$W(\mathbf{y}, t) = \int P(\mathbf{y}, t|\mathbf{y}_0)\delta(\mathbf{y}_0) d\mathbf{y}_0. \quad (2.26)$$

### 2.2.2. Algunos Ejemplos

Veamos ahora algunos ejemplos muy sencillos de cómo construir una EFP a partir de una ecuación de Langevin. Por ejemplo, si queremos obtener la EFP asociada a la ecuación de Langevin (2.1) para la variable  $v$  debemos identificar a la variable  $y$  como  $v$  y también los coeficientes  $A(v, t)$  y  $B(v, t)$ . En este caso es muy fácil ver que  $A(v, t) = -\gamma v$  y  $B(v, t) = 1/m$ , de modo que  $a^{(1)} = -\gamma v$  y  $a^{(2)} = 2\lambda/m^2$ . De esta manera concluimos que la EFP para la densidad de probabilidad condicional será

$$\frac{\partial P(v, t|v_0)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial v} [vP(v, t|v_0)] + \frac{\lambda}{m^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} P(v, t|v_0), \quad (2.27)$$

sujeta a la condición inicial  $P(v, 0|v_0) = \delta(v - v_0)$ .

Hagamos lo mismo para la ecuación de Langevin (2.11) incluyendo un potencial externo  $U(x)$ , es decir

$$\dot{x} = -\frac{1}{\alpha} U'(x) + \frac{1}{\alpha} \xi(t), \quad (2.28)$$

donde la prima se refiere a la derivada con respecto a  $x$ . En este caso podemos verificar fácilmente que  $A(x, t) = -\frac{1}{\alpha} U'(x)$  y  $B(x, t) = 1/\alpha$ , y por tanto  $a^{(1)} = -\frac{1}{\alpha} U'(x)$  y  $a^{(2)} = 2\lambda/\alpha^2$ . La EFP asociada a la ec. (2.28) será ahora

$$\frac{\partial P(x, t|x_0)}{\partial t} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial x} U'(x) P(x, t|x_0) + D \frac{\partial^2 P(x, t|x_0)}{\partial x^2}, \quad (2.29)$$

sujeta a la condición inicial  $P(x, 0|x_0) = \delta(x - x_0)$ , y  $D = \lambda/\alpha^2$ . En ausencia del potencial, la ec. (2.29) es precisamente la ecuación de difusión establecida por Einstein en 1905.

Si queremos obtener la EFP para la densidad de probabilidad condicional del espacio fase  $P(x, v, t|x_0, v_0)$  para la partícula libre, debemos construir la ecuación de Langevin en el espacio fase de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \dot{x} &= v \\ \dot{v} &= -\gamma v + \frac{1}{m} \xi(t), \end{aligned} \quad (2.30)$$

En este caso debemos usar la formulación multivariable anterior, y siguiendo los pasos similares podemos mostrar que la EFP tiene la siguiente forma

$$\frac{\partial P}{\partial t} + v \frac{\partial P}{\partial x} = \gamma \frac{\partial}{\partial v} v P + \frac{\lambda}{m^2} \frac{\partial^2 P}{\partial v^2}, \quad (2.31)$$

sujeta a la condición inicial  $P(x, v, 0|x_0, v_0) = \delta(x - x_0)\delta(v - v_0)$ .

# Capítulo 3

## Problema de Kramers

### 3.1. Introducción

El tiempo de escape del estado metaestable de un potencial en un entorno térmico es un problema universal tanto en física, química y biología. La descripción de este fenómeno requiere básicamente de la teoría de los procesos estocásticos en términos de ecuaciones de Langevin y Fokker-Planck. El problema se describe muy bien en el contexto del movimiento browniano en el siguiente sentido: una PB inmersa en un baño térmico y localizada inicialmente en el estado metaestable de un potencial, es capaz de escapar del pozo de potencial como consecuencia de las fluctuaciones térmicas a la que está sometida. Este concepto introducido por primera vez por Kramers en 1940 [18] ha sido muy útil para describir una variedad de fenómenos físicos, químicos y biológicos.

Para estudiar el problema de Kramers, vamos primero a introducir algunos conceptos básicos que nos ayudarán a entender un poco mejor el problema. Consideremos un sistema localizado en dos estados A y C de estabilidad local, como se muestra en la Fig. 3.1, supondremos que la coordenada  $x$  (no necesariamente la posición de una PB), juega el papel de una variable de reacción. Para que el sistema pueda escapar del pozo de potencial A debe adquirir una energía de activación para poder vencer la barrera del potencial y pasar al otro estado estable C del potencial. En su proceso de regreso el sistema pierde una cierta cantidad de energía. El tiempo de escape depende de la intensidad de las fluctuaciones a que está sometida

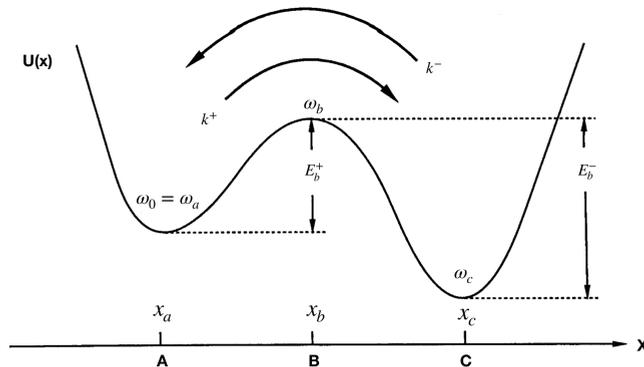


Figura 3.1: Potencial  $U(x)$  con dos estados metaestables A y C. El escape ocurre via la razón hacia adelante  $k^+$  y la razón hacia atrás  $k^-$ , respectivamente, y  $E_b^\pm$  son las correspondientes energías de activación. Figura original de Ref. [6].

el sistema, que definimos como  $f(x) = x - \langle x \rangle$ . Las fluctuaciones están relacionadas con la energía de activación  $E_{act}$  que adquiere el sistema, y dependiendo de su intensidad, el sistema podrá vencer o no la barrera de potencial cuya altura se define como  $E_b^\pm$ , de acuerdo con la Fig. 3.1. Para que la transición *no sea frecuente* del estado A al estado C y vice versa, se debe cumplir que

$$\frac{E_{act}}{E_b^\pm} \ll 1. \quad (3.1)$$

Para sistemas en contacto con un baño térmico, la energía de activación es igual a  $\beta^{-1} = k_B T$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Como veremos más adelante, la escala de tiempo para el escape  $\tau_e$  o simplemente el tiempo de escape del sistema es aproximadamente

$$\tau_e \sim \tau_s \exp\left(\frac{E_b^\pm}{E_{act}}\right) \gg \tau_s, \quad (3.2)$$

donde  $\tau_s$  es la escala de tiempo del decaimiento dentro de atractor A. Aparte de este tiempo, existen otras escalas de tiempo que son también muy rápidas comparadas con el tiempo de escape, entre ellos está el tiempo de decaimiento o de relajación en los dos pozos de potencial, el tiempo de

correlación del ruido, el tiempo que el sistema tarda en ganar o perder la energía de activación, etc. La condición (3.2) establece que para que ocurra el escape en cualquiera de los pozos de potencial, el tiempo de escape debe ser mucho mayor que las escalas de tiempo antes mencionadas. En cierta manera,  $\tau_s$  representa cualquiera de las escalas de tiempo rápidas antes mencionadas. La razón de escape es entonces  $k \sim \tau_e^{-1}$ .

## 3.2. Kramers 1940

En el artículo de Kramers no es tan obvio seguir los pasos algebraicos, principalmente los correspondientes en el límite de fricción débil. Muchos trabajos relacionados con el problema de Kramers que fueron publicados posteriormente y que en la actualidad continúan siendo de gran interés, contienen una descripción matemática más acorde con la formulación actual del movimiento browniano. Este es el caso del artículo de revisión de P. Hänggi et al. [6] cuyo título es: “*Reaction-rate theory: fifty years after Kramers*”. En este artículo se reporta una revisión histórica muy interesante y diversos temas de aplicación del problema de Kramers. En las primeras secciones de este capítulo 3, presentamos los desarrollos algebraicos reportados en dicho artículo de revisión, con el propósito de aclarar un poco más los aspectos no muy explícitos del problema.

### 3.2.1. Teoría de tasas o razón de reacción de Kramers

El modelo de Kramers (1940) para una reacción química consiste de una partícula clásica de masa  $M$  moviéndose en un potencial asimétrico  $U(x)$  de doble pozo en una dimensión. La coordenada  $x$  de la partícula corresponde a la coordenada reactiva y sus valores en el mínimo del potencial,  $x_a$  and  $x_c$ , denotan los estados del reactivo y el producto, respectivamente. El máximo de  $U(x)$  está en  $x_b$ , y corresponde al estado de transición. Este modelo se puede describir mediante la ecuación de Langevin dada por

$$M\ddot{x} = -\gamma M\dot{x} - U'(x) + \xi(t) \quad (3.3)$$

donde  $U'(x)$  es la fuerza del potencial y  $\xi(t)$  el ruido interno cuyas propiedades estadísticas de ruido blanco gaussiano son

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad (3.4)$$

$$\langle \xi(t)\xi(s) \rangle = 2M\gamma k_B T \delta(t-s). \quad (3.5)$$

La ecuación para la densidad de probabilidad conjunta  $p(x, v, t)$  asociada a la Ec. (3.3) está gobernada por la ecuación de Klein-Kramers

$$\frac{\partial p(x, v, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\partial}{\partial x} v + \frac{\partial}{\partial v} \frac{U'(x) + M\gamma v}{M} + \frac{\gamma k_B T}{M} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] p(x, v, t). \quad (3.6)$$

Si la energía térmica  $k_B T$  es mucho muy pequeña comparada con la altura de la barrera, entonces la influencia de la fuerza estocástica es prácticamente despreciable en la escala de tiempo del movimiento determinista. De este modo la coordenada reactiva permanecerá en cualquiera de los mínimos del potencial, digamos,  $x_a$ , por un largo periodo de tiempo hasta que eventualmente la acción acumulada de la fuerza aleatoria la conducirá hacia la barrera del potencial en la vecindad del estado metaestable.

Por otro lado, si la energía térmica  $k_B T$  es comparable o mayor que la altura de las barreras  $E_b^\pm$ , entonces la partícula se puede mover casi libremente de  $x_a$  a  $x_c$ . En este caso no existe ninguna separación en las escalas de tiempo y por tanto ninguna tasa o razón de decaimiento. Luego entonces, se considerará solo el caso para el cual

$$E_b^\pm \equiv E_b \gg k_B T. \quad (3.7)$$

Dentro de este simple contexto fenomenológico, la intensidad de la interacción entre la coordenada de reacción y los grados de libertad internos está determinada solo por el coeficiente de fricción  $\gamma$  (razón de decaimiento). En nuestro estudio, podemos entonces distinguir dos regímenes de aproximación: uno en la aproximación de fricción débil (régimen de difusión de la acción o energía), y el otro corresponde a la aproximación sobreamortiguada o de fricción grande (régimen de difusión espacial).

### Límite de Fricción débil

En este caso, es la energía o equivalentemente la acción la variable lenta relevante, que se define como

$$I(E) = \oint p \, dq, \quad (3.8)$$

esta variable es muy lenta comparada con la variable angular  $\phi$  que cambia rápidamente. El promedio sobre el ángulo  $\phi$  lleva a una ecuación de difusión para la densidad de probabilidad de la acción [18, 58]

$$\frac{\partial p(I, t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial I} I \left[ 1 + \frac{2\pi k_B T}{\omega(I)} \frac{\partial}{\partial I} \right] p(I, t), \quad (3.9)$$

donde  $\omega(I)$  es la frecuencia angular en la acción  $I$ ,

$$\frac{\partial E}{\partial I} = \frac{\omega(I)}{2\pi}. \quad (3.10)$$

### Flujo estacionario y la razón de escape

De acuerdo con el razonamiento original de Farkas [11] y de Kramers [18], vamos a determinar la razón de escape, del estado metaestable  $A$  al estado  $C$ , considerando una situación estacionaria de la corriente de probabilidad (una condición de fuentes y sumideros estacionario). Las fuentes suministran al pozo  $A$  una cantidad de partículas con cierta cantidad de energía  $K_B T$  menor que la altura de la barrera de potencial. Primeramente las partículas se termalizan antes de abandonar el pozo y vencer la barrera de potencial. Más allá de la barrera las partículas son removidas por los sumideros. El flujo de probabilidad total  $j$  sobre la barrera está dada por el producto de la razón de escape de  $A$  a  $C$ ,  $k_{A \rightarrow C}$ , y la población del pozo  $A$ ,  $n_a$ , mediante la definición

$$k^+ \equiv k_{A \rightarrow C} = \frac{j}{n_a}. \quad (3.11)$$

Para obtener la corriente estacionaria cuya densidad de probabilidad se define como  $\rho(x, v)$ , se deben de satisfacer los siguientes requisitos: (i) Que no hayan fuentes ni sumideros en la barrera de potencial, (ii) la densidad de probabilidad  $\rho(x, v)$  alrededor de la barrera  $x \simeq x_b$  satisface la ecuación de Fokker-Planck estacionaria

$$\left[ -\frac{\partial}{\partial x} v - \frac{\partial}{\partial v} [\omega_b^2(x - x_b) - \gamma v] + \frac{\gamma k_B T}{M} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] \rho(x, v) = 0, \quad (3.12)$$

donde  $\omega_b^2 = -U''(x_b)/M > 0$  y

$$U(x) = U(x_b) - \frac{1}{2} M \omega_b^2 (x - x_b)^2. \quad (3.13)$$

Cerca del pozo  $A$  todas las partículas están térmalizadas y por lo tanto, con  $Z^{-1}$  denotando una constante de normalización, se encuentra la distribución de equilibrio en  $x \approx x_a$

$$\rho(x, v) = Z^{-1} \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} \left( \frac{1}{2} M v^2 + U(x) \right) \right]. \quad (3.14)$$

Por otro lado, cerca del pozo  $C$ , todas las partículas son removidas por los sumideros, de modo que

$$\rho(x, v) \approx 0, \quad x > x_b. \quad (3.15)$$

Con las condiciones (3.12)-(3.15), establecidas para la densidad de probabilidad, la población de partículas en el pozo  $A$  y flujo de las mismas sobre la barrera, se pueden calcular mediante las respectivas expresiones

$$n_a = \int_A dx dv \rho(x, v) \quad (3.16)$$

$$j = \int_{-\infty}^{\infty} dv v \rho(x_b, v). \quad (3.17)$$

Más aún la densidad de las fuentes y sumideros  $s(x, v)$  se obtiene de la condición estacionaria de la probabilidad de no equilibrio  $\rho(x, v)$  dada por la ec. (3.6)

$$s(x, v) = - \left[ -\frac{\partial}{\partial x} v + \frac{\partial}{\partial v} \left[ \frac{U'(x)}{M} + \gamma v \right] + \frac{\gamma k_B T}{M} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] \rho(x, v), \quad (3.18)$$

donde  $s > 0$  corresponde a fuentes y  $s < 0$  a sumideros, respectivamente. El siguiente paso es construir  $\rho(x, v)$ . Kramers propone el siguiente ansatz

$$\rho(x, v) = \xi(x, v) \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} \left( \frac{1}{2} M v^2 + U(x) \right) \right]. \quad (3.19)$$

Cuando  $x$  esté en la vecindad de la cima de la barrera, la ec. (3.12) nos conduce a la siguiente ecuación diferencial parcial para  $\xi(x, v)$ , esto es

$$\left[ -v \frac{\partial}{\partial x} - [\omega_b^2 (x - x_b) + \gamma v] \frac{\partial}{\partial v} + \frac{\gamma k_B T}{M} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] \xi(x, v) = 0. \quad (3.20)$$

