



Caracterización de fenómenos irreversibles en el contexto del Principio de Máximo Calibre

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Doctor en Ciencias con mención en Física
Facultad de Ciencias

por

Ignacio Tapia Tapia

Julio, 2023

Director de Tesis: **Dr. Gonzalo Gutiérrez**

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

Ignacio Tapia Tapia

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Física, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 15 de Julio de 2023.

Director de Tesis

Dr. Gonzalo Gutiérrez

Dr. Sergio Davis

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Felipe Barra

Dr. María Cristina Depassier

Dr. Pablo Moya

Dr. Guillermo Palma

BIOGRAFÍA

Ignacio Tapia Tapia vivió su infancia en Talagante, un pueblo satélite de la capital de Chile. Completó su educación básica y media en el colegio Alcántara de Talagante, para luego obtener su licenciatura en Física en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Su interés en el conocimiento puede rastrearse hasta su hermana Alejandra Tapia Tapia, quién le enseñó a leer a temprana edad y fomentó su curiosidad de forma constante.

Su madre Isabel Tapia, temporera y sola, vivió una vida de abnegación trabajando las tierras de los hombres para ofrecer a sus hijos las oportunidades que ella no tuvo. Su padre, por el contrario, le negó la potestad y el nombre. Ignacio configuró su vida en una alegoría y transformó sus decisiones en símbolos, tatuajes que no estampó en su piel, sino en su personalidad y sus recuerdos.

En esa alegoría la física es el horizonte. Siempre a la altura de la vista.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis tutores, a mi pareja, a mi familia y a mis amigos.

Mi permanencia en el plan de doctorado fue posible gracias a una Beca de Doctorado ANID-PFCHA/Doctorado Nacional/2019-21192159 (I.T.). Agradecemos también el financiamiento de los proyectos FONDECYT 1171127 (G.G.) y FONDECYT 1220651 (S.D.).

Índice

| | |
|--|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Motivación de la investigación | 3 |
| 1.2. Objetivos de la Investigación | 5 |
| 1.3. Definiciones y exclusiones | 7 |
| 1.3.1. Estimación, predicción y retrodicción | 7 |
| 1.3.2. Reversibilidad, Irreversibilidad | 9 |
| 1.3.3. Certeza | 11 |
| 1.4. Organización del trabajo | 12 |
| 2. Mecánica Estadística en Equilibrio y fuera del Equilibrio | 15 |
| 2.1. Mecánica Estadística | 17 |
| 2.2. Mecánica Estadística en Equilibrio | 22 |
| 2.2.1. Entropía | 26 |
| 2.2.2. Principio de Máxima Entropía | 28 |
| 2.3. Mecánica Estadística fuera del Equilibrio | 32 |
| 2.3.1. Difusión browniana estándar | 36 |
| 3. Estadística de Trayectorias y el Principio de Máximo Calibre | 46 |
| 3.1. Trayectorias y Funcionales | 46 |

| | |
|---|------------|
| 3.2. Estadística de Trayectorias | 52 |
| 3.3. Marginalización y probabilidades de transición | 54 |
| 3.4. Principio de Máximo Calibre. | 57 |
| 3.5. Problemas predictivos | 62 |
| 3.6. Problemas no-predictivos | 65 |
| 3.6.1. Retrodicción | 66 |
| 3.7. Recursividad en las integrales | 68 |
| 4. Sistemas difusivos homogéneos | 71 |
| 4.1. Difusión browniana estándar | 72 |
| 4.1.1. Predicción | 73 |
| 4.1.2. Retrodicción | 81 |
| 4.2. Reversibilidad en las soluciones retrodictivas | 86 |
| 4.3. Sistemas de extensión finita | 92 |
| 5. Sistemas difusivos no-homogéneos | 96 |
| 5.0.1. Forzamiento externo | 99 |
| 5.0.2. Oscilador Armónico | 102 |
| 5.0.3. Sistemas bidimensionales | 105 |
| 6. Discusión y Conclusiones | 111 |
| 6.1. Validación a posteriori de la hipótesis predictiva | 113 |
| A. Apéndice | 115 |
| A.1. Situaciones de certeza absoluta | 115 |
| A.2. Sistemas Mecánicos | 118 |
| A.2.1. Acoplamiento entre partículas | 122 |

| | |
|--|-----|
| A.2.2. Dinámicas reducidas de una sola partícula | 126 |
|--|-----|

RESUMEN

Estudiamos las dinámicas macroscópicas fuera del equilibrio que se obtienen a partir del principio de máximo calibre, determinando las hipótesis y restricciones que dan lugar a procesos irreversibles. Mostramos que los fenómenos difusivos se relacionan con restricciones en el promedio del cuadrado de la velocidad de las partículas que describen el comportamiento microscópico del sistema. Mostramos también cómo incluir restricciones que permiten describir sistemas difusivos no-homogéneos, y establecimos una equivalencia entre estas descripciones y las soluciones de las ecuaciones de Fokker-Planck.

Obtuvimos las soluciones asociadas al problema retrodictivo en sistemas difusivos. Llamamos situaciones retrodictivas a las dinámicas que son estimadas a partir de información sobre el estado del sistema en dos instantes de tiempo distintos. El principio de máximo calibre puede ser usado para estudiar este tipo de situaciones, lo que permite falsear las hipótesis que se suponen sobre el estado de un sistema al inferir su dinámica. Mostramos que estas soluciones difieren cualitativa y cuantitativamente con las dinámicas observadas en sistemas difusivos, lo que valida de forma a posteriori las estimaciones predictivas de la descripción usual.

ABSTRACT

We studied the macroscopic, out-of-equilibrium, dynamics that are obtained using the principle of maximum caliber. We determined the hypotheses and constraints that are consistent with irreversible processes. We show that diffusive phenomena can be related to a constraint in the mean value of the square of the velocities of the particles that describe the behavior of the microscopic system. We also show how to include constraints that are consistent with the description of non-homogenous diffusive systems. We establish an equivalence between these descriptions and the solutions of the Fokker-Planck equations.

We obtained the solutions associated with the the retrodictive problem in diffusive systems. We call retrodictive situations to the dynamics that are estimated using information about the state of the system in two different instants. The principle of maximum caliber can be used to study this type of situations. With this we can falsify the hypotheses that are supposed about the state of a system when we infer its dynamic. We show that these solutions differ qualitatively and quantitatively with the dynamics observed in diffusive systems. This is an a posteriori validation of the predictive hypotheses of the usual description.

Capítulo 1

Introducción

La termodinámica es una de las disciplinas más antiguas de la física, y cumple un rol fundamental en el campo de la ingeniería y en el desarrollo de nuevas tecnologías. Se ocupa de la descripción de los sistemas macroscópicos en equilibrio, y de la relación entre estos equilibrios cuando distintas restricciones son aplicadas o removidas del sistema. Su estudio comienza de forma experimental en el siglo XVII, pero sus bases teóricas se consolidaron a fines del siglo XIX, con el surgimiento de la mecánica estadística.

La mecánica estadística es un formalismo para el tratamiento de sistemas físicos cuya descripción microscópica involucra una gran cantidad de variables. En estas situaciones las variables microscópicas manifiestan comportamientos colectivos, haciendo posible una descripción precisa del sistema a partir de una cantidad reducida de variables que no dependen de la configuración específica del sistema, sino de su comportamiento conjunto. Esto resulta ventajoso, pues permite estimar las propiedades macroscópicas de la materia a partir de la descripción de sus constituyentes microscópicos. El éxito de estas ideas ha influenciado otras áreas de la física, principalmente en la teoría de información, donde las ideas de la mecánica estadística

pueden ser aplicadas en sistemas de muchos datos, obteniendo modelos macroscópicos que pueden ser contrastados y ajustados usando la información microscópica.

Pero además de esto, la mecánica estadística justifica las descripciones microscópicas de la materia en situaciones en que la información respecto a estas variables es inaccesible experimentalmente, y más aún, permite interpretar variables intensivas que microscópicamente no tienen análogo, como lo son la temperatura y la entropía.

La entropía es una de las cantidades más enigmáticas y malentendidas de la física [1, 2]. La mecánica estadística en conjunto con la teoría cinética de los gases, ofrece una interpretación probabilística de esta cantidad que permite estudiar su comportamiento. El rol de la entropía es protagónico en la termodinámica, donde su comportamiento en función del tiempo determina el sentido de los procesos espontáneos en un sistema aislado. Este comportamiento, que distingue entre las direccionalidades temporales *presente-futuro* y *presente-pasado*, es aún objeto de investigación [3–5], pues las teorías que describen el comportamiento de las variables microscópicas de los sistemas suelen ser *reversibles*¹. Esto ha sido señalado como una incompatibilidad en la formulación de las teorías fuera del equilibrio [6, 7]. Esta incompatibilidad ha sido fuertemente estudiada, siendo aún un tema controversial.