De acuerdo a las condiciones de frontera en las ecs. (3.14) y (3.15), la función  $\xi(x, v)$  debe tender a la unidad dentro del pozo y desaparecer más allá de la región de la barrera. De acuerdo con Kramers, este comportamiento se puede lograr si se permite que  $\xi(x, v)$  sea una función lineal de las variables  $x$  y  $v$ ,

$$u = (x - x_b) + \alpha v. \quad (3.21)$$

En este caso, la ec. (3.20) se transforma en

$$- [(1 + \gamma\alpha)v + \omega_b^2\alpha(x - x_b)] \xi' + \frac{\gamma k_B T \alpha^2}{M} \xi'' = 0, \quad (3.22)$$

donde  $\xi'$  denota la derivada con respecto a  $u$ . Para que ecuación (3.22) se convierta en una ecuación diferencial ordinaria, el factor enfrente de la primera derivada debe de ser proporcional a  $u$ , es decir

$$(1 + \gamma\alpha)v + \omega_b^2\alpha(x - x_b) = -\lambda u, \quad (3.23)$$

que se satisface para toda  $x \approx x_b$  y para toda  $v$ . De ecs. (3.21) y (3.23) los coeficientes  $\lambda$  y  $\alpha$  se obtienen como

$$\lambda_{\pm} = -\frac{\gamma}{2} \pm \sqrt{\omega_b^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (3.24)$$

$$\alpha_{\pm} = \frac{\lambda_{\pm}}{\omega_b^2}. \quad (3.25)$$

La solución de la ec. (3.22) será entonces

$$\xi(x, v) = Z^{-1} \omega_b^2 \sqrt{M/2\pi\gamma k_B T \lambda_+} \int_{(x-x_b) - (\lambda_+ v / \omega_b^2)}^{\infty} \exp \left[ -\frac{M\omega_b^4 u^2}{2\gamma k_B T \lambda_+} \right] du, \quad (3.26)$$

donde se ha escogido a  $\lambda_+$  para la interpretación física correcta en el límite de valores grandes y positivos de  $x$  dada por ec. (3.15). El comportamiento asintótico para  $x \approx x_a$  determina el factor de normalización enfrente de la integral. De la definición (3.16) se obtiene la población de partículas en pozo  $A$  tal que  $U(x) = U(x_a) + \frac{1}{2} M \omega_0^2 (x - x_a)^2$ ,

$$n_a = \frac{2\pi k_B T}{M\omega_0} Z^{-1} \exp[-\beta U(x_a)], \quad (3.27)$$

donde  $\beta = 1/k_B T$  y  $\omega_0^2 \equiv M^{-1}U''(x_a)$  es la frecuencia angular cuadrada dentro del mínimo metaestable. La corriente de probabilidad (3.17), será entonces

$$j = \lambda_+ \frac{k_B T}{M\omega_b} Z^{-1} \exp[-\beta U(x_b)]. \quad (3.28)$$

Combinando las ecs. (3.11), (3.24), (3.27), (3.28), y tomando en cuenta la energía de activación  $E_b = U(x_b) - U(x_a)$ , se obtiene el célebre resultado de Kramers

$$k_{A \rightarrow C} = \frac{\lambda_+}{\omega_b} \left[ \frac{\omega_0}{2\pi} \exp(-\beta E_b) \right] = \frac{\left[ \frac{\gamma^2}{4} + \omega_b^2 \right]^{1/2} - \frac{\gamma}{2} \omega_0}{\omega_b} \frac{\omega_0}{2\pi} \exp(-\beta E_b). \quad (3.29)$$

Este resultado es la *razón de escape de la difusión espacial controlada* en el rango moderado y fuerte de la fricción. En el límite de fricción grande tal que  $\gamma \gg \omega_b$  (Kramers 1940), la expresión anterior se reduce a

$$k_{A \rightarrow C}^{sa} = \frac{\omega_0 \omega_b}{2\pi \gamma} \exp(-\beta E_b) \quad (3.30)$$

el cual tiende a cero conforme  $\gamma \rightarrow \infty$ . Este resultado sera obtenido formalmente en el límite de Smoluchowski, como veremos más adelante.

### 3.2.2. Razón de escape en el régimen de fricción debil

La ecuación de difusión dada por la ec. (3.9) puede ser transformada en una ecuación de difusión para la energía  $E$ ,

$$\dot{p}(E, t) = \gamma \frac{\partial}{\partial E} I(E) \left[ 1 + k_B T \frac{\partial}{\partial E} \right] \frac{\omega(E)}{2\pi} p(E, t). \quad (3.31)$$

Consideremos el caso más simple de un potencial  $U(x)$  con sólo un solo pozo metaestable, como se muestra en Fig. 3.2.

Cuando la partícula ha adquirido una energía un poco más grande que la energía umbral  $E_b$ , la partícula escapa del pozo. La razón está dada por la probabilidad del flujo de partículas en el espacio de energía a través de  $E_b$  sobre la población del pozo. Equivalentemente, el flujo de probabilidad en el espacio de acción a través de  $I_b = I(E_b)$  puede ser utilizada. En este

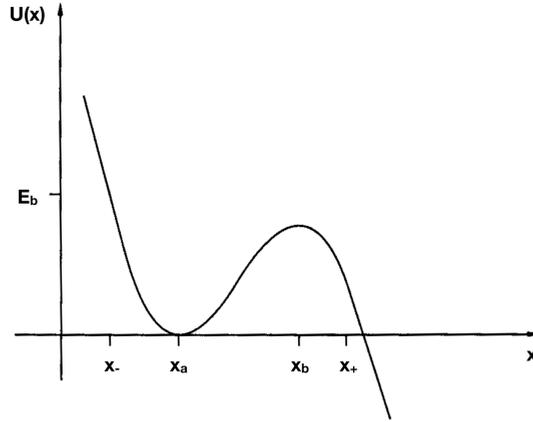


Figura 3.2: Potencial metaestable. Las partículas son inyectadas en  $x_-$  e inmediatamente son removidas cuando llegan a  $x_+$ . Figura original de Ref. [\[6\]](#).

caso uno resuelve para la distribución de probabilidad estacionaria  $\rho(I)$  con una corriente de probabilidad  $j$ ,

$$j = -\gamma I \left[ 1 + \frac{2\pi k_B T}{\omega(I)} \frac{\partial}{\partial I} \right] \rho(I), \quad 0 < I \leq I_b. \quad (3.32)$$

Imponiendo una condición de absorción en  $I = I_b$ , eso es,  $\rho(I = I_b) = 0$ , uno encuentra de ec. [\(3.32\)](#)

$$\rho(I) = j(\gamma k_B T)^{-1} \exp[-\beta E(I)] \int_I^{I_b} \frac{\exp[\beta E(I')]}{I'} \frac{\omega(I')}{2\pi} dI'. \quad (3.33)$$

En  $I = 0$ ,  $\rho(I)$  tiene una singularidad logarítmica el cual se origina del hecho de que la fuente de probabilidad está concentrada en  $I=0$ . Aunque, para  $\beta E_b \gg 1$  esta singularidad no contribuye a la población  $n_0$  en el pozo,

$$n_0 = \int_0^{I_b} \rho(I) dI. \quad (3.34)$$

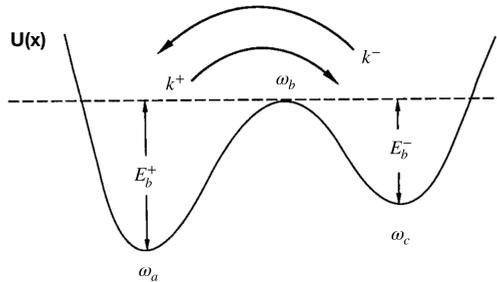


Figura 3.3: Potencial asimétrico  $U(x)$  con dos pozos metaestables. Figura original de Ref. [6].

Puesto que  $k = \frac{j}{n_0}$ , entonces la razón inversa será

$$k^{-1} = n_0/j = (\gamma k_B T)^{-1} \int_0^{I_b} dI \exp[-\beta E(I)] \int_I^{I_b} dI' \frac{\omega(I') \exp[\beta E(I')]}{2\pi I'}. \quad (3.35)$$

En el límite de una barrera alta ( $\beta E_b \gg 1$ ), un cambio de variables,  $dE = [\omega(I)/2\pi]dI$ , lleva a

$$k^{-1} = \frac{2\pi k_B T}{\gamma \omega_0 I(E_b)} \exp(\beta E_b). \quad (3.36)$$

Luego entonces, en el límite de amortiguamiento muy débil,  $\gamma \ll \omega_b$ , se recupera precisamente el resultado obtenido por Kramers (1940) para la razón de escape controlada por difusión de la energía o la acción,

$$k = \gamma \beta I(E_b) \frac{\omega_0}{2\pi} \exp(-\beta E_b), \quad (3.37)$$

la cual es una expresión válida en la aproximación de  $k_B T E_b \ll 1$  y  $\gamma I(E_b) \ll k_B T$ .

En el caso más general de un potencial asimétrico biestable como se muestra en la Fig. 3.3, una partícula adquiere la energía suficiente para escapar y saltar de un pozo a otro hasta que se thermalice. Si asignamos a  $p$  como la probabilidad de pasar al pozo derecho y  $(1 - p)$  la probabilidad de

regresar al pozo inicial, entonces la razón hacía adelante  $k^+$  está dada por

$$k^+ \equiv k_{A \rightarrow C} = p \frac{\gamma I(E_b^+) \omega_a}{k_B T} \frac{1}{2\pi} \exp(-\beta E_b^+) \quad (3.38)$$

y vice versa

$$k^- \equiv k_{C \rightarrow A} = (1 - p) \frac{\gamma I(E_b^-) \omega_c}{k_B T} \frac{1}{2\pi} \exp(-\beta E_b^-), \quad (3.39)$$

donde  $\omega_a$  y  $\omega_c$  son las frecuencias angulares en los pozos de la izquierda y derecha, respectivamente.

### 3.2.3. Razón de escape en el régimen de fricción grande

En este caso sobreamortiguado, la coordenada reactiva  $X$  es la variable lenta relevante, y la velocidad es la variable rápida que puede ser eliminada adiabáticamente de (3.3)

$$\dot{x} = -(M\gamma)^{-1}U'(x) + (M\gamma)^{-1}\xi(t). \quad (3.40)$$

La ecuación asociada a la densidad de probabilidad  $p(x, t)$  es la conocida ecuación de Smoluchowski dada por

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \left[ (M\gamma)^{-1} \frac{\partial}{\partial x} U'(x) + (M\gamma)^{-1} k_B T \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] p(x, t). \quad (3.41)$$

De ec. (3.41) se puede obtener el resultado para la velocidad de escape en este régimen,

$$k = \frac{\omega_0 \omega_b}{2\pi \gamma} \exp(-\beta E_b). \quad (3.42)$$

Una fuente puede ser puesta en  $x_- < x_a$  y un sumidero en  $x_+ > x_b$  (ver Fig. 3.2). La solución estacionaria  $\rho(x)$ , el cual incluye la corriente  $j$  y obedece la condición de frontera absorbente,  $\rho(x = x_+) = 0$ , se convierte en

$$\rho(x) = \frac{M\gamma j}{k_B T} \exp[-U(x)/k_B T] \times \int_x^{x_+} \exp[U(y)/k_B T] dy, \quad (3.43)$$

mientras que la población  $n_0$  está definida como

$$n_0 = \int_{-\infty}^{x_b} dx \rho(x). \quad (3.44)$$

Por virtud de  $k = \frac{j}{n_0}$  y ec. (3.11) se obtiene

$$k^{-1} = n_0/j = \int_{-\infty}^{x+} dy \exp[-U(y)/k_B T] \times \int_y^{x+} dz \frac{\exp[U(z)/k_B T]}{(k_B T/M\gamma)}. \quad (3.45)$$

Utilizando una integración parcial en la ecuación de arriba se obtiene

$$k^{-1} = \int_{-\infty}^{x+} dy \frac{\exp[U(y)/k_B T]}{(k_B T/M\gamma)} \times \int_{-\infty}^y dz \exp[-U(z)/k_B T]. \quad (3.46)$$

Al considerar  $\beta E_b \gg 1$ , ec. (3.46) puede ser evaluada utilizando una aproximación Gaussiana como

$$k^{-1} = 2\pi\gamma(\omega_0\omega_b)^{-1} \exp(\beta E_b), \quad (3.47)$$

cuya inversa coincide de nuevo con la velocidad en ec. (3.42). Este resultado sobreamortiguado de Kramers puede ser escrito con su corrección y ser explícitamente evaluado. Este cálculo se puede apreciar con detalle en el Apéndice B.

### 3.3. Razón de escape desde el estado estable de un potencial

En esta sección vamos a calcular de forma cualitativa la razón de escape de Kramers para un conglomerado de partículas brownianas localizadas inicialmente en el fondo de un potencial externo  $U(x)$ , como se muestra en la Fig. 3.4.

En principio, las partículas tenderán a permanecer en su estado de equilibrio estable en el punto  $a$ , sin embargo, debido a las fluctuaciones térmicas, las partículas adquirirán una cierta cantidad de energía térmica de activación que les permitirá cruzar la barrera de potencial. Se desea

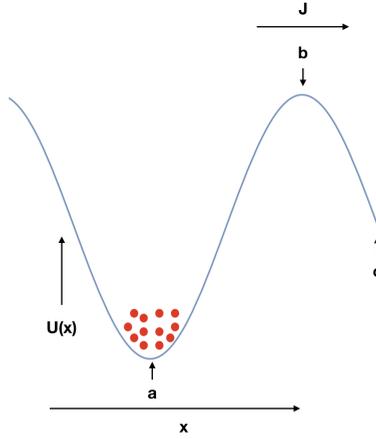


Figura 3.4: Conjunto de partículas brownianas independientes localizadas inicialmente en el pozo de potencial  $U(x)$ , en el punto  $a$ .  $U(b) - U(a)$  es la altura de la barrera.  $J$  es la corriente de probabilidad.

entonces calcular la tasa o la razón de escape para que este fenómeno tenga lugar. Vamos a describir esta dinámica de no equilibrio mediante la ecuación de Langevin asociada a una partícula de masa  $m$ , la cual se puede escribir como

$$m\dot{v} = -\alpha v - \frac{dU(x)}{dx} + \xi(t), \quad (3.48)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de fricción y  $\xi(t)$  el término de ruido que satisface las propiedades de un ruido blanco gaussiano, véase las ecs. (2.14) y (2.15), siendo la intensidad del ruido  $\lambda = \alpha k_B T$ . Nos interesa estudiar la dinámica en el régimen sobreamortiguado para el cual la ec. (3.48) se puede escribir como

$$\dot{x} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dU(x)}{dx} + \frac{1}{\alpha} \xi(t). \quad (3.49)$$

De acuerdo con el análisis de la sección 2.2 del capítulo anterior, podemos construir fácilmente la EFP para la densidad de probabilidad  $W(x, t)$ , de

tal manera que

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{1}{\alpha} \frac{dU(x)}{dx} W(x, t) \right] + D \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2}, \quad (3.50)$$

siendo  $D = \lambda/\alpha^2 = k_B T/\alpha$ . La ecuación anterior se puede escribir como

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{1}{\alpha} \frac{dU(x)}{dx} W(x, t) + D \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} \right] = -\frac{\partial J}{\partial x}, \quad (3.51)$$

donde

$$J = -\frac{1}{\alpha} \frac{dU(x)}{dx} W(x, t) - D \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} \quad (3.52)$$

se conoce como *corriente de probabilidad*. Se puede mostrar fácilmente que la corriente de probabilidad también se escribe como

$$J = -D e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} \frac{\partial}{\partial x} \left( e^{\frac{U(x)}{k_B T}} W \right). \quad (3.53)$$

Si el sistema está en estado de equilibrio total, entonces no hay flujo de partículas y por tanto la corriente  $J = 0$ . Esto implica que  $\frac{\partial}{\partial x} (e^{\frac{U(x)}{k_B T}} W) = \text{cte} = W_0$ . Luego entonces la distribución de equilibrio será

$$W(x) = W_0 e^{-\frac{U(x)}{k_B T}}, \quad (3.54)$$

donde  $W_0$  es la constante de normalización. Debido a la forma del potencial, en algún momento podrá existir un flujo de corriente de partículas que tratarán de cruzar la barrera de potencial. Supongamos que el flujo de partículas es estacionaria, luego entonces la corriente será una constante de tal manera que la ec. (3.53) conduce a

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( e^{\frac{U(x)}{k_B T}} W \right) = -\frac{J}{D} e^{-\frac{U(x)}{k_B T}}. \quad (3.55)$$

Integrando entre los puntos  $a$  y  $c$  y tomando en cuenta que  $W(c) = 0$ , se tiene que

$$-e^{\frac{U(a)}{k_B T}} W(a) = -\frac{J}{D} \int_a^c e^{\frac{U(x')}{k_B T}} dx', \quad (3.56)$$

de modo que

$$J = \frac{De^{\frac{U(a)}{k_B T}} W(a)}{\int_a^c e^{\frac{U(x')}{k_B T}} dx'}. \quad (3.57)$$

De acuerdo con la definición  $\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x}$ , podemos entender que la razón de escape  $k$  se puede entender notando que representa la probabilidad condicional de escape, dado que la partícula está inicialmente en el pozo de potencial, cerca de  $x = a$ . Si  $p$  es la probabilidad de que la partícula este dentro del pozo de potencial, entonces  $J = pk$ . Para evaluar  $p$ , podemos notar que si la barrera es muy alta, entonces la distribución de equilibrio anterior está dada por

$$W(x) = W(a) e^{-\frac{U(x)-U(a)}{k_B T}}. \quad (3.58)$$

Ahora bien, la probabilidad de que la partícula esté en el pozo de potencial se puede calcular de la siguiente manera:

$$p = \int_{a-\Delta}^{a+\Delta} W(x) dx = W(a) e^{\frac{U(a)}{k_B T}} \int_{a-\Delta}^{a+\Delta} e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} dx, \quad (3.59)$$

donde  $\Delta$  es la anchura muy angosta del pozo de potencial y la altura de la barrera muy alta, de tal manera que la integración se realiza sobre una función muy picuda, alrededor de  $x = a$ . Podemos entonces realizar un desarrollo en serie de Taylor de tal manera que  $U(x) \approx U(a) + \frac{1}{2}U''(a)(x-a)^2 + \dots$ , y por lo tanto

$$p = W(a) e^{\frac{U(a)}{k_B T}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} dx = W(a) \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{U''(a)}}. \quad (3.60)$$

De manera análoga el potencial es muy picudo alrededor de  $x = b$  y por tanto  $U(x) \approx U(b) - \frac{1}{2}|U''(b)|(x-b)^2 + \dots$ , así que

$$\int_a^c e^{\frac{U(x)}{k_B T}} dx = e^{\frac{U(b)}{k_B T}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{|U''(b)|}{2k_B T}(x-b)^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{|U''(b)|}} e^{\frac{U(b)}{k_B T}}. \quad (3.61)$$

Usando la Ec. (3.57) podemos concluir que la razón de escape de Kramers está dada por

$$k = \frac{D\sqrt{U''(a)|U''(b)|}}{2\pi k_B T} e^{-\frac{E_b}{k_B T}} = \frac{\sqrt{U''(a)|U''(b)|}}{2\pi \alpha} e^{-\frac{E_b}{k_B T}}, \quad (3.62)$$

donde  $E_b = U(b) - U(a)$  es la altura de la barrera de potencial. Luego entonces, la razón de escape decae exponencialmente con la altura de la barrera. También depende qué tan plano es el máximo y el mínimo del potencial. Puesto que en el esquema que se ha trabajado, la altura del potencial  $E_b \gg k_B T$ , entonces la razón de escape aumenta si se incrementa el valor de la temperatura. Finalmente el tiempo de escape es el inverso de la razón de escape, es decir,  $\tau_e = k^{-1}$ , y por tanto

$$\tau_e = \frac{2\pi \alpha}{\sqrt{U''(a)|U''(b)|}} e^{\frac{E_b}{k_B T}}. \quad (3.63)$$

### 3.4. Tiempos de Primer Paso

Existe otra manera de caracterizar la razón de escape de un pozo de potencial, la cual consiste en conocer el tiempo que tarda el sistema en alcanzar algún valor de referencia previamente establecido de dicho potencial. En el caso del potencial biestable podría ser el tiempo que tarda el sistema (partícula) en pasar de un pozo de potencial a otro. Este tiempo es conocido en la literatura como *tiempo de paso*. Dependiendo de la forma del potencial y de la posición inicial del sistema (partícula), es posible calcular dicho tiempo de paso mediante la teoría de los procesos estocásticos, a través de ecuaciones de Langevin y de Fokker-Planck. En general en la literatura, a este tipo de descripción se les conoce como procesos de relajación (o proceso de decaimiento) de condiciones iniciales mediante fluctuaciones estocásticas. El problema de Kramers por ejemplo, se le identifica como la relación de un estado metaestable, donde el tiempo de paso de dicho proceso es precisamente el tiempo de escape definido en la sección anterior. Existen en la literatura otros tipos de procesos de relajación como son: la relajación o decaimiento de un estado inestable y el decaimiento de un estado marginal. En esta tesis únicamente estamos interesados en el estudio de la relajación de un estado metaestable, aunque el formalismo de los tiempos de paso que estudiaremos a continuación será para cualquier proceso de relajación.

La idea central es suponer que una partícula puede moverse libremente en un intervalo de valores  $[a, b]$ , donde  $a$  y  $b$  son números reales que representan los valores previamente establecidos, o también donde se localizan

las barreras de un potencial. Consideremos ahora el siguiente problema.

### 3.4.1. Dos barreras absorbentes

Suponga que al tiempo  $t = 0$  una partícula está en la posición  $x$  tal que  $a \leq x \leq b$ , donde  $a$  y  $b$ , se localizan dos barreras absorbentes. Esto significa que será removida cuando alcance dichos valores. Nos preguntamos ahora por el tiempo en que la partícula puede permanecer en el intervalo  $(a, b)$ . Por definición la probabilidad de que al tiempo  $t$  la partícula se encuentre aún en el intervalo  $(a, b)$  será

$$\int_a^b p(x', t|x, 0) dx' \equiv G(x, t). \quad (3.64)$$

Si ahora definimos a  $T$  como el tiempo que tarda la partícula en abandonar el intervalo  $(a, b)$  entonces, la probabilidad para que este evento ocurra debe ser

$$P(T \geq t) = \int_a^b p(x', t|x, 0) dx' \quad (3.65)$$

lo cuál significa que  $G(x, t)$  es la misma que  $P(T \geq t)$ . Como el sistema es homogéneo en el tiempo, entonces

$$p(x', t|x, 0) = p(x', 0|x, -t), \quad (3.66)$$

de modo que la ecuación de Fokker-Planck hacia atrás se puede escribir como

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x', t|x, 0) = A(x) \frac{\partial}{\partial x} p(x', t|x, 0) + \frac{1}{2} B(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x', t|x, 0). \quad (3.67)$$

Si ahora aplicamos la integración definida en 3.64 obtenemos la ecuación para  $G(x, t)$  dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} G(x, t) = A(x) \frac{\partial}{\partial x} G(x, t) + \frac{1}{2} B(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} G(x, t). \quad (3.68)$$

Es claro que para las condiciones a la frontera se tiene que

$$p(x', 0|x, 0) = \delta(x - x'), \quad (3.69)$$

luego entonces

$$\begin{aligned} G(x, 0) &= 1 & a \leq x \leq b \\ G(x, 0) &= 0 & \text{en otra parte.} \end{aligned} \quad (3.70)$$

Si  $x = a$  o  $b$ , la partícula es absorbida inmediatamente, así que

$$P(T \geq t) = 0 \quad (3.71)$$

cuando  $x = a$  o  $b$ , en otras palabras,

$$G(a, t) = G(b, t) = 0 \quad (3.72)$$

como  $G(x, t)$  es la probabilidad que  $T \geq t$ , el promedio de cualquier función de  $T$  es

$$\langle f(T) \rangle = - \int_0^\infty f(t) dG(x, t) \quad (3.73)$$

Así que, el promedio del tiempo de primer paso  $T(x) = \langle T \rangle$  está dado por

$$T(x) = - \int_0^\infty t \partial_t G(x, t) dt. \quad (3.74)$$

Integrando por partes podemos mostrar que

$$T(x) = \int_0^\infty G(x, t) dt. \quad (3.75)$$

Similarmente, definiendo  $T_n(x) = \langle T^n \rangle$ , se encuentra que

$$T_n(x) = \int_0^\infty t^{n-1} G(x, t) dt. \quad (3.76)$$

Se puede deducir una ecuación diferencial ordinaria simple para  $T(x)$  usando la ec. (3.75) e integrando (3.68) en el intervalo  $(0, \infty)$ . Puesto que

$$\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial t} G(x, t) dt = G(x, \infty) - G(x, 0) = -1, \quad (3.77)$$

entonces

$$A(x) \frac{\partial}{\partial x} T(x) + \frac{1}{2} B(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x) = -1, \quad (3.78)$$

y con la condición de frontera

$$T(a) = T(b) = 0 \quad (3.79)$$

se puede mostrar que

$$-nT_{n-1}(x) = A(x)\partial_x T_n(x) + \frac{1}{2}B(x)\partial_x^2 T_n(x), \quad (3.80)$$

lo cual significa que todos los momentos del tiempo de primer paso se pueden calcular integrando varias veces.

La solución de la ec. (3.78) se puede obtener por integración directa. Dicha solución está dada en términos de la función

$$\Phi(x) = \exp\left(\int_a^x dx' \frac{2A(x')}{B(x')}\right), \quad (3.81)$$

del tal manera que

$$\begin{aligned} T(x) = & \frac{2}{\int_a^b \frac{dy}{\Phi(y)}} \left[ \int_a^x \frac{dy}{\Phi(y)} \int_x^b \frac{dy'}{\Phi(y')} \int_a^{y'} dz \frac{\Phi(z)}{B(z)} \right. \\ & \left. - \int_x^b \frac{dy}{\Phi(y)} \int_a^x \frac{dy'}{\Phi(y')} \int_a^{y'} dz \frac{\Phi(z)}{B(z)} \right] \end{aligned} \quad (3.82)$$

Esta solución representa el tiempo de paso para cualquier función potencial  $\Phi(x)$ . Veamos a continuación algunos ejemplos con diferentes condiciones a la frontera.

### 3.4.2. Barrera absorbente y reflejante

Consideremos ahora el movimiento de una partícula en el intervalo  $[a, b]$ , suponiendo que:

*a* barrera reflejante,

*b* barrera absorbente.

En este caso, las condiciones de frontera serán

$$\frac{\partial G(a, t)}{\partial x} = 0, \quad G(b, t) = 0. \quad (3.83)$$

Se resuelve la ec. (3.78) con estas condiciones a la frontera para obtener la solución

$$T(x) = 2 \int_x^b \frac{dy}{\Phi(y)} \int_a^y \frac{\Phi(z)}{B(z)} dz, \quad (3.84)$$

Por el contrario si

*a* barrera absorbente,

*b* barrera reflejante.

Entonces la solución será

$$T(x) = 2 \int_a^x \frac{dy}{\Phi(y)} \int_y^b \frac{\Phi(z)}{B(z)} dz. \quad (3.85)$$

### 3.4.3. Razón de Escape sobre una barrera de potencial

Usemos ahora alguno de los resultados obtenidos en la sección precedente, para estudiar el problema de escape sobre la barrera de un potencial biestable asimétrico como se muestra en (a) de la Fig. 3.5. La figura en (b) representa la densidad de probabilidad estacionaria, la cual se puede obtener de la solución estacionaria de la ecuación de Fokker-Planck o de Smoluchowski, en el límite sobreamortiguado o de fricción grande, dada por

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} [U'(x)p(x, t)] + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t) \quad (3.86)$$

Se supone que el movimiento se lleva a cabo en un rango infinito, lo cual significa que la solución estacionaria está dada por

$$p_s(x) = N \exp[-U(x)/D], \quad (3.87)$$

que es bimodal, como se muestra en (b) de la Fig. 3.5. De este modo existe una probabilidad relativa de estar a la izquierda o a la derecha de  $b$ , pero no cerca de  $b$ . Nos preguntamos ahora, cuál es el tiempo de escape del pozo de potencial en  $x = a$ . Esto es lo mismo que preguntarse, cuál es el promedio del tiempo de paso desde  $x = a$  hasta un valor  $x = x_0$ , donde  $x_0$  está en la vecindad de  $b$ . Para responder a esta pregunta usamos la ec. (3.84), con las siguientes condiciones

$$b \rightarrow x_0, \quad a \rightarrow -\infty \quad x \rightarrow a \quad (3.88)$$

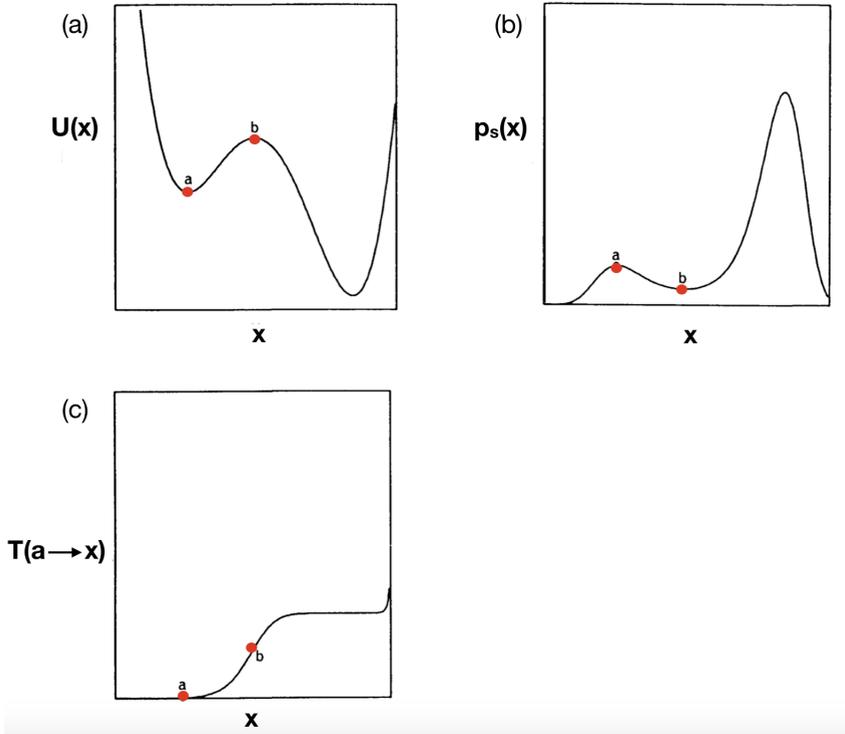


Figura 3.5: (a) Potencial de doble pozo  $U(x)$ ; (b) Distribución estacionaria  $p_s(x)$ ; (c) Tiempo promedio de primer paso desde  $a$  a  $x$ ,  $T(a \rightarrow x_0)$ . Figura original de Ref. [3].

de modo que

$$T(a \rightarrow x_0) = \frac{1}{D} \int_a^{x_0} dy \exp[U(y)/D] \int_{-\infty}^y \exp[-U(z)/D] dz. \quad (3.89)$$

Si el máximo central de  $U(x)$  es grande y  $D$  es pequeño, entonces  $\exp[U(y)/D]$  está agudamente en  $x = b$ , mientras  $\exp[-U(z)/D]$  es muy pequeño cerca de  $z = b$ . Por lo tanto,  $\int_{-\infty}^y \exp[-U(z)/D] dz$  es una función muy lenta de  $y$  cerca de  $y = b$ . Esto significa que el valor de la integral  $\int_{-\infty}^y \exp[-U(z)/D] dz$  será aproximadamente constante para aquellos valores de  $y$  lo cual conduce a un valor distinto de cero para  $\exp[U(y)/D]$ . En estas condiciones en la

integral interior se puede poner  $y = b$  para evaluar las integrales de la ec. (3.89), en la siguiente aproximación

$$T(a \rightarrow x_0) \approx \frac{1}{D} \int_{-\infty}^b dy \exp[-U(z)/D] \int_a^{x_0} dy \exp[U(y)/D]. \quad (3.90)$$

Notar que por la definición de  $p_s(x)$  en (3.87), se puede identificar como

$$\int_{-\infty}^b dy \exp[-U(z)/D] = n_a/N, \quad (3.91)$$

donde  $n_a$  es la probabilidad de que la partícula esté a la izquierda de  $b$  cuando el sistema es estacionario.

También en la Fig. 3.5 se muestra el comportamiento de  $T(a \rightarrow x_0)$  contra  $x_0$ , donde se muestra que el promedio del tiempo de primer paso hacia  $x_0$  es bastante pequeño para  $x_0$  en el pozo izquierdo y bastante grande para  $x_0$  en el pozo derecho. Esto significa que la partícula le toma el mayor tiempo posible alcanzar el pozo derecho superando la barrera de potencial. Es bastante significativo hablar del tiempo de escape como el tiempo que le toma la partícula, inicialmente en  $a$ , alcanzar un punto cerca de  $c$ . El tiempo de escape se puede evaluar asumiendo que cerca de  $a$  la función potencial es picuda y también en  $b$ . De esta manera podemos realizar una expansión en series de Taylor alrededor de  $x = b$

$$U(x) \approx U(b) - U'(b)(x - b) - \frac{1}{2}|U''(b)|(x - b)^2 + \dots, \quad (3.92)$$

y también alrededor de  $x = a$ , tal que

$$U(x) \approx U(a) + U'(a)(x - a) + \frac{1}{2}U''(a)(x - a)^2 + \dots. \quad (3.93)$$

El factor constante en (3.90) es evaluado como

$$\int_{-\infty}^b dz \exp[-U(z)/D] \sim \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp\left[-\frac{U(a)}{D} - \frac{U''(a)(z - a)^2}{2D}\right] \quad (3.94)$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi D}{U''(a)}} \exp[-U(a)/D], \quad (3.95)$$

y el factor interior se convierte, asumiendo que  $x_0$  esté a la derecha del punto central  $b$ ,

$$\begin{aligned} \int_a^{x_0} dy \exp[U(y)/D] &\sim \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left[\frac{U(b)}{D} - \frac{|U''(b)|(y-b)^2}{2D}\right] \\ &= \sqrt{\frac{2\pi D}{|U''(b)|}} \exp[U(b)/D]. \end{aligned} \quad (3.96)$$

Introduciendo ambas expresiones en la ec. (3.90), se obtiene finalmente

$$T(a \rightarrow x_0) \approx \frac{2\pi}{\sqrt{U''(a)|U''(b)|}} \exp\{[U(b) - U(a)]/D\} \quad (3.97)$$

Esta es la clásica *fórmula de Arrhenius* o *la razón de escape de Kramers*, de la teoría de reacciones químicas (véase también las ecs. (3.2) y (3.63)). Una reacción química se puede modelar introduciendo una coordenada tal que  $x = a$  representa la especie  $A$ , y  $x = c$  la especie  $C$ . La reacción es modelada por el proceso de difusión antes estudiada y las dos distintas especies químicas son separadas por la barrera de potencial en  $b$ . En este caso,  $D = k_B T$ , representa la energía térmica. La dependencia en la temperatura viene del factor exponencial el cual es a menudo escrito como  $\exp(\Delta E/k_B T)$ . Este factor exponencial representa entonces la probabilidad de que las moléculas puedan vencer la barrera de potencial, una vez que hayan adquirido la energía térmica necesaria. Recordemos que el sistema está inicialmente en equilibrio térmico.