La entropía también toma un rol fundamental en la mecánica estadística a través del principio de máxima entropía. Este principio variacional pone a la entropía en un lugar análogo a la acción clásica, estableciendo que el estado macroscópico de un sistema en equilibrio es el que maximiza la entropía, permitiéndose la inclusión de

¹Diremos que una teoría es reversible cuando al invertir el sentido del tiempo ($t \rightarrow -t$) para una solución de la teoría, la función obtenida es solución de la misma teoría (posiblemente bajo una transformación de parámetros, como inversión en la carga, u otras cantidades).

restricciones en la dinámica para describir la interacción del sistema con su entorno. Este principio variacional fue generalizado por E. T. Jaynes [8] para permitir la descripción de sistemas macroscópicos fuera del equilibrio. Esta generalización, conocida como *principio de máximo calibre* [9–11] se propone como candidato para una teoría unificadora de la mecánica estadística fuera del equilibrio. Esto resulta prometedor, principalmente en el área de los fundamentos de la física, ofreciendo un camino para intentar resolver las controversias que aquejan las distintas formulaciones que son aceptadas en la actualidad, como la incompatibilidad entre la irreversibilidad macroscópica y la reversibilidad de las teorías microscópicas.

1.1. Motivación de la investigación

El principio de máximo calibre ha sido utilizado para estudiar distintos sistemas [12–14]. También se ha demostrado que las soluciones obtenidas a partir de este formalismo son consistentes con distintas relaciones conocidas para sistemas fuera del equilibrio [9–11, 15–17]. Recientemente, en el trabajo de D. González [18] se ha discutido cómo obtener distribuciones de probabilidad dependientes del tiempo a partir de las distribuciones dependientes de trayectorias que se obtienen maximizando el calibre. Además, en el mismo trabajo, se mostró que las soluciones obtenidas al restringir la expectación un término cinético² se obtienen distribuciones tiempo-dependientes que obedecen una dinámica difusiva.

Las investigaciones mencionadas previamente se basan fuertemente en la inferen-

²Proporcional al cuadrado de la velocidad.

cia estadística ³. El proceso de maximización del calibre involucra la actualización de la información disponible de manera que esta incluya la evidencia de la que se dispone. Esta evidencia en general se incluye en la forma de expectativas de funcionales y la información previa se supone uniforme. En este tratamiento, las condiciones iniciales de la distribución tiempo-dependiente ocupan un lugar ajeno a la descripción de trayectorias, ya que son incluidas de forma posterior a la maximización del calibre.

En el contexto de la irreversibilidad, las condiciones iniciales juegan un rol fundamental, ya que fuera del equilibrio la descripción de la dinámica macroscópica requiere de una descripción más detallada para la caracterización del estado de un sistema. Así, las teorías más dominantes en el estudio de sistemas fuera del equilibrio, como lo son la teoría cinética de los gases y la teoría de procesos estocásticos, se ocupan de estimar la evolución temporal de los sistemas macroscópicos a partir de una condición inicial.

La formulación de estas teorías puede ser modificada fácilmente para entregar una descripción de la dinámica en función de una condición final en vez de una condición inicial, pero no es así de directo realizar modificaciones para incluir condiciones inicial y final a la vez. Esto se debe a que la evolución del sistema es usualmente descrita a través de una ecuación diferencial que queda sobredeterminada al imponer condiciones de frontera adicionales. Esto muestra un paradigma determinista, en que la descripción del sistema es tal que la información necesaria para estimar el comportamiento de un sistema está contenida en un mismo instante.

³Proceso de sacar conclusiones respecto a un parámetro que se quiere medir o estimar [19].

Pero en el contexto de la mecánica estadística, una pregunta sobredeterminada por las condiciones de frontera puede ser entendida como una correlación entre variables aleatorias; si bien no es posible encontrar una solución general con condición inicial y final arbitraria, es posible determinar los casos en que ambas condiciones son compatibles, y describir este comportamiento a través de una distribución de probabilidad. Así, el principio de máximo calibre ofrece una alternativa para determinar la dinámica de sistemas que son descritos por condiciones de frontera asociadas a más de un instante. Esto puede ser útil por sus aplicaciones en el área de la teoría de la información, pero también permite falsear la hipótesis implícita que establece que la información necesaria para describir un sistema está contenida en un instante.

1.2. Objetivos de la Investigación

Este trabajo tiene por objetivo caracterizar los fenómenos irreversibles en el contexto del principio de máximo calibre. Esto significa determinar bajo qué condiciones la maximización del calibre da lugar a dinámicas irreversibles, considerando las distintas restricciones que dan lugar a la dinámica, como también las posibles condiciones de frontera que dan cuenta de la información que se tiene sobre el sistema.

Para esto, se ampliará el marco teórico para incluir las condiciones de frontera directamente en la maximización del calibre, haciendo explícito nuestro conocimiento sobre el sistema en la descripción de la dinámica. Esto permitirá generalizar las condiciones de frontera para permitir el estudio de sistemas cuya dinámica dependa no sólo de una condición inicial, sino que también de una condición final.

Resolveremos explícitamente la dinámica del fenómeno de difusión browniana estándar [20] a partir del principio de máximo calibre. Esto lo haremos asumiendo una dinámica que dependa sólo de condiciones iniciales del estado macroscópico del sistema, y también asumiendo una dinámica que dependa a la vez de las condiciones inicial y final del sistema. Compararemos estas dos soluciones y veremos que sólo las estimaciones realizadas a partir del modelo dependiente de condiciones iniciales son consistentes con la evolución temporal de los sistemas físicos. Estudiaremos en detalle los casos en que estas teorías dan cuenta de dinámicas similares, mostrando que la solución que no tiene sentido físico falla al estimar la temperatura o la dinámica tiempo-dependiente de las cantidades macroscópicas.

Por otro lado, estudiaremos qué restricciones dan lugar a dinámicas difusivas para sistemas no-homogéneos. Para esto, restringiremos directamente la distribución de probabilidades tiempo-dependiente, mostrando que este procedimiento es equivalente a fijar un potencial. Mostraremos que al restringir la distribución de probabilidades y la densidad de corriente de dicha distribución se obtiene una descripción microscópica análoga a la de una partícula en un campo electromagnético. Esta descripción presenta una libertad de *gauge* que puede ser aprovechada para relacionar la descripción obtenida desde el principio de máximo calibre con las dinámicas descritas por las ecuaciones de Fokker-Planck. Mostraremos explícitamente cómo utilizar esta libertad de *gauge* a partir de una serie de ejemplos.

1.3. Definiciones y exclusiones

En el desarrollo se centrará en la irreversibilidad de los sistemas macroscópicos y en las hipótesis que suponemos al estudiar estos sistemas. Es por esto que resulta importante aclarar de forma preliminar algunos de los conceptos que serán centrales en nuestra investigación.

1.3.1. Estimación, predicción y retrodicción

En este trabajo distinguiremos el uso de las palabras *estimación* y *predicción*. Usaremos la palabra *estimación* para referirnos a la acción de asignar un comportamiento o un valor a una propiedad de un sistema a través de un proceso argumentativo. Esto en contraste con la palabra *medición*, que hace referencia a la acción de asignar valores o comportamientos a través de un procedimiento experimental.

En la física, y también en muchas otras ciencias, se suele decir que un modelo *predice* los resultados de un experimento. Nosotros reservaremos el uso de la palabra *predicción* para referirnos a la acción de estimar el estado futuro de un sistema con información sobre su pasado. La mayoría de las teorías que permiten hacer predicciones, permiten también estimar estados previos a partir de información sobre su futuro. No obstante, diremos que un problema en particular es *predictivo* cuando la información que se tiene sobre el estado del sistema hace referencia a un único instante de tiempo. Esto incluye los casos en que la información que se tiene es sobre el futuro del sistema, por lo que hablaremos también de predecir el pasado cuando las estimaciones consideran la misma dinámica.

Así, por ejemplo, la mecánica clásica puede ser utilizada para resolver problemas predictivos, pues permite describir el comportamiento de los sistemas cuando se conocen las posiciones y momentos lineales del sistema en un instante dado. Esta teoría permite también describir el comportamiento de los sistemas cuando se conocen las posiciones finales e iniciales de las partículas, pero los sistemas quedan sobre determinados si imponemos condiciones inicial y final tanto en las posiciones como en las velocidades. Esto hace que existan preguntas que no pueden ser tratadas usando este formalismo.

Diremos que un problema no es predictivo cuando su solución involucra realizar una estimación con información asociada a más de un instante temporal. En el contexto del ejemplo anterior, vemos que la mecánica clásica permite solucionar algunos problemas no predictivos, pero en general no admite soluciones con condiciones de frontera arbitrarias en la posición y las velocidades. Este problema puede ser abordado a partir de un tratamiento estadístico de la mecánica clásica, en que se le asigna una distribución de probabilidades a las distintas condiciones de frontera del sistema.

En el contexto de los problemas no predictivos, nos enfocaremos en el caso particular de la *retrodicción*. Este tipo de tratamiento fue introducido por S. Watanaabe [21] y ha sido estudiado en el contexto de la estadística [22, 23] y en la mecánica cuántica [24–26]. A diferencia de la predicción, que permite establecer propiedades del futuro con información del pasado, llamaremos *retrodicción* al acto de estimar el estado previo de un sistema con información sobre su futuro. Para esto no basta con suponer un estado final conocido para realizar la estimación, sino que también es necesario plantear una hipótesis para un posible estado inicial. Esta hipótesis se

valida *a posteriori*⁴, y es necesario considerarla, pues establece explícitamente que el sistema se encontraba en un estado definido de forma previa a la medición.

De esta manera, las soluciones de los problemas retrodictivos no entran conflicto con las soluciones de la dinámica de las soluciones predictivas, sino que responden a otro tipo de preguntas. Los problemas no predictivos mencionado en el ejemplo de la mecánica clásica corresponden a problemas retrodictivos y pueden ser abordados mediante un tratamiento estadístico incluso cuando la teoría mecánica queda sobre determinada por la información.

1.3.2. Reversibilidad, Irreversibilidad

La *reversibilidad* es una característica de los procesos⁵ que pueden ser invertidos temporalmente sin producir efectos netos en ninguno de los sistemas involucrados en la dinámica [28]. Esta descripción cualitativa se sobre entiende en el contexto de la termodinámica, en que las variables macroscópicas extensivas caracterizan el estado de los sistemas, y por lo tanto cualquier efecto neto produciría un cambio en estas variables (en específico, un aumento en la entropía). En el caso de la mecánica estadística, el efecto neto se asocia a cantidades promedio, y por lo tanto podrían existir diferencias en la descripción microscópica que no se manifiesten en el comportamiento de las variables macroscópicas.

Usaremos dos criterios de reversibilidad. Primero, el criterio macroscópico, en que

⁴Locución latina; literalmente 'de lo posterior'. Primera acepción: Después de examinar el asunto de que se trata [27].

⁵Cambios en un sistema desde un estado inicial hasta un estado final

diremos que un proceso es reversible si al invertir el tiempo (es decir, al considerar el proceso que va desde el estado final hasta el estado inicial a través de la misma trayectoria) se obtiene un proceso que también corresponde a una posible realización del sistema, es decir, es solución del mismo modelo. Por otro lado, en el contexto de una descripción estadística de trayectorias, usaremos un criterio microscópico de reversibilidad, donde diremos que un proceso o situación es reversible cuando la distribución de probabilidades no cambia al invertir los microestados, que serán tratados como funciones del tiempo. Diremos que una situación es irreversible macroscópica o microscópicamente, respectivamente, para referirnos a cada uno de estos criterios, o bien indicaremos claramente a cual criterio nos referimos.

Diremos también que un sistema o un modelo es *reversible* cuando todas las posibles realizaciones del sistema, o soluciones del modelo, son reversibles. Por el contrario, diremos que un proceso o sistema es *irreversible* cuando dicho proceso o sistema no corresponde a un proceso reversible.

Los procesos irreversibles son objeto de gran interés en la física y se asocian comúnmente con fenómenos macroscópicos disipativos [20]. En este trabajo discutiremos las restricciones e hipótesis asociadas a la obtención de procesos irreversibles desde el principio de máximo calibre. Los dos criterios que definimos para caracterizar la irreversibilidad de los fenómenos pueden ser aplicados tanto en problemas predictivos como en problemas retrodictivos, por lo que discutiremos bajo esta perspectiva las diferencias entre estas dos situaciones.

1.3.3. Certeza

Usaremos la palabra *certeza* para indicar el grado de conocimiento que se tiene sobre el valor o comportamiento de alguna propiedad. Si bien el estudio de los sistemas físicos siempre involucra incertezas asociadas a los instrumentos de medición, las teorías buscan estimar las propiedades de los sistemas de manera unívoca. Los formalismos estadísticos, por su parte, son útiles para describir sistemas con información incompleta, y por lo tanto permiten describir situaciones en las que existe incerteza en la información sobre las variables microscópicas.

Veremos que en el contexto de la mecánica estadística existen cantidades que permiten cuantificar el concepto de certeza. Por ejemplo, para sistemas caracterizados por distribuciones gaussianas, el ancho cuadrático medio resulta ser un buen indicador para describir la incerteza que se tiene en la información: mientras mayor es el ancho de la distribución, mayor es la incerteza que se tiene en el valor de expectación de la variable aleatoria. Veremos más adelante que la entropía también constituye un buen indicador para caracterizar la certeza en una distribución de probabilidad.

Durante el estudio estadístico de los sistemas macroscópicos, nos enfrentaremos a situaciones en que la información que se tiene sobre el sistema es completa, es decir, el valor o el comportamiento de las variables microscópicas que caracterizan el estado del sistema es conocido unívocamente. Diremos que ésta es una situación de *certeza absoluta*. Más aún, nos encontraremos con casos en los que existe incerteza en las variables microscópicas del sistema, pero se conoce con seguridad el valor o comportamiento de alguna propiedad del sistema; diremos que ésta es una situación de certeza absoluta en dicha propiedad.

En el apéndice A discutiremos cómo abordar sistemas que describen una situación de certeza absoluta en la evolución de las variables microscópicas a través de un formalismo de trayectorias. Este tipo de situaciones no será discutida en el cuerpo central de la tesis, debido a su difícil tratamiento en el contexto del principio de máximo calibre. Las dinámicas obtenidas a partir de la restricción de expectativas manifiestan incertezas inherentes a la naturaleza macroscópica asociada a una expectativa. Para obtener dinámicas que describan situaciones de certeza absoluta es necesario incorporar restricciones más detalladas de las variables microscópicas. El estudio de este tipo de sistemas es de gran importancia, pues es aquí donde surgen las controversias respecto a la irreversibilidad de las descripciones. A pesar de esto, decidimos excluir las situaciones de certeza absoluta en la dinámica microscópica para caracterizar de forma correcta las dinámicas irreversibles que ya han sido encontradas en trabajos previos, y que pueden obtenerse restringiendo expectativas de cantidades microscópica. Esto debido a que su estudio involucra herramientas matemáticas que se encuentran disponibles en la literatura [29] y son suficientes para describir una gran cantidad de dinámicas.

1.4. Organización del trabajo

En los próximos capítulos expondremos una revisión bibliográfica de las teorías y herramientas matemáticas relevantes para el desarrollo de esta tesis. Definiremos también el marco teórico que se utilizará en este trabajo. Esto para luego exponer los resultados de nuestra investigación a partir del capítulo 4. A continuación describimos brevemente el contenido de los próximos capítulos.

En el capítulo 2 revisaremos el formalismo de la mecánica estadística. Discutiremos las distintas herramientas y corrientes de pensamiento que permiten describir sistemas en equilibrio y fuera del equilibrio. Discutiremos las distintas definiciones de entropía y enunciaremos el principio de máxima entropía y sus aplicaciones en la mecánica estadística en equilibrio. Fuera del equilibrio, discutiremos las principales hipótesis que permiten la descripción de estos sistemas, y discutiremos en profundidad las distintas formas de caracterizar el fenómeno de difusión browniana estándar, que será uno de los objetos de estudio de esta tesis.

El tema principal del capítulo 3 es el principio de máximo calibre y el formalismo de trayectorias. Definiremos el marco teórico que será utilizado en este trabajo, con un énfasis particular en la incorporación de las condiciones iniciales en la dinámica. Enunciaremos el principio de máximo calibre y presentaremos sus soluciones cuando la cantidad restringida corresponde a la expectación de una cantidad dependiente del tiempo. Discutiremos la aplicación del principio de máximo calibre en la solución de problemas predictivos y problemas retrodictivos.

En el capítulo 4 resolveremos los problemas predictivo y retrodictivo asociados al fenómeno de difusión browniana estándar, para sistemas difusivos homogéneos. Determinaremos las soluciones del sistema a través del cálculo de las probabilidades de transición. Discutiremos la reversibilidad de los procesos hallados y contrastaremos las soluciones de estos problemas.

En el capítulo 5 estudiaremos la dinámica de los sistemas difusivos no-homogéneos.