### 3.5. Métodos formales alternativos

También es posible obtener la expresión para la razón de escape sobre una barrera de potencial en el límite sobreamortiguado, usando métodos similares en términos de corriente de probabilidad. El formalismo es también general para el caso de una variable estocástica  $x(t) = x$ . De acuerdo con la Sección 2.2.1, podemos identificar a  $y = x$  de tal manera que la densidad de probabilidad  $W(x, t)$  se obtiene de la densidad de probabilidad condicional, tal que

$$W(x, t) = \int P(x, t; x_0, t_0) dx_0 = \int P(x, t|x_0, t_0)P(x_0, t_0) dx_0, \quad (3.98)$$

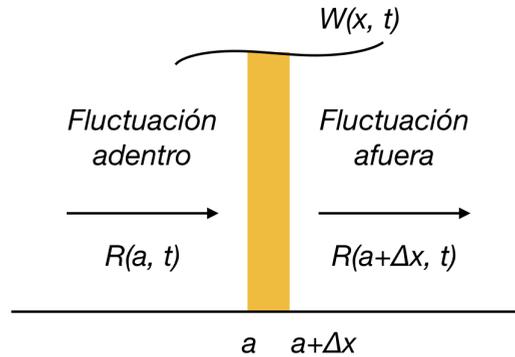


Figura 3.6: Un diagrama ilustrando el cálculo de la corriente de probabilidad. Figura original de Ref. [1].

de manera que multiplicando la ec. (2.16) por  $P(x_0, t_0)$  e integrando sobre  $x_0$  construimos la EFP para  $W(x, t)$ , dando como resultado

$$\begin{aligned} \frac{\partial W(x, t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} [-a^{(1)}(x, t)W(x, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [a^{(2)}(x, t)W(x, t)] \\ &= -\frac{\partial J}{\partial x}, \end{aligned} \quad (3.99)$$

donde  $J(x, t)$  se define como

$$J(x, t) = a^{(1)}(x, t)W(x, t) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} [a^{(2)}(x, t)W(x, t)]. \quad (3.100)$$

La ec. (3.99) se puede escribir como una ecuación de continuidad dada por

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} = 0, \quad (3.101)$$

donde  $J(x, t)$  se identifica como la *corriente o flujo de probabilidad*. Veamos esto con un poco de más claridad mediante la siguiente descripción. La relación entre,  $W$  y  $J$ , dada por (3.101) implica que la corriente de probabilidad  $J(x, t)$ , es la razón con la que la probabilidad está fluyendo a través del punto  $x$  al tiempo  $t$ . Para ilustrar esta situación, considere la

probabilidad de que  $x$  se encuentre dentro del intervalo  $[a, a + \Delta x]$ . Esta probabilidad es aproximadamente  $W(a, t)\Delta x$ . Ahora considere la razón de cambio de esta probabilidad. Como se ilustra en Fig. 3.6, esta razón de cambio está dada por la diferencia entre la razón con la que la probabilidad está fluyendo hacia adentro del intervalo (lado izquierdo), y la razón con la que está fluyendo hacia afuera del intervalo (lado derecho). Denotando la *razón de flujo de probabilidad* a través del punto  $x$  al tiempo  $t$  como  $R(x, t)$ , se tiene

$$\frac{\partial}{\partial t}[W(a, t)\Delta x] = R(a, t) - R(a + \Delta x, t). \quad (3.102)$$

Dividiendo ambos lados por  $\Delta x$ , y tomando el límite cuando  $\Delta x \rightarrow 0$ , se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial t}W(a, t) = - \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{R(a + \Delta x, t) - R(a, t)}{\Delta x} = - \frac{\partial}{\partial a}R(a, t). \quad (3.103)$$

Comparando esta ecuación con la ec. (3.99) se observa que  $J(y, t)$  es en efecto el flujo de la probabilidad a través del punto  $x$ .

Para resolver una EFP, también se puede necesitar especificar las condiciones a la frontera. Para las condiciones de frontera naturales del sistema,  $x$  toma todos los valores del conjunto de números reales. En este caso  $W$  tiende a cero cuando  $x \rightarrow \pm\infty$ . Si  $x$  está en algún intervalo finito, digamos el intervalo  $[a, b]$ , entonces será necesario especificar las condiciones en las fronteras  $a$  y  $b$  correspondientes. Las tres posibilidades más comunes son: fronteras absorbentes, reflejantes y periódicas, que se definen a continuación.

1. *Fronteras absorbentes.* Una frontera absorbente se define como aquella para la cual la probabilidad de que la partícula haya alcanzado dicha frontera será cero (la partícula se absorbe). Por ejemplo, si la frontera está ubicada en  $x = c$  entonces  $W(c, t) = 0$ . Puede ocurrir que dicha frontera esté en  $a$  o en  $b$ , y por tanto  $W(a, t) = 0$  o  $W(b, t) = 0$ .
2. *Fronteras reflejantes.* Una frontera reflejante se define como aquella donde la partícula no puede atravesar. Esto significa que la corriente de probabilidad debe de ser cero a través de la frontera, y por lo tanto está dada por la condición  $J(c, t) = 0$ . En el caso del intervalo  $[a, b]$ , puede ocurrir que la frontera en  $a$  sea reflejante y en  $b$  absorbente de modo que  $J(a, t) = 0$  y  $W(b, t) = 0$ , o viceversa.

3. *Fronteras periódicas.* En este caso los dos extremos del intervalo están conectados, lo que significa que la partícula se está moviendo en un circuito cerrado. En este caso, como los dos extremos describen la misma ubicación física, la densidad de probabilidad y la corriente de probabilidad deben de ser la misma en ambos extremos. Esto está descrito por lo tanto por las dos condiciones  $W(a, t) = W(b, t)$  y  $J(a, t) = J(b, t)$ .

### 3.5.1. Solución estacionaria

Para soluciones estacionarias la corriente de probabilidad en la ec. (3.101) debe ser una constante. Si esta corriente de probabilidad desaparece en algun valor  $x$ , entonces debe ser cero para cualquier  $x$  (porque es una constante). Así que para  $J = 0$  se tiene de la ec. (3.100) lo siguiente

$$a^{(1)}(x)W_{st}(x) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} a^{(2)}(x)W_{st}(x) = 0, \quad (3.104)$$

o bien

$$\frac{a^{(1)}(x)}{a^{(2)}(x)} a^{(2)}(x)W_{st}(x) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} a^{(2)}(x)W_{st}(x). \quad (3.105)$$

Mediante una integración se obtiene

$$W_{st}(x) = \frac{N_0}{a^{(2)}(x)} \exp \left( 2 \int_a^x \frac{a^{(1)}(x')}{a^{(2)}(x')} dx' \right) = N e^{-\Phi(x)}, \quad (3.106)$$

donde  $N_0$  es la constante de integración, la cuál debe de ser elegida tal que  $W_{st}(x)$  esté normalizada. En la ec. (3.106) hemos introducido el potencial

$$\Phi(x) = 2 \ln a^{(2)}(x) - 2 \int_a^x \frac{a^{(1)}(x')}{a^{(2)}(x')} dx' \quad (3.107)$$

Podemos usar esta expresión del potencial y la ec. (3.100), para escribir la expresión general de la corriente de probabilidad de la siguiente manera:

$$J(x, t) = -a^{(2)}(x)e^{-\Phi(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left[ e^{\Phi(y)} W(x, t) \right]. \quad (3.108)$$

Podemos ahora calcular la densidad de probabilidad estacionaria para una corriente de probabilidad  $J$  constante distinta de cero. En este caso para  $J = \text{cte}$ , podemos resolver la ec. (3.108), para obtener la distribución estacionaria

$$W_{st}(x) = Ne^{-\Phi(x)} - Je^{-\Phi(x)} \int_a^x \frac{e^{\Phi(x')}}{a^{(2)}(x')} dx'. \quad (3.109)$$

Una de las constantes de integración se determina por la condición de normalización

$$\int W_{st}(x) dx = 1, \quad (3.110)$$

y la constante  $J$  debe ser determinada de acuerdo con las condiciones a la frontera. Por ejemplo, para los casos donde  $x$  se extiende a  $\pm\infty$ , se requiere que la integral en (3.110) exista. En este caso,  $W_{st}(x)$  y también  $J$  deben anularse en  $\pm\infty$  (condiciones a la frontera naturales).

### 3.5.2. Condiciones de frontera periódicas

Si se tienen condiciones a la frontera periódicas,  $J$  no necesariamente desaparece. Tampoco  $J$  es un parámetro libre, aunque, como se verá, es completamente determinada por la suposición de estacionariedad. En este caso la ecuación para la solución estacionaria,  $W(x)$ , está dada por

$$\frac{d}{dy} [a^{(2)}(x)W(x)] = 2a^{(1)}(x)W(x) - J \quad (3.111)$$

Definiendo  $\xi(x) = a^{(2)}(x)W(x)$ ,

$$\frac{d\xi}{dx} = \left[ \frac{2a^{(1)}(x)}{a^{(2)}(x)} \right] \xi - J. \quad (3.112)$$

La solución es

$$W(x) = \left[ \frac{Z(x)}{a^{(2)}(x)} \right] W(a) \left[ \frac{a^{(2)}(x)}{Z(a)} \right] - 2J \int_a^x \frac{du}{Z(u)}, \quad (3.113)$$

donde se ha definido

$$Z(x) = \exp \left[ \int_a^x \frac{a^{(1)}(u)}{a^{(2)}(u)} du \right]. \quad (3.114)$$

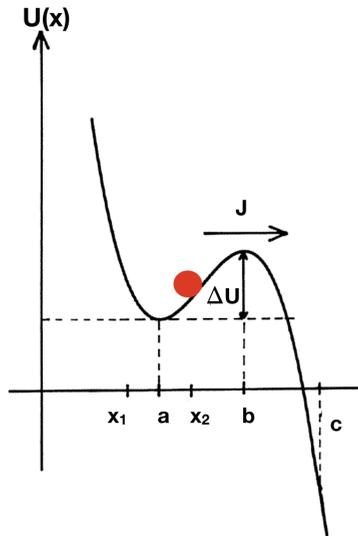


Figura 3.7: Pozo de potencial para calcular la razón de escape.

Ahora se aplica la condición de frontera periódica  $W(a) = W(b)$ , lo que da

$$J = \frac{W(a)}{2 \int_a^b \frac{du}{Z(u)}} \left[ \frac{a^{(2)}(a)}{Z(a)} - \frac{a^{(2)}(b)}{Z(b)} \right]. \quad (3.115)$$

La solución es por lo tanto

$$W(x) = W(a) \frac{\left[ \frac{a^{(2)}(b)}{Z(b)} \int_a^x \frac{du}{Z(u)} - \frac{a^{(2)}(a)}{Z(a)} \int_x^b \frac{du}{Z(u)} \right]}{\frac{a^{(2)}(x)}{Z(x)} \int_a^b \frac{du}{Z(u)}}. \quad (3.116)$$

### 3.6. El problema de Kramers

Se quiere calcular la razón de escape para partículas ubicadas en un pozo profundo cerca de  $x = a$ , Fig. [3.7](#). La corriente de probabilidad  $J$  encima de la barrera de potencial cercano a  $b$  es muy pequeño y el cambio de tiempo de la densidad de probabilidad  $W(x, t)$  es también muy pequeña.

Para este estado quasi-estacionario la pequeña corriente de probabilidad  $J$  debe de ser aproximadamente independiente de  $x$  (3.101). Integrando (3.53) entre  $a$  y  $c$  se obtiene

$$a^{(2)} \left[ e^{U(a)/a^{(2)}} W(a, t) - e^{U(c)/a^{(2)}} W(c, t) \right] = J \int_a^c e^{U(x)/a^{(2)}} dx ; \quad (3.117)$$

Si se asume que en  $x = c$  la densidad de probabilidad es casi cero se puede expresar la corriente de probabilidad por la densidad de probabilidad en  $x = a$ , en otras palabras,

$$J = \frac{a^{(2)} e^{U(a)/a^{(2)}} W(a, t)}{\int_a^c e^{U(x)/a^{(2)}} dx}. \quad (3.118)$$

Si la barrera es alta la función de distribución cercano a  $a$  será dado aproximadamente por la distribución estacionaria

$$W(x, t) = W(a, t) e^{-[U(x)-U(a)]/a^{(2)}}. \quad (3.119)$$

La probabilidad  $p$  para encontrar la partícula cercano a  $a$ :

$$p = \int_{x_1}^{x_2} W(x, t) dx = W(a, t) e^{U(a)/a^{(2)}} \int_{x_1}^{x_2} e^{-U(x)/a^{(2)}} dx. \quad (3.120)$$

porque para pequeña  $a^{(2)}$  la densidad de probabilidad (3.119) se convierte muy pequeña para valores de  $y$  apreciablemente diferente de  $a$ .

La probabilidad  $p$  multiplicada por la razón de escape  $k$  es la corriente de probabilidad  $J$ . Así que usando (3.118), (3.120) se obtiene las siguiente expresiones para el inverso de la razón de escape:

$$\frac{1}{k} \equiv \frac{p}{J} = \frac{1}{a^{(2)}} \int_{x_1}^{x_2} e^{-U(x)/a^{(2)}} dx \int_a^c e^{U(x)/a^{(2)}} dx. \quad (3.121)$$

La mayor contribución a la primera integral viene de la región alrededor de  $a$ , donde la mayor contribución a la segunda integral viene de la región alrededor de  $b$ . Por lo tanto se expande  $U(x)$  para la primera y segunda integral de acuerdo a

$$U(x) \approx U(a) + U'(a)(x - a) + \frac{1}{2}U''(a)(x - a)^2 \quad (3.122)$$

donde

$$U'(a)(x - a) = 0 \quad (3.123)$$

porque la derivada es cero en el mínimo  
y para alrededor de  $b$

$$U(x) \approx U(b) - U'(b)(x - b) - \frac{1}{2}|U''(b)|(x - b)^2. \quad (3.124)$$

donde

$$U'(b)(x - b) = 0 \quad (3.125)$$

porque la derivada es cero en el máximo.