Mostraremos cuales son las cantidades restringidas que dan origen a esta dinámica. Mostraremos que las inhomogeneidades pueden ser descritas a través de un potencial que de cuenta de las interacciones entre un sistema y su medio, y discutiremos cómo relacionar las soluciones obtenidas con las soluciones de una ecuación de Fokker-Planck [30]. Mostraremos explícitamente este procedimiento a través de una serie de ejemplos.

Finalmente, en el capítulo 6 expondremos nuestras conclusiones. Resumiremos brevemente nuestros resultados. Discutiremos posibles aplicaciones para las soluciones obtenidas. Y analizaremos el impacto de nuestros resultados en relación con el desarrollo del principio de máximo calibre.

Capítulo 2

Mecánica Estadística en Equilibrio y fuera del Equilibrio

La mayoría de los sistemas físicos presentes en nuestra vida cotidiana corresponden a sistemas macroscópicos. Esto se debe a que las moléculas y los átomos que constituyen la materia que nos compone y que nos rodea son mucho más pequeños que nosotros y los objetos con los que interactuamos. La definición precisa de sistema macroscópico varía según el autor, habiendo quiénes establecen condiciones (número de partículas, tamaño del sistema, etc) o propiedades (ser visible a simple vista, o a través de microscopios ópticos) que un sistema debe cumplir para ser macroscópico.

En el contexto de este trabajo diremos que un sistema es macroscópico cuando el comportamiento de sus componentes microscópicas puede ser resumido a través de propiedades extensivas y cantidades intensivas promedio. Esta condición podría ser considerada demasiado amplia o vaga, pero evita la ambigüedad de establecer una condición cuantitativa sobre alguna propiedad determinada. Además, esta condición cualitativa garantiza la presencia de propiedades macroscópicas emergentes. Decimos que un sistema es macroscópico cuando puede ser descrito como tal.

Muchas de las propiedades macroscópicas de los sistemas, como por ejemplo su energía, son heredadas directamente de sus propiedades microscópicas. Estas cantidades corresponden a valores de expectación o promedios de las propiedades microscópicas. Las cantidades intensivas se relacionan con estos valores de expectación a partir de ecuaciones de estado. La mecánica estadística se encarga de entregar el formalismo necesario para relacionar las ecuaciones de estado con la teoría microscópica subyacente y de proponer teorías que expliquen el comportamiento de distintas situaciones macroscópicas.

El uso de herramientas estadísticas en el estudio de estos sistemas se justifica en nuestra dificultad para resolver las ecuaciones diferenciales que describen la dinámica microscópica y en la imposibilidad de determinar experimentalmente las condiciones necesarias para resolverlas; se argumenta en la ergodicidad de las interacciones no lineales presentes en los sistemas dinámicos y en la evidencia experimental del éxito de ideas como la teoría de ensambles y el principio de equipartición de la energía; se respalda en más de cien años de concordancia entre las estimaciones predichas por distintas teorías, tanto en equilibrio como fuera de este; pero aún existen múltiples interpretaciones de la naturaleza probabilística de la dinámica macroscópica de los sistemas. En palabras coloquiales, parece evidente *por qué* las teorías funcionan, pero no exactamente *cómo*.

En este capítulo discutiremos las herramientas más características del formalismo de la mecánica estadística y algunas de las teorías dominantes dentro de esta disciplina. Comenzaremos definiendo el formalismo matemático, y su uso en el estudio de sistemas macroscópicos en equilibrio. Luego discutiremos la extensión de estos

conceptos para sistemas fuera del equilibrio. Resolveremos en extenso el problema de difusión en una dimensión. Mostraremos las distintas descripciones microscópicas de este fenómeno y discutiremos las distintas interpretaciones de este fenómeno.

2.1. Mecánica Estadística

El objetivo de la mecánica estadística, según la Enciclopedia Británica, es *predecir y explicar las propiedades medibles de un sistema macroscópico a partir de las propiedades y el comportamiento de los constituyentes microscópicos de dicho sistema* [31]. Su principal aplicación se encuentra en el estudio de las propiedades termodinámicas de la materia. Estas propiedades son un comportamiento emergente que puede ser entendido a partir de las propiedades mecánicas de las partículas microscópicas que constituyen el material: átomos y moléculas. Las ideas desarrolladas en el estudio de los sistemas mecánicos pueden ser extendidas para otro tipo de sistemas macroscópicos, como lo son por ejemplo los sistemas magnéticos. No obstante estas ideas pueden ser aplicadas al estudio de sistemas ajenos a la física, como lo son los sistemas biológicos, sociales o económicos. Todos estos sistemas presentan comportamientos colectivos que pueden ser entendidos a partir de la dinámica de sus variables microscópicas y pueden, por lo tanto, ser considerados sistemas macroscópicos. El formalismo que ofrece la mecánica estadística permite estimar el comportamiento de las propiedades macroscópicas a partir de una descripción microscópica conocida. Esto resulta no sólo útil, permitiendo diseñar sistemas con propiedades específicas, sino que también ofrece una descripción microscópica para fenómenos que sólo entendemos en escalas macroscópicas, lo que aporta a nuestro entendimiento sobre la realidad que habitamos y valida nuestras hipótesis sobre el comportamiento

microscópico de la materia.

Considerando las delimitaciones mencionadas previamente, para establecer las propiedades de un sistema macroscópico es necesario proponer una descripción para sus componentes microscópicas. Supongamos, de forma general, que el estado microscópico del sistema es caracterizado por un *microestado* $x \in X$, donde X denota el espacio de posibles realizaciones que la variable x puede tomar. En el caso de los sistemas mecánicos, X corresponde al espacio de fases, por lo que el microestado $x = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ corresponde a las coordenadas y momentos de cada partícula del sistema. Algunas descripciones podrían incluir grados de libertad orientacionales, como momentos dipolares o el spin de cada partícula, o cualquier otro grado de libertad que resulte necesario para describir las propiedades microscópicas del sistema. Teniendo esto en cuenta, seguiremos denotando la variable aleatoria del sistema con la letra x , asumiendo que tanto su estructura como la del espacio completo X pueden ser arbitrarias. Supondremos que el microestado x corresponde a una variable continua para explicitar las definiciones del formalismo, no obstante es posible también incluir variables discretas, y estas corresponden a un caso particular del formalismo continuo si se admiten distribuciones temperadas.

Una descripción estadística de un sistema macroscópico involucra un estado microscópico cuyo valor no es conocido de forma precisa. Esto quiere decir que el microestado x corresponde a una variable aleatoria. Esta descripción corresponde a una descripción formal del comportamiento del sistema, y no implica que el sistema no se encuentre en un estado determinado, como se supone en algunas de las interpretaciones de la mecánica cuántica. La hipótesis ergódica establece que los sistemas

físicos recorren completamente el espacio de posibles microestados, garantizando que una descripción estadística sea equivalente a las descripciones microscópicas exactas cuando estas se promedian en tiempos suficientemente largos. Esto comunmente ocurre en escalas de tiempo mucho más cortas que las que acostumbramos en nuestra vida cotidiana, y cuando es así, la descripción estadística coincide con el comportamiento macroscópico de los sistemas.

Para caracterizar el estado macroscópico de un sistema se define una distribución de probabilidades $\rho(x)$ que asigna un número real no negativo a cada microestado posible. De esta forma se establece cuál es la contribución de cada microestado en la dinámica colectiva del sistema, y es posible determinar el valor de expectación de cualquier propiedad microscópica. La distribución de probabilidad debe estar normalizada

$$\int_X \rho(x) dx = 1, \quad (2.1)$$

para garantizar que el espacio de posibles estados constituye la totalidad de situaciones posibles en que se puede encontrar el estado microscópico del sistema. Las cantidades microscópicas A pueden ser escritas como funciones de las variables microscópicas $A(x)$, y sus valores de expectación $\langle A(x) \rangle$ son interpretados como cantidades macroscópicas que pueden ser calculadas mediante la distribución de probabilidades ρ según la relación

$$\langle A(x) \rangle = \int_X \rho(x) A(x) dx. \quad (2.2)$$

En situaciones en que el sistema es descrito por más de una variable, como por ejemplo para el caso de una distribución de probabilidad de dos variables $\rho(x, y)$, es posible obtener distribuciones ρ_x, ρ_y , llamadas marginales, que caracterizan el

comportamiento de una sólo de estas variables (x e y , respectivamente) a partir de estudiar el comportamiento promedio de la otra variable. Este procedimiento es conocido como marginalización y puede ser descrito usando la distribución Delta de Dirac a través de las relaciones

$$\rho_x(x') = \int \rho(x', y) dy = \langle \delta(x - x') \rangle , \quad (2.3)$$

$$\rho_y(y') = \int \rho(x, y') dx = \langle \delta(y - y') \rangle . \quad (2.4)$$

Además de las distribuciones marginales, resultará útil definir la distribución condicional $\rho(x|y)$, que describe la probabilidad de medir valores de x cuando se conoce con certeza el valor de y . En esta notación, la barra vertical $|$ separa variables aleatorias (a la izquierda de la barra) de cantidades conocidas (a la derecha de la barra). Se define análogamente la distribución de probabilidades condicional $\rho(y|x)$ asociada a la medición y cuando el valor de x es conocido. Estas distribuciones pueden ser relacionadas a través de

$$\rho(x, y) = \rho_x(x)\rho(y|x) = \rho_y(y)\rho(x|y) . \quad (2.5)$$

El formalismo estadístico indica cómo relacionar las cantidades macroscópicas con los microestados del sistema. Es necesario incluir explícitamente una descripción para la caracterización de los microestados, y también es necesario incluir expresiones explícitas para el cálculo de los observables macroscópicos. Estas especificaciones establecen un vínculo entre las propiedades microscópicas y macroscópicas, no obstante no bastan para especificar la distribución de probabilidad ρ .

La distribución de probabilidad debe ser obtenida a partir de consideraciones más específicas sobre la naturaleza del sistema. El tratamiento de ensambles desarrollado

por Gibbs ofrece una teoría a través de la cual es posible explicar la descripción macroscópica de los sistemas a partir de consideraciones microscópicas. Estas situaciones corresponden a sistemas que se encuentran en equilibrio y la teoría permite expresar una distribución de probabilidades consistente con las ecuaciones de estado presentes en la naturaleza. Las distribuciones de probabilidad que caracterizan las distintas situaciones posibles en que un sistema puede encontrarse en equilibrio pueden ser obtenidas a partir de la marginalización de una situación conocida, o también a través del principio de máxima entropía, que condensa las ideas de la estadística bayesiana en un principio variacional que puede ser usado metódicamente para caracterizar los sistemas a partir de restricciones.

En general (fuera del equilibrio), la distribución de probabilidades depende del tiempo, y su comportamiento depende a su vez de la dinámica microscópica y de consideraciones específicas sobre el sistema estudiado, como lo son las condiciones iniciales. Existen distintas teorías que permiten estudiar situaciones que se corresponden con distintos regímenes fuera del equilibrio. Estas teorías permiten estudiar cómo evoluciona la distribución de probabilidades a partir de una condición inicial, como lo hacen, por ejemplo, la teoría cinética de los gases y el formalismo de procesos estocásticos. El formalismo común entre estas teorías es el de las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, no obstante las consideraciones microscópicas explícitas difieren tanto en forma como en tratamiento entre una situación y otra.

2.2. Mecánica Estadística en Equilibrio

Los sistemas que se encuentran en equilibrio con su entorno son descritos por una distribución de probabilidad estacionaria en donde las propiedades macroscópicas intensivas del sistema toman los mismos valores que las propiedades de su entorno. Existen distintas situaciones de equilibrio, dependiendo de cómo es la interacción del sistema con su entorno. La mecánica estadística permite relacionar estas distintas situaciones usando distribuciones de probabilidad para caracterizar el estado macroscópico del sistema. El formalismo relaciona distintas situaciones macroscópicas asociadas a distintos tipos de equilibrios entre sí, y también con la descripción microscópica del sistema a través del concepto de *ensambles* [32,33].

Los distintos ensambles conocidos en el ámbito de la mecánica estadística en equilibrio asocian restricciones macroscópicas (cantidades macroscópicas que se mantienen fijas, como temperatura, presión, volumen, cantidad de partículas, energía total o promedio) con una distribución de probabilidades que depende de los microestados del sistema. Dentro de ellas podemos encontrar el ensamble microcanónico, en que la dinámica microscópica se realiza manteniendo el volumen, la energía y la cantidad de partículas constantes; el ensamble canónico, asociado a sistemas en contacto con un baño térmico, en que el volumen, la temperatura y la cantidad de partículas se mantienen constantes; el ensamble gran canónico, en que se permite la fluctuación del número de partículas en el sistema, manteniéndose constantes el volumen, la temperatura y el potencial químico; entre otros. Cada uno de estos ensambles es caracterizado por una distribución de probabilidad que permite relacionar la dinámica microscópica de los sistemas con sus propiedades macroscópicas a través

de expectativas. Estas ideas pueden ser aplicadas a una gran variedad de sistemas, permitiendo explicar las propiedades macroscópicas de la materia en equilibrio.

A partir de los ensambles conocidos es posible obtener las distribuciones de probabilidad asociadas a otras situaciones de equilibrio a través de la inferencia estadística, pero resulta imposible deducir la distribución de probabilidad sólo en función de las restricciones macroscópicas asociadas al equilibrio. La hipótesis necesaria para poder determinar la distribución de probabilidad que caracteriza un régimen particular de equilibrio es conocida como hipótesis de igual probabilidad *a priori* [34]. Esta hipótesis establece que, durante un período prolongado de tiempo, la probabilidad de que los microestados de un sistema tomen un determinado valor es igual para todos los microestados indistinguibles [34]. En el contexto de la mecánica estadística, esto significa que todos los estados con igual energía tienen la misma probabilidad. Esta condición permite obtener la distribución de probabilidad asociada al ensamble microcanónico, y a partir de ella inferir las distribuciones asociadas a otros ensambles.

Esta es la forma usual en que los distintos ensambles son presentados en los libros de texto, e ilustra el procedimiento histórico en que se desarrolló la mecánica estadística. En esta tesis nos enfocaremos en otras formas de obtener distribuciones de probabilidad que también se basan en la hipótesis de igual probabilidad *a priori*. Con ánimo de presentar y discutir las diferencias entre estos procedimientos, exponemos brevemente el tratamiento usual para la deducción de las distribuciones de los distintos ensambles.

Consideremos un sistema aislado cuyo estado microscópico puede ser representado por una variable x que pertenece a un espacio X de posibles estados. El Hamiltoniano del sistema está dado por $H(x) = E$ y su valor se mantiene constante durante la dinámica para sistemas aislados. La hipótesis de igual probabilidad *a priori* establece

que todos los estados microscópicos compatibles con dicha energía tienen la misma probabilidad, por lo que la distribución de probabilidades puede escribirse como

$$\rho(x|E) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(H(x) - E). \quad (2.6)$$

En esta notación, la barra vertical en el argumento de la distribución de probabilidad separa variables aleatorias (a la izquierda de la barra) de cantidades conocidas. En la ecuación (2.6) $\Omega(E)$ es un número real y positivo que representa la cantidad de microestados con energía E . La función δ denota la distribución delta de Dirac, que permite caracterizar estados de certeza absoluta para sistemas de variable aleatoria continua.

En la ecuación (2.6), la cantidad que se mantiene fija es la energía, expresada a través del Hamiltoniano del sistema microscópico. Esta distribución de probabilidad es la distribución asociada al ensamble microcanónico¹.

Es posible usar la ecuación (2.6) para obtener la distribución de probabilidad del ensamble canónico [32]. El procedimiento usual involucra extender el sistema para incluir en él también su entorno. De esta manera, el sistema conjunto es estudiado como un sistema aislado que es descrito por el ensamble microcanónico, mientras que el sistema original está contenido en este sistema conjunto. Las variables microscópicas que caracterizan el estado del entorno pueden ser integradas para obtener la distribución marginal asociada a la porción del sistema de interés. Esta distribución

¹El ensamble microcanónico considera también otras cantidades paramétricas asociadas a restricciones (el volumen del sistema y el número de partículas). Estos parámetros aparecen al escoger una representación explícita para los microestados x del sistema y al espacio X de posibles valores que estos microestados pueden tomar. Para simplificar la notación trataremos el ensamble microcanónico explicitando sólo la restricción en la energía.

marginal corresponde a

$$\rho(x) = \frac{1}{Z(\beta)} \exp(-\beta H(x)), \quad (2.7)$$

donde la función $Z(\beta)$ es referida como la función partición del sistema, corresponde a la constante de normalización de la distribución, y permite relacionar el parámetro β con la energía promedio del sistema a partir de la relación

$$\langle H(x) \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta). \quad (2.8)$$

La distribución definida por la ecuación (2.7) corresponde a la distribución del ensemble canónico. El parámetro $\beta = 1/k_B T$ se relaciona con la temperatura T del sistema, donde $k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ es la constante de Boltzmann. La situación de equilibrio descrita por este ensemble se asocia a la representación de un sistema en que su temperatura se mantiene constante, y es igual a la de su entorno. Esta restricción se encarga de fijar la energía promedio del sistema de tal manera que ésta tome un valor que sea consistente con las relaciones termodinámicas del sistema macroscópico.