Luego se puede extender las fronteras de integración en ambas integrales hasta  $\pm\infty$  y así obtener la bien-conocida razón de escape:

$$k = (2\pi)^{-1} \sqrt{|U''(a)| |U''(b)|} e^{-[U(b) - U(a)]/a^{(2)}}. \quad (3.126)$$

Edholm y Leimar mostraron que uno puede mejorar (3.126) calculando las integrales en (3.121) más precisamente usando una expansión en (3.122) y (3.124) hasta al cuarto término y evaluando las integrales de acuerdo a

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-px^2 + qx^3 + rx^4} dx \approx \int_{-\infty}^{\infty} (1 + qx^3 + rx^4 + \frac{1}{2}q^2x^6) e^{-ax^2} dx \quad (3.127)$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{p}} \left( 1 + \frac{3}{4} \frac{r}{p^2} + \frac{15}{16} \frac{q^2}{p^3} \right), \quad (3.128)$$

se obtiene la razón de escape mejorada

$$k_{\text{mejorada}} = k \left[ 1 - a^{(2)} \left( \frac{1}{8} \frac{U^{(IV)}(b)}{[U''(b)]^2} - \frac{1}{8} \frac{U^{(IV)}(a)}{[U''(a)]^2} + \frac{5}{24} \frac{[U'''(b)]^2}{|U''(b)|^3} + \frac{5}{24} \frac{[U'''(a)]^2}{[U''(a)]^3} \right) + O(a^{(2)2}) \right]. \quad (3.129)$$

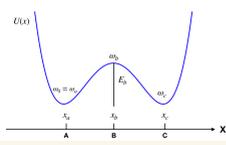
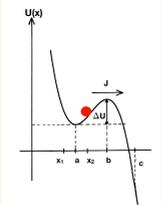
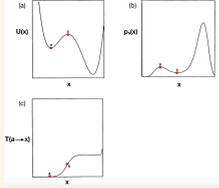
Método	Descripción	Modelo	Resultado
Razonamiento original de Farkas y Kramers	Determinar la velocidad de escape del estado A al estado C, considerando una situación estacionaria de la corriente de probabilidad (una condición de fuentes y sumideros estacionario).		<p>La velocidad de escape de la difusión espacial controlada en el rango moderado y fuerte de la fricción</p> $k = \frac{\left[ \frac{\gamma^2}{4} + \omega_b^2 \right]^{1/2} - \frac{\gamma}{2}}{2\pi} \frac{\omega_0}{\omega_b} \exp(-\beta E_b)$ <p>En el límite sobreamortiguado</p> $\gamma \gg \omega_b$ $k^{sa} = \frac{\omega_0 \omega_b}{2\pi \gamma} \exp(-\beta E_b)$
Límite de fricción grande: Ecuación de Smoluchowski	La velocidad de escape de Kramers para un conglomerado de partículas brownianas localizadas inicialmente en el fondo de un potencial externo U(x) correspondiente al caso sobreamortiguado.		$k^{sa} = \frac{\omega_0 \omega_b}{2\pi \alpha} e^{-\frac{E_b}{k_B T}}$
Tiempos promedio de primer paso (barrera absorbente y reflejante)	Conocer el tiempo promedio que tarda el sistema (partícula) en pasar de un pozo de potencial a otro. La velocidad de escape es el inverso del tiempo de paso y viceversa.		$T(a \rightarrow x_0) \approx \frac{2\pi \alpha}{\omega_0 \omega_b} e^{-\frac{E_b}{k_B T}}$ $k(a \rightarrow x_0) \approx \frac{\omega_0 \omega_b}{2\pi \alpha} e^{-\frac{E_b}{k_B T}}$

Figura 3.8: Se muestran los métodos utilizados para calcular la razón de escape desde un pozo de potencial. También se muestra una breve descripción de cada método, el modelo utilizado y el resultado final.

## Capítulo 4

# Aplicaciones Resonancia estocástica y ensamble de una molécula ARN

En el capítulo 1 hemos mencionado que existe una variedad de fenómenos en física, química y biología, en los que el problema de Kramers puede ser aplicado. En este capítulo estudiaremos dos ejemplos particulares: uno es el fenómeno físico conocido como *Resonancia Estocástica* (RE) y el otro un fenómeno biológico que tiene que ver con el ensamble de moléculas ácido ribonucleico (ARN).

### 4.1. Resonancia Estocástica

En nuestra vida cotidiana existe otro concepto de ruido que se entiende generalmente como una interferencia que afecta un proceso de comunicación o una influencia perjudicial para detectar y transmitir información. Un ejemplo claro se puede ilustrar en el interior de una discoteca donde las palabras de nuestro interlocutor se transmite por el aire donde se mezcla con el sonido estruendoso de la música, haciéndose muy difícil la comunicación. En este caso es evidente que el ruido (la música) es perjudicial



Figura 4.1: Un pez remo utiliza la resonancia estocástica para localizar a su presa. Figura original de Ref. [63].

para la transmisión de la señal (palabras) entre las personas. Sin embargo, existen situaciones en las que el ruido desempeña un papel constructivo en el procesamiento de una señal, más aún, sin la presencia de ruido no se puede percibir la señal. Nos referimos en este caso al fenómeno conocido como *Resonancia Estocástica* (RE). El término fue acuñado por Benzi et al. [33, 59, 60] en los estudios del cambio climático de la Tierra entre eras glaciales y un periodo de clima normal, en intervalos de tiempo de 100,000 años. Luego entonces la RE hace referencia en aquellas situaciones en las que el ruido juega un papel constructivo. Podemos decir también que la RE es un fenómeno en el cual la respuesta de un sistema ante una perturbación externa, es optimizada por la presencia de un cierto nivel de ruido. La primera verificación experimental de la RE fue llevada a cabo por Fauve y Heslot en el año 1983, en la que estudiaron la dependencia del ruido de la línea espectral de un disparador Schmitt de corriente alterna. Con el transcurso de los años, novedosos tipos de RE fueron puestos al descubierto. Podemos citar por ejemplo la presencia de la RE en las neuronas mecanorreceptoras ubicadas en el abanico de cola de cangrejo de río [61] y en células ciliadas de grillos [62], etc.

Desde el punto de vista técnico, la RE consiste en la relajación dinámica de sistemas biestables y muestra el papel importante que juega el ruido interno que contribuye a incrementar la respuesta del sistema a las señales débiles. Requiere de tres ingredientes básicos: (i) *una fuente interna de ruido*, (ii) *la entrada de una señal débil, tal como una señal periódica*, y (iii)

una barrera de potencial que el sistema tendrá que vencer. El mecanismo de la RE es simple de explicar. Consideremos una partícula browniana de masa  $m$  en el régimen sobreamortiguado inmersa en un fluido de temperatura  $T$  y en presencia de un potencial biestable simétrico  $U(x)$ , como se muestra en la Fig. 4.2. En la ausencia de una señal externa periódica la posición  $x(t)$  de la partícula fluctúa alrededor de sus estados estables con una varianza proporcional a la intensidad del ruido, definido como  $D$ . El salto inducido por ruido entre los estados de equilibrio local y la ley de Kramers [6, 18], imponen la condición  $\langle x(t) \rangle = 0$ , donde dicha ley ya sabemos que está dada por

$$r_k = \frac{\omega_0 \omega_b}{2\pi\alpha} \exp \left[ -\frac{\Delta U}{D} \right] \quad (4.1)$$

siendo  $\alpha$  la fricción,  $\omega_0^2 = U''(x_m)/m$ , la frecuencia angular en el mínimo del potencial, y  $\omega_b^2 = U''(x_b)/m$  la frecuencia angular en el máximo de la barrera de potencial localizado en  $x_b$ ;  $\Delta U$  es la altura de la barrera de potencial y  $D = k_B T$  la intensidad del ruido interno.

En presencia de una fuerza periódica débil se induce un rompimiento en la simetría del potencial haciendo que el potencial se incline asimétricamente hacia arriba y hacia abajo aumentando y disminuyendo periódicamente la barrera de potencial. Como consecuencia del forzamiento periódico hacia uno u otro pozo del potencial, el valor promedio  $\langle x(t) \rangle$  es diferente de cero. Aunque la amplitud de la fuerza periódica es muy débil para lograr que la partícula ruede periódicamente de un pozo del potencial al otro, los saltos inducidos por el ruido entre los pozos pueden sincronizarse con el forzamiento periódico. Esta sincronización estadística, de acuerdo con Benzi et al. [33], ocurre cuando el promedio del tiempo de paso  $T_k(D) = 1/r_k$  entre los dos pozos de potencial es comparable con la mitad del período  $T_{\omega_s}/2$  de la señal periódica. Esta condición de coincidencia en las escalas de tiempo conduce a la RE, es decir,  $2T_k(D) = T_{\omega_s}$ .

#### 4.1.1. Caracterización de la RE

Aparte de la coincidencia en las escalas de tiempo nos preguntamos qué otras observables físicas son útiles para caracterizar la RE. Dichas observables deben ser de relevancia teórico experimental y fácilmente medibles en el laboratorio. En el caso del estudio realizado por Benzi et al. [33], la RE

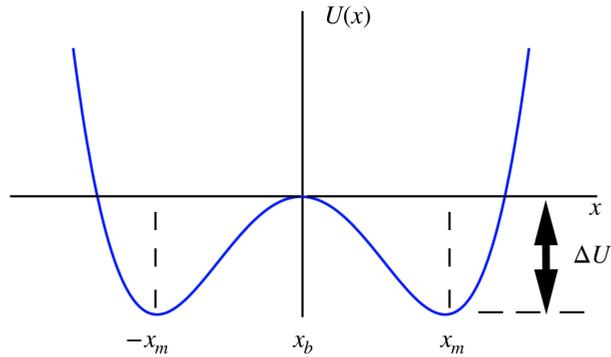


Figura 4.2: Potencial de doble pozo  $U(x) = (b/4)x^4 - (a/2)x^2$ . Los mínimos están ubicados en  $\pm x_m$ , donde  $x_m = (a/b)^{1/2}$ . Estos están separados por una barrera de potencial con una altura dada por  $\Delta U = a^2/(4b)$ . La cima de la barrera está localizada en  $x_b = 0$ . En la presencia de una señal periódica, el potencial de doble pozo  $U(x, t) = U(x) - A_0 x \cos(\omega_s t)$  es inclinado hacia atrás y adelante, subiendo y bajando la barrera de potencial en una forma antisimétrica. Esta variación cíclica se muestra en la Fig. [1.1](#).  
 Figura original de Ref. [\[39\]](#).

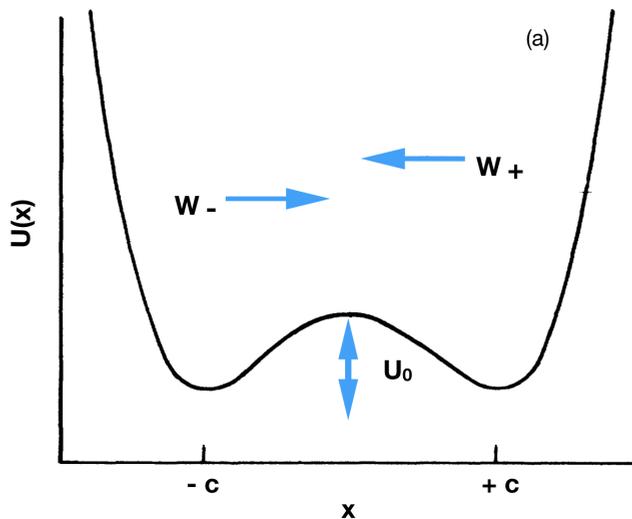


Figura 4.3: Potencial biestable con mínimos en  $\pm c$ , con altura de barrera  $U_0$ , y razones de escape  $W_{\pm}$  fuera de los pozos  $\pm$ . Figura original de Ref. [38].

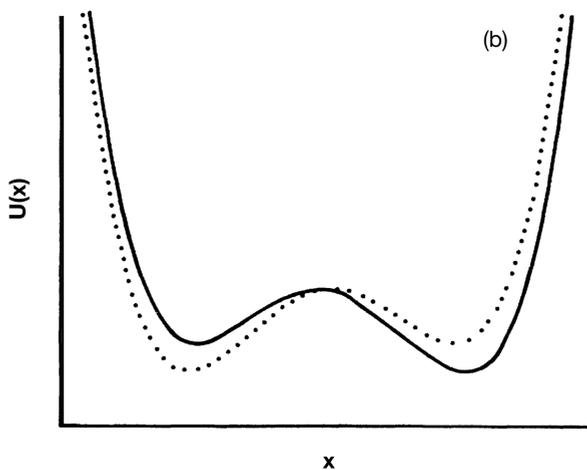


Figura 4.4: Potencial sinusoidalmente modulado dos veces  $180^\circ$  fuera de fase. Figura original de Ref. [38].

es caracterizada por la intensidad de un pico en el espectro de potencias, ya que dicha cantidad es fácilmente medible en el laboratorio. En el caso de los sistemas neurofisiológicos por ejemplo, la cantidad medible para caracterizar la RE es la *distribución de intervalos entre eventos activados*, es decir, aquellos que surgen de *disparos (picos) neuronales o el cruce de barreras consecutivas*.

En esta sección calcularemos el espectro de potencias siguiendo la propuesta de McNamara y Wiesenfeld [38], en términos de la ecuación maestra para dos estados  $n_{\pm}(t)$ , siendo esta cantidad la probabilidad de que el sistema esté en cualquiera de los pozos localizados en  $x = x_{\pm} = \pm c$ , ver Fig. 4.3. La dinámica que realiza el sistema de un pozo a otro es continua y por tanto

$$n_- = 1 - n_+ = \int_{-\infty}^{x'} p(x) dx, \quad (4.2)$$

donde  $x'$  es la localización del máximo del potencial. En general la modulación del potencial causará oscilaciones del mínimo y máximo del potencial. La ecuación maestra para cada  $n_{\pm}$  se escribe como

$$\frac{dn_+(t)}{dt} = W_-(t)n_-(t) - W_+(t)n_+(t), \quad (4.3)$$

$$\frac{dn_-(t)}{dt} = -W_-(t)n_-(t) + W_+(t)n_+(t), \quad (4.4)$$

siendo  $W_-(t)$  y  $W_+(t)$  las razones de escape o razones de transición de los estados  $\pm$ . Debido a que la señal externa es periódica, las razones de transición también lo serán. Por la condición de normalización  $n_+ + n_- = 1$ , también podemos escribir

$$\frac{dn_+(t)}{dt} = W_-(t) - [W_-(t) + W_+(t)] n_+(t), \quad (4.5)$$

$$\frac{dn_-(t)}{dt} = -W_-(t) + [W_-(t) + W_+(t)] n_+(t). \quad (4.6)$$

Se debe mencionar que la reducción de un sistema biestable continua cuya densidad de probabilidad evoluciona de acuerdo con la ecuación de Fokker-Planck, a un sistema discreto gobernado por una ecuación maestra, fue propuesto por C.W. Gardiner [3] y la extensión a un sistema modulado

periódicamente por B. Caroli, C. Caroli, B. Roulet y D. Saint-James [64]. Para el cálculo del primer y segundo momento, usamos la densidad de probabilidad

$$p(x, t) = n_+ \delta(x - x_+) + n_- \delta(x + x_-), \quad (4.7)$$

donde las deltas de Dirac obligan a la partícula a estar en uno u otro pozo del potencial. En el estado estacionario  $n_+ = n_- = \frac{1}{2}$  y la varianza es igual a

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x) dx = x_+^2 n_+ + x_-^2 n_- = c^2. \quad (4.8)$$

Por otro lado, la solución de la ec. (4.5) está dada por

$$n_{\pm}(t) = g(t) \left[ n_{\pm}(t_0) g(t_0) + \int_{t_0}^t W_{\pm}(t') g^{-1}(t') dt' \right], \quad (4.9)$$

donde

$$g(t) = \exp \left[ \int_{t_0}^t [W_+(t') + W_-(t')] dt' \right], \quad (4.10)$$

para una condición inicial arbitraria  $n_{\pm}(t_0)$ . Para avanzar en su propuesta, Mcnamara y Wiesenfeld propusieron que las razones de transición son periódicas de la forma

$$W_{\pm}(t) = f(\mu \pm \eta_0 \cos \omega_s t), \quad (4.11)$$

donde  $\mu$  es un parámetro adimensional formado por el cociente de una barrera de potencial y el ruido, y  $\eta_0$  es la intensidad, también sin dimensiones, de la modulación de  $\mu$  por la señal externa. Para  $\eta_0 = 0$  se tiene la expresión estándar  $r_k$  de Kramers. En estas condiciones se realiza una expansión en serie de Taylor en el parámetro de pequeñez  $\eta = \eta_0 \cos \omega_s t$ , de tal manera que

$$W_{\pm}(t) = \frac{1}{2} (\alpha_0 \mp \alpha_1 \eta_0 \cos \omega_s t + \alpha_2 \eta_0^2 \cos^2 \omega_s t \mp \dots), \quad (4.12)$$

donde

$$\frac{1}{2} \alpha_0 = f(\mu), \quad \frac{1}{2} \alpha_n = \frac{(-1)^n}{n!} \frac{d^n f(\mu)}{d\eta^n}. \quad (4.13)$$

Así

$$W_+(t) + W_-(t) = \alpha_0 + \alpha_2 \eta_0^2 \cos^2 \omega_s t + \dots \quad (4.14)$$