En el procedimiento descrito anteriormente, se mostró que es posible obtener la distribución que caracteriza al ensemble canónico a partir de la distribución que caracteriza el ensemble microcanónico. Para esto se tomó una cantidad que era conocida con precisión absoluta, y se relajó esta restricción para estudiar sistemas en que la energía se mantiene fija sólo en promedio. Este procedimiento puede repetirse con otros parámetros macroscópicos que aparecen en las distribuciones de probabilidad, como lo son por ejemplo el número total de partículas y el volumen del sistema. Esto permite obtener las distribuciones de probabilidad del resto de los ensambles de la

termodinámica.

Existen procedimientos alternativos para la obtención de una distribución de probabilidades a partir de información conocida. Entre ellos, el método de Darwin-Fowler y el principio de máxima entropía [10, 35], que será enunciado y expuesto en la sección 2.2.2. Para ello debemos definir primero la entropía.

2.2.1. Entropía

En física existen distintos conceptos que se conocen como entropía [1, 2]. La primera acepción de este término se relaciona con la termodinámica de los sistemas macroscópicos, donde es posible observar lo que llamaremos *entropía de Clausius* o *entropía física*, que corresponde a una función de estado de las variables macroscópicas. Esta cantidad juega un rol de suma importancia en los sistemas macroscópicos, pues la segunda ley de la termodinámica establece que esta cantidad es siempre creciente en sistemas aislados, lo que significa una asimetría temporal en la evolución de los sistemas.

Dentro del contexto de la mecánica estadística, la entropía corresponde a una medida de la incerteza presente en un sistema. Para el caso del ensamble microcanónico, esta cantidad se define como $S_{\text{boltz}} = k_B \ln \Omega(E)$, donde $\Omega(E)$ es la constante de normalización que aparece en la ecuación (2.6) y representa la cantidad de microestados que satisfacen $H(x) = E$. La entropía en el contexto del ensamble microcanónico será llamada *entropía de Boltzmann*, y al ser proporcional al tamaño del sistema, da cuenta del nivel de orden en este, siendo su valor menor para sistemas con una

cantidad reducida de configuraciones microscópicas.

La entropía de Boltzmann es un caso particular de la *entropía de información*. Usaremos este nombre para referirnos a los funcionales de la distribución de probabilidades, como los propuestos por Gibbs y Shannon, que se definen de la forma

$$S_{\text{info}}[\rho] = -k_B \int_X \rho(x) \ln \rho(x) dx. \quad (2.9)$$

La integral debe ser tomada sobre el conjunto de posibles valores que la distribución puede tomar. Esto quiere decir que los microestados en los que la distribución de probabilidad se anula no deben ser considerados al calcular la entropía de información.

Este funcional es compatible con la entropía de Boltzmann cuando es calculada en el ensamble microcanónico, y en general coincide con la entropía de Clausius para los sistemas termodinámicos cuando se aplica a cualquiera de los ensambles discutidos previamente.

En este trabajo usaremos una generalización de este funcional que llamaremos *entropía de Jaynes*, y definiremos como

$$S_{\text{Jaynes}}[\rho] = -k_B \int \rho(x) \ln \frac{\rho(x)}{p(x)} dx. \quad (2.10)$$

Esta cantidad corresponde a una entropía relativa, donde $p(x)$ es conocida como *distribución a priori*², y representa un estado de conocimiento que se supone de

²“Locución latina que significa literalmente *a partir de lo que precede*. En el ámbito de la filosofía, se usa, como locución adjetiva o adverbial, para referirse al conocimiento deductivo, esto es, al que se adquiere independientemente de la experiencia, yendo de las causas a los efectos y de lo universal a lo particular” (extraído textualmente desde [36])

forma previa a la experiencia. Esto quiere decir que la información contenida en la distribución a priori da cuenta de las hipótesis que se suponen al realizar el análisis estadístico. La entropía de Jaynes coincide con el negativo de la divergencia de Kullback-Leibler, una medida asimétrica de la similitud o diferencia entre dos distribuciones de probabilidad [37]. Esto nos permitirá incluir las hipótesis de manera explícita en la formulación de los sistemas estudiados. De aquí en adelante nos referiremos a la entropía de Jaynes S_{Jaynes} como *la entropía*, denotada por una letra S , sin subíndices. Tomaremos también la convención $k_B = 1$.

La entropía es una cantidad fundamental en la mecánica estadística en equilibrio. No sólo da cuenta del grado de certeza en la información representada por distintos modelos estadísticos, sino también permite relacionar las propiedades macroscópicas y los parámetros a través de relaciones de estado, tomando el rol de un potencial termodinámico. Veremos a continuación que la entropía también puede ser utilizada para obtener la distribución de probabilidades que caracteriza los ensambles termodinámicos a través de un principio variacional en que toma el rol de la acción.

2.2.2. Principio de Máxima Entropía

Consideremos un sistema cuyos microestados x pertenecen a un espacio de fases X cuyo volumen $\Omega(X) = \int_X dx$ es finito. La entropía $S[\rho]$ es un funcional de la distribución de probabilidades $\rho(x)$, por lo que su valor depende de la distribución que caracteriza el estado macroscópico del sistema. Es posible obtener la distribución $\rho_{\text{max}}(x)$ que corresponde a la distribución que maximiza la entropía. Para esto, podemos calcular la derivada funcional de $\rho(x)$ incluyendo la condición de normalización $\langle 1 \rangle = 1$ a través de un multiplicador de Lagrange λ . De esta manera, $\rho_{\text{max}}(x)$ está

dado por

$$\begin{aligned}
0 &= \left. \frac{\delta}{\delta\rho(x)} (S[\rho] - \lambda (\langle 1 \rangle - 1)) \right|_{\rho=\rho_{\max}} \\
&= \left. \frac{\delta}{\delta\rho(x)} \left(- \int_X \rho(x) \ln \frac{\rho(x)}{p(x)} dx - \lambda \left(\int_X \rho(x) dx - 1 \right) \right) \right|_{\rho=\rho_{\max}} \\
&= - \ln \frac{\rho_{\max}(x)}{p(x)} - 1 - \lambda.
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Vemos que la distribución ρ_{\max} obtenida es proporcional a la distribución a priori y corresponde a

$$\rho_{\max}(x) = p(x)e^{-\lambda-1}, \tag{2.12}$$

donde λ debe ser escogido de tal manera que garantice la condición de normalización. En el caso en que la distribución a priori se escoge normalizada, entonces $\lambda = -1$.

Luego, en ausencia de restricciones adicionales, la distribución que maximiza la entropía de un sistema, dentro de todas las posibles distribuciones normalizadas, corresponde a la distribución a priori. Esto significa que si consideramos un espacio de fases X conformado por todas las configuraciones que tienen una misma energía, la elección de la distribución a priori como una distribución uniforme es equivalente a la hipótesis de igual probabilidad a priori. La distribución de probabilidades que maximiza la entropía es entonces consistente con el ensamble microcanónico cuando las únicas consideraciones que tomamos sobre el sistema son su normalización y la uniformidad de la distribución a priori.

En general, el *principio de máxima entropía* establece que la distribución probabilidades que mejor caracteriza el comportamiento de un sistema macroscópico del que se tiene información incompleta corresponde a la distribución que maximiza

la entropía y que es compatible con las restricciones. Esto se justifica en el hecho de que la entropía relativa coincide con la divergencia de Kullback-Leibler. Así, maximizar la entropía entrega la distribución más cercana a la distribución a priori que es compatible con las restricciones [37].

Es posible incluir restricciones en la forma de expectativas de funciones de los microestados $\langle F(x) \rangle = f$ a través del uso de multiplicadores de Lagrange. Así, la distribución que maximiza la entropía está dada por

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{\delta}{\delta \rho(x)} (S[\rho] - \lambda (\langle 1 \rangle - 1) - \beta (\langle F(x) \rangle - f)) \right|_{\rho = \rho_{\max}} \\ &= -\ln \frac{\rho_{\max}(x)}{p(x)} - 1 - \lambda - \beta F(x). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Despejando esta última ecuación, podemos escribir la distribución de probabilidades como

$$\rho(x) = p(x) e^{-\lambda-1} e^{-\beta F(x)}. \quad (2.14)$$

El parámetro λ debe ser escogido de manera que la distribución esté normalizada, mientras que β corresponde al multiplicador de Lagrange asociado a la restricción del valor de expectativa de $F(x)$. Vemos que si $F(x) = H(x)$ se escoge de manera que coincida con el Hamiltoniano del sistema, y si tomamos una distribución a priori uniforme, recuperamos el ensamble canónico.

El principio de máxima entropía puede ser utilizado para deducir los ensambles termodinámicos más usados al describir sistemas en equilibrio. La distribución a priori permite incluir la hipótesis de igual probabilidad a priori en las suposiciones que rigen el comportamiento del sistema de manera explícita, no sólo en la deducción del ensamble microcanónico, sino en la derivación de cada uno de estos ensambles. El procedimiento para la obtención de las distribuciones de los distintos ensambles

no se hace a través de la descripción de un ensamble previo, sino que directamente a partir de las restricciones macroscópicas que describen la naturaleza del sistema y a partir de las hipótesis que se suponen en la descripción estadística. Veremos como resultado de esta tesis que explicitar las hipótesis a través de una distribución a priori facilitará la generalización de distintas situaciones macroscópicas.

El uso de un principio variacional permite incluir las restricciones como multiplicadores de Lagrange. La entropía, en este contexto, juega un rol análogo al que juega la acción clásica en la descripción de los sistemas mecánicos. Las descripciones obtenidas a partir de este principio variacional no sólo permiten describir situaciones termodinámicas, sino también otros sistemas macroscópicos asociados a otras áreas tanto en la física como en otras ciencias.

Fuera del equilibrio, distintas ideas han sido propuestas para generalizar el principio de máxima entropía [8, 38]. Existen críticas respecto a la fiabilidad de las predicciones obtenidas con este tipo de procedimientos [39]. Estas críticas serán discutidas más adelante, a la luz de nuestros resultados, una vez hayamos definido cómo entenderemos la generalización del principio de máxima entropía en este trabajo.

A continuación, discutiremos las distintas corrientes de la mecánica estadística fuera del equilibrio, con énfasis en la teoría de procesos estocásticos y el estudio de sistemas difusivos. Discutiremos las herramientas que han sido desarrolladas para tratar este tipo de sistemas, pues serán el eje central de la investigación de esta tesis.

2.3. Mecánica Estadística fuera del Equilibrio

El equilibrio termodinámico generalmente se asocia con la existencia de variables macroscópicas estacionarias. No obstante, esta condición no basta como una definición, pues existen situaciones en que los sistemas macroscópicos se encuentran en configuraciones estacionarias que no corresponden a equilibrios. Estos estados son conocidos como estados metaestables y corresponden a configuraciones en que el sistema no depende del tiempo, pero que al ser perturbadas tienden a una configuración diferente. Existen sistemas fuera del equilibrio en los que es posible extender las nociones de presión, temperatura y otras cantidades termodinámicas a partir de su descripción en equilibrio. No obstante, existen también sistemas donde no es posible realizar esta generalización. Por todo lo anterior, es complicado entregar una correcta definición de sistema fuera del equilibrio.

En este trabajo definiremos los sistemas fuera del equilibrio a través de la negación simple del equilibrio. Definiremos los estados de equilibrio de manera análoga a la definición entregada en [40]. Diremos que un sistema macroscópico se encuentra en equilibrio cuando (1) el comportamiento de las cantidades extensivas es estacionario y (2) el estado del sistema depende sólo del valor de estas cantidades. Por el contrario, diremos que un sistema se encuentra fuera del equilibrio cuando existen cantidades extensivas que dependen del tiempo o cuando el estado macroscópico no es completamente caracterizado por el valor de las variables extensivas.

La mecánica estadística fuera del equilibrio extiende los conceptos de la mecánica estadística en equilibrio, pero incluyendo el tiempo como una variable en la des-

cripción macroscópica de los sistemas. Las cantidades macroscópicas extensivas son expectativas de una función de los microestados x que se calculan a través de una distribución de probabilidades $\rho(x|t)$. En general, el tiempo t (a diferencia de los microestados x) no es considerado una variable aleatoria, sino un parámetro, como indica la notación. Las expectativas dependen del tiempo a través de la distribución ρ .

La distribución de probabilidad ya no puede ser determinada unívocamente sólo a partir de saber cómo interactúa el sistema con su entorno, sino que además resulta necesario proporcionar una condición inicial para la distribución de probabilidades. Esto muestra explícitamente que el comportamiento de los sistemas fuera del equilibrio requiere de una descripción más detallada de dicho sistema. Es por esto que las *estimaciones* realizadas a partir de las teorías fuera del equilibrio corresponden a *predicciones*. Esto quiere decir que el formalismo estadístico permite obtener las propiedades físicas de un sistema en un tiempo determinado, siempre y cuando se conozca el estado del sistema en un tiempo previo.

Existen generalizaciones que permiten estudiar situaciones con condiciones finales en lugar de condiciones iniciales (por ejemplo la ecuación reversa de Kolmogorov [41]), o incluso incluir condiciones iniciales y finales a través de inferencia bayesiana (como en los modelos retrodictivos de Watanabe [21]). El segundo de estos modelos da cuenta de otro tipo de preguntas que pueden ser respondidas usando estadística, y tienen aplicaciones en distintas áreas de la ciencia, como la ciencia de datos y la teoría de información. No obstante, la hipótesis de que la información necesaria para estudiar la evolución de los sistemas está contenida en un mismo ins-

tante es transversal a la mayoría de las situaciones físicas. A partir del capítulo 4 discutiremos en detalle el problema de la retrodicción, y las hipótesis que asumiremos en su estudio. Por ahora nos limitaremos a estudiar situaciones predictivas en el contexto de la mecánica estadística fuera del equilibrio.

El formalismo matemático que es usado con mayor frecuencia para describir la evolución temporal de una distribución de probabilidad tiempo-dependiente es el de las ecuaciones diferenciales. En un sistema cerrado, la probabilidad se conserva localmente, lo que puede ser escrito diferencialmente a través de una ecuación de continuidad, dada por

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \cdot J. \quad (2.15)$$

La ecuación de continuidad relaciona la derivada parcial de la distribución de probabilidad con la divergencia del flujo $J = J(x|t)$. El flujo, o densidad de corriente, es un campo vectorial que necesita ser especificada para cerrar la teoría y poder predecir el comportamiento de la distribución de probabilidades. Corresponde al promedio local de las derivadas de los microestados x , y su obtención requiere de una descripción microscópica del comportamiento del sistema.

La descripción microscópica más fundamental para sistemas mecánicos de partículas clásicas, puede obtenerse directamente a partir de suponer que los microestados $x = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ satisfacen las ecuaciones de Hamilton. Esto puede conseguirse escribiendo el flujo es de la forma $\mathbf{J}(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t) = (\partial H/\partial \mathbf{p}, \partial H/\partial \mathbf{q})\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t)$, donde $H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ es el Hamiltoniano del sistema. Reemplazando este flujo en la ecuación de continuidad

(2.15) se obtiene la ecuación de Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}}. \quad (2.16)$$

Resolver exactamente la ecuación de Liouville para la distribución de probabilidades de los microestados del sistema completo es equivalente a resolver las ecuaciones de Hamilton para las variables microscópicas. Esto resulta imposible para sistemas macroscópicos de dimensiones cotidianas. La ecuación de Liouville para el sistema completo, en general es usada como un punto de partida para encontrar aproximaciones que permitan describir distintas situaciones fuera del equilibrio. Los ejemplos más notables de esta realización son la Teoría cinética de los gases [42] establecida por Boltzmann y la teoría de perturbaciones desarrollada por Prigogine [43]. Estas dos permiten estudiar un amplio rango de sistemas, teniendo aplicaciones en la química, en el estudio de plasmas, fluidos y sólidos. La mayoría de estas descripciones involucra aproximaciones, generalmente necesarias al reducir el número de variables para obtener un modelo resoluble. Algunas de estas aproximaciones son necesarias para observar un comportamiento propiamente irreversible a partir de la ecuación de Liouville. En particular, el teorema H de Boltzmann se sustenta en la hipótesis de caos molecular, y no se deduce de la ecuación de Liouville. Esto fue señalado por Lochsmidt [6] como una incompatibilidad entre la descripción microscópica reversible y la dinámica macroscópica reversible que se origina por razones externas a la dinámica.

Existen distintas teorías fuera del equilibrio que permiten describir situaciones irreversibles. Algunas de ellas pueden ser deducidas a partir de la ecuación de Liouville, mientras que muchas otras utilizan otro tipo de aproximaciones para conseguir

una descripción microscópica, como por ejemplo la teoría de procesos estocásticos. En general, estas descripciones macroscópicas corresponden a ecuaciones diferenciales en derivadas parciales de orden uno en el tiempo, de la forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = L\rho, \quad (2.17)$$

donde L es un operador, en la mayoría de los casos lineal y diferencial, que describe la evolución del sistema a partir de una condición inicial. Dentro de estas ecuaciones, podemos encontrar las ecuaciones de Fokker-Planck que permiten describir dinámicas difusivas para un sistema que interactúa térmicamente con su medio. Otras generalizaciones como las ecuaciones de difusión fraccionaria, o la difusión no lineal, permiten también estudiar sistemas macroscópicos que evolucionan irreversiblemente con el tiempo, y que pueden ser descritas además microscópicamente a través del uso de ecuaciones de Langevin o integrales de camino. Ejemplificaremos explícita y detalladamente la descripción macroscópica de estos sistemas a través del fenómeno de difusión browniana estándar, que corresponde a una de las situaciones más simples en que podemos observar irreversibilidad.