Ahora las ecs. (4.9) y (4.10) se pueden integrar para obtener la probabilidad dependiente del tiempo, a primer orden en  $\eta$ , dada por

$$n_+(t|x_o, t_o) = \frac{1}{2} \left\{ e^{-\alpha_o(t-t_o)} \left[ 2\delta_{x_o, c} - 1 - \frac{\alpha_1 \eta_o \cos(\omega_s t_o - \phi)}{\sqrt{\alpha_o^2 + \omega_s^2}} \right] + 1 + \frac{\alpha_1 \eta_o \cos(\omega_s t - \phi)}{\sqrt{\alpha_o^2 + \omega_s^2}} \right\}, \quad (4.15)$$

donde  $\phi = \tan^{-1} \left( \frac{\omega_s}{\alpha_o} \right)$ , y  $\delta_{x_o, c}$  es la delta de Kronecker, y vale 1 si la partícula estaba inicialmente en el estado + y 0 si estaba en el estado - en  $t = t_o$ , es decir

$$n_-(t_o) = -\frac{1}{2} - \frac{\alpha_1 \eta_o \cos(\omega_s t_o - \phi)}{2 \sqrt{\alpha_o^2 + \omega_s^2}} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\alpha_1 \eta_o \cos(\omega_s t_o - \phi)}{\sqrt{\alpha_o^2 + \omega_s^2}} = 0, \quad (4.16)$$

indicando que en  $t_o$  no hay ninguna partícula en el pozo -. La cantidad  $n_+(t|x_o, t_o)$  es la probabilidad condicional que  $x(t)$  esté en el estado + al tiempo  $t$ , dado que al tiempo  $t_o$  estaba en  $x_o$  (el cual puede ser  $+c$  o  $-c$ ). De la ec. (4.15), podemos calcular cualquier información estadística del sistema, por ejemplo podemos calcular el valor medio y la función de autocorrelación. Para ambas cantidades usamos la densidad de probabilidad dada por la ec. (4.7), de tal manera que para el valor medio se tiene

$$\langle x(t)|x_o, t_o \rangle = \int x p(x, t|x_o t_o) dx = c[2n_+ - 1]. \quad (4.17)$$

Sustituyendo (4.15) y tomando el límite asintótico  $t_o \rightarrow -\infty$ , se muestra que el promedio estacionario

$$\langle x(t) \rangle_{as} = \lim_{t_o \rightarrow -\infty} \langle x(t)|x_o, t_o \rangle = \frac{c \alpha_1 \eta_o}{\sqrt{\alpha_o^2 + \omega_s^2}} \cos(\omega_s t - \phi). \quad (4.18)$$

Similarmente, para la función de autocorrelación se tiene que

$$\langle x(t)x(t+\tau)|x_o, t_o \rangle = \int \int xy p(x, t+\tau|y, t) p(y, t|x_o t_o) dx dy, \quad (4.19)$$

de tal manera que

$$\begin{aligned}
& \langle x(t)x(t+\tau)|x_0, t_0 \rangle = c^2 n_+(t+\tau|+c, t) n_+(t|x_0, t_0) \\
& - c^2 n_+(t+\tau|-c, t) n_-(t|x_0, t_0) - c^2 n_-(t+\tau|+c, t) n_+(t|x_0, t_0) \\
& + c^2 n_-(t+\tau|-c, t) n_-(t|x_0, t_0) = c^2 \{ [2n_+(t+\tau|+c, t) - 1 \\
& + 2n_+(t+\tau|-c, t) - 1] n_+(t|x_0, t_0) - [2n_+(t+\tau|-c, t) - 1] \}, \tag{4.20}
\end{aligned}$$

y por tanto

$$\begin{aligned}
\langle x(t)x(t+\tau) \rangle_{as} &= \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \langle x(t)x(t+\tau)|x_0, t_0 \rangle \\
&= c^2 e^{-\alpha_0|\tau|} \left[ 1 - \frac{\alpha_1^2 \eta_0^2 \cos^2(\omega_s t - \phi)}{\alpha_0^2 + \omega_s^2} \right] \\
&+ \frac{c^2 \alpha_1^2 \eta_0^2 \{ \cos \omega_s \tau + \cos[\omega_s(2t + \tau) + 2\phi] \}}{2(\alpha_0^2 + \omega_s^2)}. \tag{4.21}
\end{aligned}$$

Podemos notar que aún en el límite estacionario  $t_o \rightarrow -\infty$ , la función de correlación depende del tiempo  $t$ . Sin embargo, en el experimento  $t$  representa el tiempo en que uno comienza a realizar mediciones temporales almacenando los distintos valores de tiempo  $t_1, t_2, \dots$ . Con estos valores uno puede calcular el espectro de potencia para cada tiempo y toma el promedio sobre todos ellos. Estos valores de tiempos son considerados como aleatorios, a menos que el experimental tuviera el sumo cuidado de sincronizar las fases  $(\omega_s t_1 - \phi), (\omega_s t_2 - \phi), \dots$ . Por un lado, el promedio del espectro de potencias a tiempos aleatorios, es lo mismo que el promedio temporal de la función de correlación, es decir,

$$\begin{aligned}
\langle \langle x(t)x(t+\tau) \rangle \rangle_t &= \frac{1}{T_\omega} \int_0^{T_\omega} \langle x(t)x(t+\tau) \rangle dt \\
&= \frac{\omega_s}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega_s} \langle x(t)x(t+\tau) \rangle dt \\
&= c^2 e^{-\alpha_0|\tau|} \left[ 1 - \frac{\alpha_1^2 \eta_0^2}{2(\alpha_0^2 + \omega_s^2)} \right] + \frac{c^2 \alpha_1^2 \eta_0^2 \cos \omega_s \tau}{2(\alpha_0^2 + \omega_s^2)}. \tag{4.22}
\end{aligned}$$

Finalmente el espectro de potencias  $S(\Omega)$  será la transformada de Fourier

$$\begin{aligned}
 \langle S(\Omega) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle x(t)x(t+\tau) \rangle \rangle_t e^{-i\Omega\tau} d\tau \\
 &= \left[ 1 - \frac{\alpha_1^2 \eta_0^2}{2(\alpha_0^2 + \omega_s^2)} \right] \left[ \frac{2c^2 \alpha_0}{\alpha_0^2 + \Omega^2} \right] \\
 &\quad + \frac{\pi c^2 \alpha_1^2 \eta_0^2}{2(\alpha_0^2 + \omega_s^2)} [\delta(\Omega - \omega_s) + \delta(\Omega + \omega_s)]. \quad (4.23)
 \end{aligned}$$

Para el caso particular en que la función  $f(\mu \pm \eta_0 \cos \omega_s t) = \exp(\mu \pm \eta_0 \cos \omega_s t)$ , entonces  $W_{\pm} = r_k \exp(\pm \eta)$ , donde  $r_k = e^{\mu}$  es la razón de transición de Kramers y  $\eta_0 = \frac{A_0 x_m}{D}$ . De modo que  $\alpha_0 = 2r_k$ ,  $\alpha_1 = 2r_k e^0 = 2r_k$ . Las expresiones anteriores se pueden escribir como

$$\langle x(t) \rangle_{as} = \bar{x}(D) \cos[\omega_s t - \phi(D)], \quad (4.24)$$

donde

$$\bar{x}(D) = \frac{A_0 x_m^2}{D} \frac{2r_k}{\sqrt{4r_k^2 + \omega_s^2}} \quad (4.25)$$

$$\phi(D) = \arctan \left( \frac{\omega_s}{2r_k} \right). \quad (4.26)$$

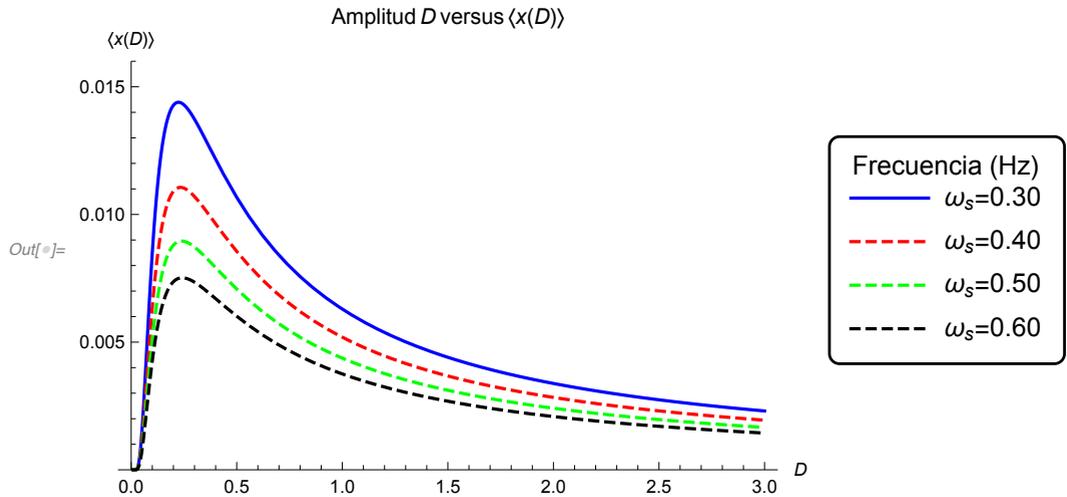
Para la función de correlación se tiene

$$\langle x(t)x(t+\tau) \rangle_{as} = x_m^2 e^{-2r_k|\tau|} \left[ 1 - k^2(t) \right] + x_m^2 k(t+\tau)k(t), \quad (4.27)$$

donde  $k(t) = 2r_k(A_0 x_m/D) \cos(\omega_s t - \phi)/\sqrt{4r_k^2 + \omega_s^2}$ . El espectro de potencias es ahora

$$\begin{aligned}
 S(\langle \Omega \rangle) &= \frac{4r_k x_m^2}{4r_k^2 + \omega_s^2} \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{A_0 x_m}{D} \right)^2 \frac{4r_k^2}{4r_k^2 + \omega_s^2} \right] \\
 &\quad + \frac{\pi}{2} \left( \frac{A_0 x_m}{D} \right)^2 \frac{4r_k^2 x_m^2}{4r_k^2 + \omega_s^2} [\delta(\Omega - \omega_s) + \delta(\Omega + \omega_s)]. \quad (4.28)
 \end{aligned}$$

En La Fig. [4.5](#) se muestra el comportamiento de la amplitud del valor medio promedio estacionario como función de la intensidad del ruido, para



distintos valores de la frecuencia. Nótese que cada curva, exhibe un máximo, para un valor del ruido distinto de cero; este máximo es lo que se denomina resonancia estocástica y el valor del ruido para el cual ocurre este máximo es lo que se llama el valor de resonancia estocástica. A medida que la frecuencia aumenta, el efecto de resonancia disminuye. Algo importante que se debe notar es que la condición de resonancia  $T_k \approx \frac{1}{2}T_{\omega_s}$  es solo aproximada, lo esencial es que ambas escalas de tiempo básicamente son del mismo orden de magnitud. La Figura 4.5 muestra la afirmación anterior. En ésta se ha calculado, primero el tiempo de correlación,  $T_D$ , que es el inverso del valor del ruido  $D$  para el cual una curva con cierta frecuencia presenta un máximo. Luego, para la frecuencia de esa curva se calcula su período  $T_{\omega_s} = 2\pi/\omega_s$  y finalmente se calcula el cociente de ambas escalas de tiempo  $T_D/T_{\omega_s}$ . [35]

$D$	$T_D = \frac{1}{D}$	$\omega_s$	$T_k = \frac{1}{r_k}$	$\frac{1}{2}T_{\omega_s} = \frac{\pi}{\omega_s}$	$\frac{T_D}{T_{\omega_s}}$
<b>0.21</b>	4.76	0.30	10.28	10.47	0.23
<b>0.23</b>	4.35	0.40	9.27	7.85	0.28
<b>0.25</b>	4.00	0.50	8.50	6.28	0.32
<b>0.26</b>	3.85	0.60	8.18	5.24	0.37

Figura 4.6: Se muestran los valores del tiempo de correlación,  $T_D$  para el cual una curva con cierta frecuencia presenta un máximo y los valores para  $T_k$ . También se muestra la mitad del periodo de cada curva y el cociente de ambas escalas de tiempo. Se trabaja con los valores  $D = 0.21, 0.23, 0.25$  y  $0.26$  respectivamente.

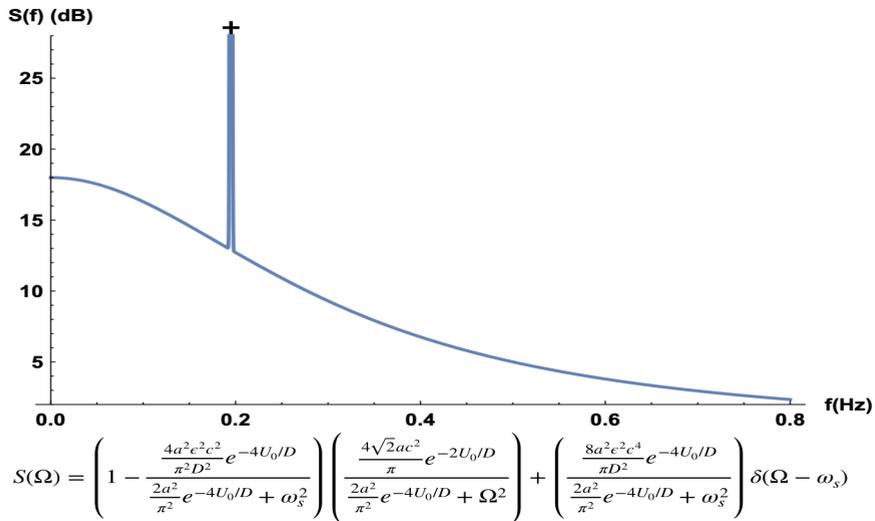


Figura 4.7: Espectro de potencia  $S(f)$  obtenido por Wolfram Mathematica del doble pozo con  $f_s = 0.195$ ,  $a = 32$ ,  $c = 2.98$ ,  $U_0 = 256$ ,  $\epsilon = 8$ , y  $D = 256$ . La cruz representa la señal teórica.

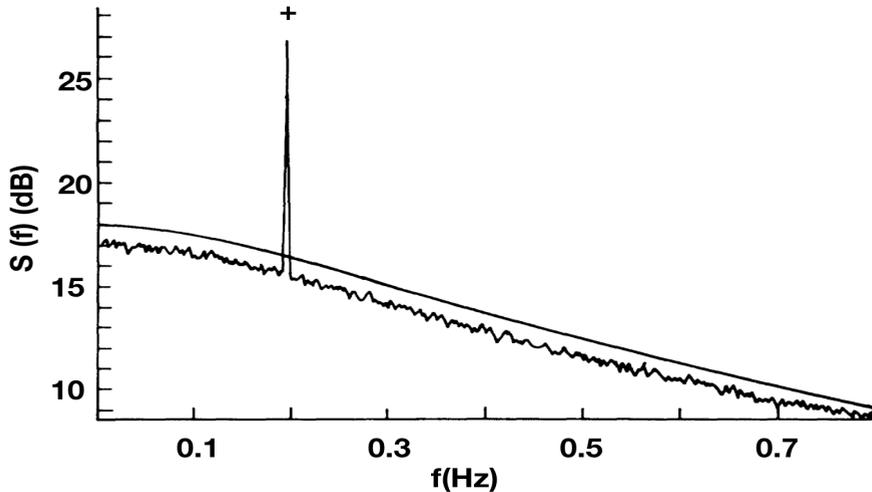


Figura 4.8: Espectro de potencia  $S(f)$  obtenido por McNamara y Wiesenfeld [38] del doble pozo con  $f_s = 0.195$ ,  $a = 32$ ,  $c = \sqrt{32}$ ,  $U_0 = 256$ ,  $\epsilon = 8$ ,  $D = 256$ , y  $\Delta t = 0.005$ . Notar que la señal teórica (cruz) y el ruido difieren de la simulación aproximadamente 1 dB.

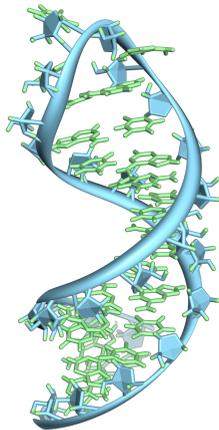


Figura 4.9: Molécula de ARN donde  $\tau$  es la tensión externa (fuerza de estiramiento) y  $\tau_{int}$  la tensión interna.

## 4.2. Ensamble de moléculas ARN

En esta última sección, vamos a estudiar las razones de transición del doblamiento y desdoblamiento de una molécula de ARN, tal se presenta en un artículo reciente [30]. Sin ser demasiado exhaustivos en el análisis del modelo propuesto para describir el problema, nosotros partimos de la ecuación tipo Langevin y su correspondiente ecuación de Fokker-Planck para lograr nuestro objetivo. Calcular las razones de transición de un estado a otro de la molécula de ARN.

### 4.2.1. Descripción del ensamble

Después de un análisis de termodinámica irreversible dado en [30], se propone una ecuación tipo Langevin que describe la dinámica de un ensamble de moléculas ARN sujetas a la acción de fuerzas externas de origen mecánico, dada por

$$\frac{dx}{dt} = \gamma[\tau - \tau_{int}] + \xi(t) \quad (4.29)$$

donde  $x$  representa la longitud de la molécula,  $\xi(t)$  el término de ruido que satisface las propiedades de un ruido blanco Gaussiano mencionadas en los

capítulos anteriores,  $\gamma > 0$  es un coeficiente de Onsager con dimensiones de movilidad,  $\tau$  la tensión externa que tiene que ver con la fuerza de estiramiento y  $\tau_{int}$  es la tensión interna. Como se está analizando el estiramiento de una molécula ARN, el parámetro que controla esta variable es  $\tau$ . La tensión externa  $\tau$  es compensada por la tensión interna:  $\tau_{int} \equiv \partial F_{\langle x \rangle} / \partial \langle x \rangle$ , donde  $F$  es la energía libre de Helmholtz. De acuerdo con la termodinámica, para el caso de volumen y temperatura constante, la diferencial de la cantidad de trabajo realizado por los alrededores sobre la molécula para que cambie su elongación,  $dW \equiv \tau d\langle x \rangle$ , satisface la desigualdad

$$dW \geq dF. \quad (4.30)$$

La EFP para la distribución de probabilidad  $P(x, t)$ , asociada a ec. (4.29) está dada por

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial x} \left[ (\tau_{int} - \tau)P + k_B T \frac{\partial P}{\partial x} \right]. \quad (4.31)$$

Para tensiones externas constantes, la solución estacionaria de esta ecuación está dada por:

$$P_{eq}(x) = Q^{-1} e^{-[F(x) - \tau x]/k_B T} = Q^{-1} e^{-F_e(x)/k_B T} \quad (4.32)$$

con

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-[F(x) - \tau x']/k_B T} dx'. \quad (4.33)$$

$F_e$  es la energía libre efectiva. La ec. (4.32) predice una función de distribución que puede ser bimodal dependiendo un balance entre las tensiones externas e internas.

#### 4.2.2. Razones de transición y promedio de tiempos de primer paso

Dos cantidades importantes que caracterizan la dinámica de los saltos de la molécula ARN entre los estados de doblamiento y desdoblamiento son las razones de transición y su inversa, el promedio de los tiempos de primer paso. Una molécula de ARN produce entropía durante su transición entre los estados de doblamiento y desdoblamiento y esto se puede relacionar con

el cambio correspondiente de energía libre entre estas configuraciones. En este caso, las razones de transición pueden ser calculadas utilizando la EFP (4.31) en el estado estacionario de no-equilibrio. Por otro lado, la corriente de probabilidad se puede escribir como

$$j = - \left[ \frac{D}{k_B T} \frac{dF_e}{dx} P + D \frac{\partial P}{\partial x} \right] \quad (4.34)$$

donde  $j$  se asume que sea una constante distinta de cero y  $D = \gamma k_B T$ . Se resuelve la ecuación para  $P(x)$  y después se resuelve para la corriente de probabilidad  $j$ . Si se define  $x_f$  como la elongación del estado doblado, entonces la solución completa de esta ecuación en el intervalo  $[x_f, x]$  está dado por:

$$P(x) = P(x_f) e^{-[F_e(x) - F_e(x_f)]/k_B T} - \frac{j}{D} e^{-F_e(x)/k_B T} \int_{x_f}^x e^{F_e(z)/k_B T} dz \quad (4.35)$$

Cuando se resuelve para  $j$  en (4.35) y se evalúa el resultado en  $x_u$  el cual es la elongación del estado desdoblado, se deduce  $j_f - j_u$ , la resta de las corrientes de adelante y hacia atrás respectivamente.

$$j = D \frac{P(x_f) e^{F_e(x_f)/k_B T} - P(x_u) e^{F_e(x_u)/k_B T}}{\int_{x_f}^{x_u} e^{F_e(z)/k_B T} dz} = j_f - j_u. \quad (4.36)$$

Para barreras suficientemente grandes de energías,  $F_{e,max} \gg k_B T$ , uno puede suponer la validez de equilibrio local del sistema en cada pozo y escribir  $P(x_f)$  y  $P(x_u)$  en términos de ec. (4.32). Además, la integral en el denominador de la ec. (4.36) puede ser calculada extendiendo los límites de integración de  $[-\infty, \infty]$  y haciendo una aproximación que resulta en  $F_e(x) \simeq F_e(x_c) - \frac{1}{2} F''_{e,c} (x - x_c)^2$ , donde  $F''_{e,c}$  es la segunda derivada de  $F_e(x)$  evaluada en  $x_c$ , el máximo local de la energía libre. Haciendo las operaciones mencionadas se obtiene las siguientes expresiones para las corrientes hacia adelante y atrás:

$$j_f = D Q_f^{-1} \left[ \frac{F''_{e,c}}{2\pi k_B T} \right]^{1/2} e^{-F_e(x_c)/k_B T} \quad (4.37)$$

$$j_u = D Q_u^{-1} \left[ \frac{F''_{e,c}}{2\pi k_B T} \right]^{1/2} e^{-F_e(x_c)/k_B T}, \quad (4.38)$$

siendo en este caso  $Q_f$  y  $Q_u$  los factores de normalización de los estados doblado y desdoblado respectivamente. Finalmente, las velocidades de transición están definidas como  $k_f \equiv \frac{j_f}{n_f}$  y  $k_u \equiv \frac{j_u}{n_u}$ , donde

$$n_f = Q_f^{-1} \left[ \frac{F''_{e,f}}{2\pi k_B T} \right]^{-1/2} e^{-F_e(x_f)/k_B T} \quad (4.39)$$

$$n_u = Q_u^{-1} \left[ \frac{F''_{e,u}}{2\pi k_B T} \right]^{-1/2} e^{-F_e(x_u)/k_B T}. \quad (4.40)$$

Sustituyendo en la definición de las velocidades se obtiene las expresiones finales:

$$k_f = \gamma \frac{\sqrt{F''_{e,f} F''_{e,c}}}{2\pi} e^{-\left[ \frac{F_e(x_c) - F_e(x_f)}{k_B T} \right]} \quad (4.41)$$

$$k_u = \gamma \frac{\sqrt{F''_{e,u} F''_{e,c}}}{2\pi} e^{-\left[ \frac{F_e(x_c) - F_e(x_u)}{k_B T} \right]} \quad (4.42)$$

donde  $k_f$  es la velocidad de transición del estado doblado y  $k_u$  del estado desdoblado. Como podemos apreciar, estas razones de transición son muy similares a la razón de escape establecida por Kramers estudiado en el capítulo 3.

# Capítulo 5

## Conclusiones

En esta tesis hemos estudiado con detalle el problema de la razón de escape de partículas brownianas en un pozo de potencial, en la aproximación de fricción débil y fricción grande. En el caso de fricción débil, la variable física relevante es la acción o energía, y el cálculo algebraico desarrollado para obtener la razón de escape es un tanto laboriosa. Por el contrario, en el límite de Smoluchowski o fricción grande, el cálculo algebraico para obtener la razón de escape es menos complicado porque se trata de una EFP para una sola variable  $x$  como variable relevante. En este caso límite, la ley de Kramers también se puede obtener mediante las técnicas de los tiempos promedio de primer paso propuesto de forma general en la sección 3.4 del capítulo 3.

En el régimen de Smoluchowski la ley de Kramers tiene una variedad de aplicaciones, de las cuales hemos elegido y estudiado dos muy importantes que continúan siendo temas de interés en la física, química, biología y medicina, etc. nos referimos a la resonancia estocástica y el plegamiento o desplegamiento de moléculas de ARN. En el primer caso, la ley de Kramers se utiliza como una expresión básica para determinar los parámetros que caracterizan la RE, mientras que en el segundo ejemplo, es el plegamiento y desplegamiento que satisface de manera natural la ley de Kramers.

El modelo teórico propuesto por Kramers basado en la razón de escape de un conjunto de partículas brownianas inmersas en un baño térmico, y localizadas en un pozo de potencial externo ha sido y continúa siendo útil para describir una variedad de fenómenos con características similares. Es

importante mencionar que la ley de kramers ha sido explorada en el caso no-markoviano [10], aunque en este caso la herramienta matemática es un tanto más complicada que el caso markoviano. Consideramos que varios de dichos trabajos markovianos o no-markovianos pueden ser estudiados bajo la acción de un campo magnético constante y analizar los efectos de dicho campo. Este estudio es un caso pendiente por desarrollar.

## Apéndice A

# Cálculo para obtener la Solución Estacionaria

A continuación se muestra los cálculos para obtener la solución estacionaria:

$$J = \left[ a^{(1)}(y) - \frac{d}{dy} a^{(2)}(y) \right] W_{st}(y) \quad (\text{A.1})$$

Para  $J = 0$

$$\left[ a^{(1)}(y) - \frac{d}{dy} a^{(2)}(y) \right] W_{st}(y) = 0 \quad (\text{A.2})$$

Se tiene esta ecuación diferencial para la solución estacionaria

$$\frac{d}{dy} \left[ a^{(2)}(y) W_{st}(y) \right] = a^{(1)}(y) W_{st}(y) \quad (\text{A.3})$$

Ahora, lo que se quiere es resolver la ecuación diferencial

$$\xi(y) = a^{(2)}(y) W_{st}(y) \quad (\text{A.4})$$

Introduciendo (A.4) en (A.3) (Se busca hacer los cálculos simples)

$$\frac{d}{dy} \xi(y) = a^{(1)}(y) W_{st}(y) \quad (\text{A.5})$$

Pero, como se quiere escribir la ecuación diferencial en términos de  $\xi(y)$ :

$$\frac{d}{dy}\xi(y) = \frac{a^{(2)}(y)}{a^{(2)}(y)}W_{st}(y)a^{(1)}(y) \quad (\text{A.6})$$

Aquí no se está modificando la ecuación, simplemente  $\frac{a^{(2)}(y)}{a^{(2)}(y)} = 1$

Volviendo a introducir (A.4) en (A.6)

$$\frac{d}{dy}\xi(y) = \left[ \frac{a^{(1)}(y)}{a^{(2)}(y)} \right] \xi(y) \quad (\text{A.7})$$

Si se denota  $h(y) = \frac{a^{(1)}(y)}{a^{(2)}(y)}$

$$\int \frac{d\xi(y)}{\xi(y)} = \int^y h(y)dy \quad (\text{A.8})$$

$$\ln \left[ \frac{a^{(2)}(y)W_{st}(y)}{N_o} \right] = \int^y \frac{a^{(1)}(y')}{a^{(2)}(y')} dy' \quad (\text{A.9})$$

Elevando a la exponencial ambos lados

$$W_{st}(y) = \frac{N_o}{a^{(2)}(y)} \exp \left( \int^y \frac{a^{(1)}(y')}{a^{(2)}(y')} dy' \right) \quad (\text{A.10})$$

donde  $N_o$  es la constante de integración.

Ahora,

$$-\Phi(y) = -\ln a^{(2)}(y) + \int^y \frac{a^{(1)}(y')}{a^{(2)}(y')} dy' \quad (\text{A.11})$$

$$e^{-\Phi(y)} = -a^{(2)}(y)e^{\int^y \frac{a^{(1)}(y')}{a^{(2)}(y')} dy'} \quad (\text{A.12})$$

Entonces de

$$\ln(a^{(2)}(y)) + \ln(W_{st}(y)) - \ln[N] = \int^y \frac{a^{(1)}(y')}{a^{(2)}(y')} dy' \quad (\text{A.13})$$

Se eleva exponencial ambos lados

$$W_{st}(y) = -a^{(2)}(y)N e^{\int_a^y \frac{a^{(1)}(y')}{a^{(2)}(y')} dy'} \quad (\text{A.14})$$

Por lo tanto

$$W_{st}(y) = \frac{N_o}{a^{(2)}(y)} \exp \left( 2 \int_a^y \frac{a^{(1)}(y')}{a^{(2)}(y')} dy' \right) = N e^{-\Phi(y)} \quad (\text{A.15})$$

## Apéndice B

# Razón de Escape Mejorada

Mostrado por Edholm y Leimar, uno puede mejorar (3.126) calculando las integrales en (3.121) más precisamente usando una expansión en (3.122) y (3.124) hasta al cuarto término y evaluando las integrales de acuerdo a

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-px^2+qx^3+rx^4} dx &\approx \int_{-\infty}^{\infty} (1 + qx^3 + rx^4 + \frac{1}{2}q^2x^6)e^{-px^2} dx \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{p}}(1 + \frac{3}{4}\frac{r}{p^2} + \frac{15}{16}\frac{q^2}{p^3}) \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Veamos: Se conoce que  $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots$  y luego

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-px^2+qx^3+rx^4} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-px^2} e^{qx^3+rx^4} dx \quad (\text{B.2})$$

Si  $x = qx^3 + rx^4$ ,  $e^{qx^3+rx^4} = 1 + qx^3 + rx^4 + \frac{q^2x^6}{2} + \dots$  Así que

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-px^2} e^{qx^3+rx^4} dx &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-px^2} dx + q \int_{-\infty}^{\infty} x^3 e^{-px^2} dx \\ &+ r \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-px^2} dx + \frac{q^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} x^6 e^{-px^2} dx \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Siguiente, se toma la derivada con respecto a  $p$  de la expresión:

$$\frac{d}{dp} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-px^2} dx = \frac{d}{dp} \sqrt{\frac{\pi}{p}} \quad (\text{B.4})$$

$$- \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-px^2} dx = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{p}} p^{-1} \quad (\text{B.5})$$

Ahora, tomando la derivada con respecto a  $p$  de esta otra expresión:

$$\frac{d}{dp} \left( - \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-px^2} dx \right) = \frac{d}{dp} \left( -\frac{1}{2} \sqrt{\pi} \cdot p^{-3/2} \right) \quad (\text{B.6})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-px^2} dx = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{p}} p^{-2} \quad (\text{B.7})$$

Por último se realiza de nuevo la operación que se hizo anteriormente con una nueva expresión:

$$\frac{d}{dp} \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-px^2} dx = \frac{d}{dp} \left( \frac{3}{4} \sqrt{\pi} p^{-5/2} \right) \quad (\text{B.8})$$

$$- \int_{-\infty}^{\infty} x^6 e^{-px^2} dx = \frac{15}{8} \sqrt{\frac{\pi}{p}} p^{-3} \quad (\text{B.9})$$

Entonces

$$\int_{-\infty}^{\infty} (1 + qx^3 + rx^4 + \frac{1}{2}q^2x^6) e^{-px^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{p}} \left( 1 + \frac{3}{4} \frac{r}{p^2} + \frac{15}{16} \frac{q^2}{p^3} \right) \quad (\text{B.10})$$

La segunda integral es cero por imparidad. Siguiendo, expandiendo  $U(x)$  en la región alrededor de  $a$

$$\begin{aligned} U(x) &\approx U(a) + \frac{1}{2} U''(a)(x-a)^2 \\ &+ \frac{1}{6} U'''(a)(x-a)^3 + \frac{1}{24} U^{(IV)}(a)(x-a)^4 \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

y alrededor de  $b$

$$U(x) \approx U(b) - \frac{1}{2} |U''(b)|(x-b)^2$$

$$+ \frac{1}{6}|U'''(b)|(x-b)^3 - \frac{1}{24}U^{(IV)}(b)(x-b)^4 \quad (\text{B.12})$$

Se van a resolver ahora las siguientes integrales:

$$I_1 = e^{-U(a)/a^{(2)}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ \frac{1}{a^{(2)}} \left( -\frac{1}{2}U''(a)(x-a)^2 - \frac{1}{6}U'''(a)(x-x_{min})^3 - \frac{1}{24}U^{(IV)}(a)(x-a)^4 \right) \right] dx \quad (\text{B.13})$$

$$p = \frac{1}{2} \frac{U''(a)}{a^{(2)}}, q = \frac{U'''(a)}{6a^{(2)}}, r = \frac{U^{(IV)}(a)}{24a^{(2)}} \quad (\text{B.14})$$

Así que

$$I_1 = e^{-U(a)/a^{(2)}} \left[ \frac{\sqrt{2\pi a^{(2)}}}{\sqrt{U''(a)}} \left( 1 + \frac{3}{4} \frac{U^{(IV)}(a)}{24a^{(2)}} \frac{4(a^{(2)})^2}{[U''(a)]^2} + \frac{15}{16} \frac{[U'''(a)]^2}{36(a^{(2)})^2} \frac{(-8(a^{(2)})^3)}{[U''(a)]^3} \right) \right] \quad (\text{B.15})$$

$$I_1 = e^{-U(a)/a^{(2)}} \left[ \frac{\sqrt{2\pi a^{(2)}}}{\sqrt{U''(a)}} \left( 1 + \frac{1}{8} \frac{U^{(IV)}(a)a^{(2)}}{[U''(a)]^2} - \frac{5}{24} \frac{[U'''(a)]^2 a^{(2)}}{[U''(a)]^3} \right) \right] \quad (\text{B.16})$$

Luego, viene la segunda integral:

$$I_2 = e^{U(b)/a^{(2)}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ \frac{1}{a^{(2)}} \left( -\frac{1}{2}|U''(b)|(x-b)^2 - \frac{1}{6}|U'''(b)|(x-b)^3 - \frac{1}{24}U^{(IV)}(b)(x-b)^4 \right) \right] dx \quad (\text{B.17})$$

$$p = \frac{U''(b)}{2a^{(2)}}, q = \frac{U'''(b)}{6a^{(2)}}, r = \frac{U^{(IV)}(b)}{24a^{(2)}} \quad (\text{B.18})$$

Así que

$$I_2 = e^{U(b)/a^{(2)}} \left[ \frac{\sqrt{2\pi a^{(2)}}}{\sqrt{U''(b)}} \left( 1 - \frac{1}{8} \frac{U^{(IV)}(b)a^{(2)}}{[U''(b)]^2} - \frac{5}{24} \frac{[U'''(b)]^2 a^{(2)}}{|U''(b)|^3} \right) \right] \quad (\text{B.19})$$

Entonces juntando la información y regresando a [\(3.121\)](#) (Ya mult.  $I_1$  con  $I_2$ )

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \sqrt{U''(a)|U''(b)|} e^{-[U(b)-U(a)]/a^{(2)}} & \left[ 1 - \frac{1}{8} \frac{U^{(IV)}(b)D}{[U''(b)]^2} - \frac{5}{24} \frac{[U'''(b)]^2 a^{(2)}}{|U''(b)|^3} \right. \\ & \left. + \frac{1}{8} \frac{U^{(IV)}(a)a^{(2)}}{[U''(a)]^2} - \frac{5}{24} \frac{[U'''(a)]^2 a^{(2)}}{[U''(a)]^3} + O((a^{(2)})^2) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

Se obtiene la razón de escape mejorada

$$\begin{aligned} k_{\text{mejorada}} = k & \left[ 1 - a^{(2)} \left( \frac{1}{8} \frac{U^{(IV)}(b)}{[U''(b)]^2} - \frac{1}{8} \frac{U^{(IV)}(a)}{[U''(a)]^2} + \frac{5}{24} \frac{[U'''(b)]^2}{|U''(b)|^3} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{5}{24} \frac{[U'''(a)]^2}{[U''(a)]^3} \right) + O((a^{(2)})^2) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

## Apéndice C

# Escape sobre una Barrera de Potencial

La solución estacionaria es

$$p_s(x) = N \exp[-U(x)/D] \quad (\text{C.1})$$

Veamos para corroborar lo mencionado: Se tiene que

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} [U'(x)p(x, t)] + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t) \quad (\text{C.2})$$

Como estamos en el caso estacionario:

$$0 = \frac{\partial}{\partial x} \left( U'(x)p_s(x) + D \frac{\partial}{\partial x} p_s(x) \right) \quad (\text{C.3})$$

Se conoce que la corriente de probabilidad está dada por:

$$J(x) = U'(x)p_s(x) + D \frac{\partial}{\partial x} p_s(x). \quad (\text{C.4})$$

Así que  $0 = \frac{\partial}{\partial x} J(x)$ , donde  $J(x)$  es igual a una constante.

$$0 = U'(x)p_s(x) + D \frac{d}{dx} p_s(x) \quad (\text{C.5})$$

Integrando ambos lados y simplificando

$$-\frac{1}{D} \int U'(x) dx = \int \frac{dp_s(x)}{p_s(x)} \quad (\text{C.6})$$

$$-\frac{1}{D} U(x) = \ln \left[ \frac{p_s(x)}{N} \right] \quad (\text{C.7})$$

$$p_s(x) = N e^{-U(x)/D} \quad (\text{C.8})$$

Por lo tanto, se llega a la solución estacionaria que se quería mostrar. Ahora, usando ecuación (3.84) donde

*a reflejado*

*b absorbiendo*

$$a < b$$

con las sustituciones

$$b \rightarrow x_o$$

$$a \rightarrow -\infty$$

$$x \rightarrow a$$

para mostrar que

$$T(a \rightarrow x_o) = \frac{1}{D} \int_a^{x_o} dy \exp[U(y)/D] \int_{-\infty}^y \exp[-U(z)/D] dz \quad (\text{C.9})$$

Veamos:

$$T(x) = 2 \int_x^b \frac{dy}{\Phi(y)} \int_a^y \frac{\Phi(z)}{B(z)} dz \quad (\text{C.10})$$

Haciendo las sustituciones correspondientes

$$T(a \rightarrow x_o) = 2 \int_a^{x_o} \frac{dy}{\Phi(y)} \int_{-\infty}^y \frac{\Phi(z)}{B(z)} dz \quad (\text{C.11})$$

Si  $B(z) = D$  (ahora el coef. de difusión es constante)

$$T(a \rightarrow x_o) = \frac{1}{D} \cdot 2 \int_a^{x_o} \frac{dy}{\Phi(y)} \int_{-\infty}^y \Phi(z) dz \quad (\text{C.12})$$

Ahora se conoce que  $\Phi(x) = e^{\int_a^x \frac{2A(x')}{B(x')} dx'}$ . Así que  $\frac{1}{\Phi(y)} = e^{-\frac{2}{D} \int_a^y A(y') dy'}$  y en el caso de  $\Phi(z)$ ,  $\Phi(z) = e^{\frac{2}{D} \int_a^z A(z') dz'}$ . El 2 es absorbido en  $\frac{1}{D}$ . Sustituyendo los valores de  $\Phi(y)$  y  $\Phi(z)$  en las integrales:

$$T(a \rightarrow x_o) = \frac{1}{D} \int_a^{x_o} e^{-\frac{1}{D} \int_a^y A(y') dy'} dy \int_{-\infty}^y e^{\frac{1}{D} \int_a^z A(z') dz'} dz \quad (\text{C.13})$$

$A(x)$  es la fuerza de arrastre, como se va considerar un potencial  $U(x)$  entonces  $F = -U'(x)$ , ( $A(x) = -U'(x)$ ). Así que

$$\int_a^y A(y') dy' = - \int_a^y U'(y') dy' = - \int_a^y \frac{dU(y')}{dy'} dy' = -U(y) \quad (\text{C.14})$$

$$\int_a^z A(z') dz' = - \int_a^z U'(z') dz' = - \int_a^z \frac{dU(z')}{dz'} dz' = -U(z) \quad (\text{C.15})$$

Por lo tanto

$$T(a \rightarrow x_o) = \frac{1}{D} \int_a^{x_o} dy \exp[U(y)/D] \int_{-\infty}^y \exp[-U(z)/D] dz \quad (\text{C.16})$$

Por último, se muestra el cálculo para obtener la velocidad de escape de Kramers:

$$\int_{-\infty}^b dz e^{-U(z)/D} \sim \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{(-U(a)/D) - \frac{1}{2} \frac{(z-a)^2}{D\alpha^2}} \quad (\text{C.17})$$

Veamos la primera integral:

$$I_1 = e^{-U(a)/D} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-1/2 \frac{(z-a)^2}{D\alpha^2}} dz \quad (\text{C.18})$$

Si  $\beta = \frac{1}{2D\alpha^2}$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(z-a)^2} dz = \sqrt{2\pi D\alpha^2} \quad (\text{C.19})$$

El resultado de la primera integral es

$$I_1 = \alpha\sqrt{2\pi D} \exp[-U(a)/D] \quad (\text{C.20})$$

Veamos la segunda integral:

$$\int_a^{x_o} dy e^{U(y)/D} \sim \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{(U(b)/D) - \frac{(y-b)^2}{2D\delta^2}} \quad (\text{C.21})$$

$$I_2 = e^{U(b)/D} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-1/2 \frac{(y-b)^2}{D\delta^2}} dy \quad (\text{C.22})$$

Si  $\theta = \frac{1}{2D\delta^2}$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\theta(y-b)^2} dy = \sqrt{2\pi D\delta^2} \quad (\text{C.23})$$

El resultado de la segunda integral es

$$I_2 = \delta\sqrt{2\pi D} \exp[U(b)/D]. \quad (\text{C.24})$$

Escribiendo ambos resultados de las integrales en C.16,

$$T(a \rightarrow x_o) \approx \left( \frac{1}{D} \int_{-\infty}^b dy \exp[-U(z)/D] \right) \int_a^{x_o} dy \exp[U(y)/D] \quad (\text{C.25})$$

se obtiene

$$T(a \rightarrow x_o) \approx 2\alpha\delta\pi \exp\{[U(b) - U(a)]/D\} \quad (\text{C.26})$$

Comprobemos lo que se mencionó anteriormente:

$$T(a \rightarrow x_o) \approx \frac{1}{D} \alpha\sqrt{2\pi D} \exp[-U(a)/D] \delta\sqrt{2\pi D} \exp[U(b)/D] \quad (\text{C.27})$$

$$T(a \rightarrow x_o) \approx 2\alpha\delta\pi \exp\{[U(b) - U(a)]/D\} \quad (\text{C.28})$$

Esta es la clásica *fórmula de Arrhenius* o la *velocidad de escape de Kramers*.

# Bibliografía

- [1] Kurt Jacobs. *Stochastic Processes for Physicists*, volume 1. Cambridge University Press, 1a. edition, (2010).
- [2] Hannes Risken and Till Frank. *The Fokker-Planck Equation : Methods of Solution and Applications*, volume 18. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2 edition, (1984).
- [3] C.W. Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Science*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2 edition, (1985).
- [4] P. Hanggi and F. Mojtabai. Thermally activated escape rate in presence of long-time memory. *Phys. Rev. A*, 26:1168, August (1982).
- [5] P. Hanggi. *Journal of Statistical Physics*, 30:401, (1983).
- [6] Peter Hanggi, Peter Talkner, and Michal Borkovec. Reaction-rate theory: fifty years after kramers. *Rev. Mod. Phys.*, 62:251–341, April (1990).
- [7] S. Arrhenius. *Z. Phys. Chem.*, 4:226, (1889).
- [8] J.H. v. Hoff. Etudes de dynamique chimique. (1884).
- [9] Coffey W.T., Kalmykov Yu. P., and Waldron J. T. *The Langevin Equation*, volume 14. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2 edition, (2004).

- [10] B. Schüller, A. Meistrenko, H. van Hees, Z. Xu, and C. Greiner. Kramers's escape rate problem within a non-markovian description. *Elsevier*, May (2019).
- [11] L. Farkas. *Z. Phys. Chem.*, 125:236, (1927).
- [12] R. Becker and W. Doring. *Ann. Phys.*, 24:719, (1935).
- [13] F.A. Lindemann. *Trans. Faraday Soc.*, 17:598, (1922).
- [14] R.H. Fowler. *Statistical Mechanics*. Cambridge University, London, (1929).
- [15] E.A. Moelwyn-Hughes. *The Kinetics of Reactions in Solutions*. Oxford: Clarendon Press, (1933).
- [16] M. Polanyi and E. Wigner. *Z. Phys. Chem. Abt. A*, 139:439, (1928).
- [17] H. Eyring. *J. Chem. Phys.*, 3:107, (1935).
- [18] H.A. Kramers. *Physica*, 7:284, (1940).
- [19] R. Kaischew and I.N. Stranski. *Z. Phys. Chem. Abt. B*, 26:317, (1934).
- [20] L.A. Pontryagin, A. Andronov, and A. Vitt. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 3:165, (1933).
- [21] B.V. Chirikov. *Phys.Rep.*, 52:265, (1979).
- [22] P. Pechukas. *Phys. Rev. Lett.*, 51:943, (1983).
- [23] G. Casati. *Ed.*, (1985).
- [24] W.H. Miller. *J. Chem. Phys.*, 62, (1975).
- [25] P.G. Wolynes. *Phys. Rev. Lett.*, 47:968, (1981).
- [26] A.O. Caldeira and A.J. Leggett. *Phys. Rev. Lett.*, 46:211, (1981).
- [27] U. Weiss, H. Grabert, P. Hanggi, and P.S. Riseborough. *Phys. Rev. B*, 35:9535, (1987).
- [28] W. Hontscha and P. Hanggi. *Phys. Rev. A*, 36:2359, (1987).

- [29] Stephen J. Hagen. Solvent viscosity and friction in protein folding dynamics. *Current Protein and Peptide Science*, 11:385–395, (2010).
- [30] I. Santamaría-Holek, N.J. López-Alamilla, M. Hidalgo-Soria, and A. Pérez-Madrid. Nonlinear irreversible thermodynamics of single-molecule experiments. *Phys. Rev. E*, 91:5–7, June (2015).
- [31] Bruno Ando and Salvatore Graziani. *Stochastic Resonance Theory and Applications*. Kluwer Academic Publishers, (2000).
- [32] Peter Hanggi. Stochastic resonance in biology how noise can enhance detection of weak signals and help improve biological information processing. *CHEMPHYSICHEM*, 3:285–290, (2002).
- [33] R. Benzi, A. Sutera, and A. Vulpiani. The mechanism of stochastic resonance. *J. Phys. A*, 14:L453, April (1981).
- [34] Adi R. Bulsara and Luca Gammaitoni. Tuning in to noise. *Physics Today*, 49:39–45, (1996).
- [35] Hector Calisto, Fernando Mora, and Enrique Tirapegui. Resonancia estocástica en un sistema lineal. (2008).
- [36] L. Gammaitoni, F. Marchesoni, E. Menichella-Saetta, and S. Santucci. Stochastic resonance in bistable systems. *Physical Review Letters*, 62:349–352, (1989).
- [37] D.W. Repperger and K.A. Farris. Stochastic resonance - a nonlinear control theory interpretation. *International Journal of Systems Science*, 41:897–907, (2010).
- [38] Bruce McNamara and Kurt Wiesenfeld. Theory of stochastic resonance. *Phys. Rev. A*, 39:4854–4869, May (1989).
- [39] Luca Gammaitoni, Peter Hanggi, Peter Jung, and Fabio Marchesoni. Stochastic resonance. *Rev. Mod. Phys.*, 70:223–287, January (1998).
- [40] A.N. Grigorenko, V.I. Konov, and P.I. Nikitin. *JETP Lett.*, 52:592, (1990).
- [41] A.N. Grigorenko and P.I. Nikitin. *IEEE Trans. Magn.*, 31:2491, (1995).

- [42] A.N. Grigorenko, P.I. Nikitin, A.N. Slavin, and P.Y. Zhou. *J. Appl. Phys.*, 76:6335, (1994).
- [43] W. Y. Yang and M. Gruebele. *Nature*, 423:193, (2003).
- [44] F.C. Collins and G.E. Kimball. *J. Colloid Sci.*, 4:425, (1949).
- [45] Keiichi Kitajo, Sam M. Doesburg, Kentaro Yamanaka, Daichi Nozaki, Lawrence M. Ward, and Yoshiharu Yamamoto. Noise-induced large-scale phase synchronization of human-brain activity associated with behavioural stochastic resonance. *Europhysics Letters*, 80, (2007).
- [46] A. Engel and F.Moss. *Phys.Rev.A*, 38:571, (1988).
- [47] F. Moss and P.V.E. McClintock. Noise in nonlinear dynamical systems. *Eds.*, I-III, (1989).
- [48] P. Hanggi and P. Jung. *Adv. Chem. Phys.*, 89:239, (1995).
- [49] Taylor Industrial. The effects of time, temperature, and concentration in chemical reactions. *Medium*, page 1, March (2017).
- [50] Paul Dykewicz. A stock market crash could be caused by a 'black swan' event. *Stock Investor*, page 1, January (2020).
- [51] R. Brown. A brief account of microscopical investigations on the particles contained in the pollen of plants. (1828).
- [52] Ph.D. Helmenstine, Anne Marie. An introduction to brownian motion. *ThoughtCo*, page 1, Sep (2019).
- [53] Albert Einstein. On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat. *Annalen der Physik*, 17(8):549–560, (1905).
- [54] Marian Smoluchowski. Outline of the kinetic theory of brownian motion of suspensions. *Annalen der Physik*, 21:756, (1906).
- [55] P. Langevin. Sur la théorie du mouvement brownien. *C.R. Acad. Sci.*, 146:530–533, (1908).

- [56] Jean Perrin. Mouvement brownien et réalité moléculaire. *Ann. Chim. Phys*, 18:5–114, (1909).
- [57] N. Wax. Selected papers on noise and stochastic processes. (1954).
- [58] Alex A. Samoletov. A remark on the kramers problem. *Journal of Statistical Physics*, 96:1351–1357, (1999).
- [59] C. Nicolis. *Sol. Phys.*, 74:473, (1981).
- [60] R. Benzi, G. Parisi, A. Sutera, and A. Vulpiani. *Tellus*, 34:10, (1982).
- [61] J.K. Douglass, L. Wilkens, E. Pantazelou, and F. Moss. *Nature*, 365:337, (1993).
- [62] J.E. Levin and J.P. Miller. *Nature*, 380:165, (1996).
- [63] Dana C. Leavitt. Paddlefish caviar conservation: A model for more sustainable fishing. *Caviar Star*, page 1, Jan (2019).
- [64] B. Caroli, C. Caroli, B. Roulet, and D. Saint-James. *Physica A*, 108:233, (1981).