2.3.1. Difusión browniana estándar

La difusión es un fenómeno ampliamente estudiado en la física, y también en otras ciencias como la biología y la química. Corresponde al estudio del movimiento neto de una cantidad macroscópica, como lo son la masa, el calor o la carga en un sistema de muchas partículas. La cantidad macroscópica es transportada a través del movimiento microscópico de las partículas, no obstante la descripción macroscópica del fenómeno puede hacerse sin considerar la naturaleza microscópica del sistema. Esto se debe a que el efecto colectivo del comportamiento microscópico muchas veces

puede ser modelado usando una cantidad manejable de parámetros.

En la mayoría de las situaciones difusivas, el movimiento neto de la cantidad ocurre localmente desde un sitio de mayor concentración hacia un sitio de menor concentración, hasta conseguir un estado de equilibrio en que la cantidad se distribuye uniformemente. Para sistemas no homogéneos, la interacción del sistema con su medio puede conducir a un estado estacionario de equilibrio no uniforme. Estas situaciones en que el sistema evoluciona hacia una situación de equilibrio pueden ser caracterizadas como dinámicas irreversibles bajo el criterio macroscópico de inversión del parámetro temporal.

A continuación caracterizaremos el fenómeno macroscópico de difusión browniana estándar [20] en una dimensión. Llamaremos difusión browniana estándar a la situación macroscópica en que la densidad de corriente se relaciona con la densidad de probabilidad del sistema a partir de la ecuación empírica

$$\mathbf{J}(x|t) = -D\nabla\rho(x|t). \quad (2.18)$$

La ecuación (2.18) es llamada *empírica* pues relaciona dos cantidades macroscópicas, sin involucrar consideraciones microscópicas en esta relación. Es decir, es una relación que puede observarse experimentalmente, sin tener acceso a la descripción microscópica del sistema. Reemplazando la ecuación (2.18) en la ecuación de continuidad (2.15) se obtiene la ecuación de difusión browniana estándar

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = D\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}. \quad (2.19)$$

La ecuación (2.19) es una ecuación irreversible (las soluciones con tiempo invertido no son soluciones de la misma ecuación) que describe la evolución temporal de una

distribución de probabilidades que parte desde un estado inicial conocido $\rho(x|t_i) = \rho_0(x)$ y luego de un tiempo infinito alcanza un estado estacionario uniforme.

La solución $\rho(x|t)$, para un sistema unidimensional con bordes en $x = \pm\infty$ puede ser expresada en función de las condiciones iniciales $\rho_0(x)$ como

$$\rho(x|t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) \rho_0(x') dx'. \quad (2.20)$$

Vemos que la solución depende linealmente de la condición inicial a través de una convolución. El kernel del sistema corresponde a la probabilidad de transición

$$P(x|t; x') = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right). \quad (2.21)$$

Esta cantidad es solución de la ecuación (2.19) con condición inicial de certeza absoluta $\rho(x|t_i) = \delta(x-x')$. La ecuación (2.20) es conocida como la ecuación maestra del sistema y es equivalente a (2.19), conteniendo toda la información necesaria para describir la evolución temporal del sistema. El ancho cuadrático medio $\sigma^2(t) = \langle(x - \langle x \rangle_t)\rangle_t$ aumenta estrictamente con el tiempo de la forma $\sigma^2(t) = \sigma^2(t_i) + 2Dt$. El fenómeno de difusión browniana estándar puede ser descrito cualitativamente como un proceso gaussiano, y cuantitativamente a través de una media constante y un ancho cuadrático medio que aumenta linealmente con el tiempo.

Esta descripción, completamente macroscópica, es útil para caracterizar una gran cantidad de fenómenos. Esto se debe a que existen muchas descripciones microscópicas compatibles con la caracterización macroscópica del fenómeno de difusión. La descripción microscópica más general involucra una colección de partículas no interactivas que se mueven aleatoriamente en un medio isotrópico. Este fenómeno es también conocido como movimiento browniano. Si bien existen modelos discretos que en el límite continuo coinciden con esta descripción macroscópica, el fenómeno

puede ser explicado microscópicamente en el continuo a través de una ecuación diferencial estocástica [44, 45] de la forma

$$\gamma \dot{x}(t) = \eta(t), \quad (2.22)$$

donde $\eta(t)$ es un ruido³ blanco, es decir, un forzamiento estocástico con media nula $\langle \eta(t) \rangle_\eta = 0$ y correlaciones dadas por $\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = 2D\delta(t - t')$. γ es la movilidad de la partícula en el medio, que puede ser calculada como el cociente entre la velocidad terminal de la partícula bajo un forzamiento constante y la magnitud de dicho forzamiento. Esta ecuación describe el comportamiento de una partícula sobreamortiguada, donde tanto el forzamiento aleatorio como la viscosidad dependen de las colisiones de la partícula con las partículas del medio. La constante de difusión se relaciona con la temperatura del medio a través de la relación de Einstein $D = \gamma k_B T$. Las expectativas definidas como $\langle \cdot \rangle_\eta$ corresponden a expectativas sobre todos los forzamientos aleatorios posibles. El estado macroscópico del sistema, si tomamos una realización conocida del ruido, puede escribirse como

$$\rho(x|t; \eta) = \delta \left(x - x_0 - \frac{1}{\gamma} \int_{t_i}^t \eta(t') dt' \right). \quad (2.23)$$

Es decir, si conocemos el forzamiento con certeza absoluta, la ecuación estocástica pasa a ser una ecuación ordinaria y puede encontrarse una solución única. Así, las situaciones de certeza absoluta, tanto para la dinámica de la partícula como para sus condiciones iniciales, aseguran una situación de certeza absoluta en la posición para todo tiempo. Esta situación de certeza se refleja en la ecuación (2.23), donde vemos que la distribución de probabilidad es nula, salvo para las posiciones que coinciden

³El concepto de ruido en física (en especial en el contexto de teoría de información) hace referencia a cualquier señal no deseada que interfiere con otras señales que están siendo medidas. En la mayoría de las situaciones, el ruido tiene un comportamiento aleatorio e impredecible. Decimos que el ruido es blanco cuando se manifiesta en todas las frecuencias del espectro medible con la misma intensidad [46].

con la solución de la dinámica microscópica.

Luego, el efecto del forzamiento puede ser promediado para escribir la distribución de probabilidades tiempo-dependiente para el sistema estocástico. En este caso, como la condición inicial da cuenta de una situación de certeza absoluta en la posición de la partícula, la distribución tiempo-dependiente corresponde a una probabilidad de transición y está dada por

$$P(x|t; x_0) = \left\langle \delta \left(x - x_0 - \frac{1}{\gamma} \int_{t_i}^t \eta(t') dt' \right) \right\rangle_{\eta} = \int \delta \left(x - x_0 - \frac{1}{\gamma} \int_{t_i}^t \eta(t') dt' \right) \rho[\eta] \mathcal{D}\tilde{\eta} \quad (2.24)$$

La distribución de probabilidades para el ruido $\rho[\eta]$ es una distribución gaussiana, y la delta de Dirac puede expresarse usando exponenciales para resolver la integral y obtener la probabilidad de transición que caracteriza la difusión browniana estándar, dada por la ecuación (2.21). Este cálculo debe hacerse cuidadosamente, pues la distribución de probabilidades para el ruido es un funcional y la expectación corresponde a una integral de caminos⁴ como las que son usadas en la mecánica cuántica y en el estudio de la materia condensada [29]. Comúnmente en el cálculo de estas integrales aparecen cantidades divergentes que deben ser regularizadas.

Se usa una distribución gaussiana para describir el comportamiento estadístico del ruido de manera que la interacción de las partículas con el medio sea isotrópica y descorrelacionada para tiempos distintos. Esto es consistente con la suposición de que las partículas del medio son mucho más pequeñas que las partículas que conforman el sistema. La descorrelación para distintos tiempos da cuenta de una situación

⁴En el capítulo 3 discutiremos en detalle cómo enfrentar el cálculo de estas cantidades, ya que será un tema central en el desarrollo de esta tesis.

en que la escala de tiempo en que las colisiones ocurren es mucho más pequeña que la escala de tiempo macroscópica en que se realiza la medición. La constante de difusión relaciona la viscosidad del medio con su temperatura. Esto da cuenta de que tanto la difusión y el roce son respuestas cinéticas del medio. Esto quiere decir que el movimiento de las partículas microscópicas que constituyen el medio son responsables de estos fenómenos macroscópicos emergentes en una realización del teorema de fluctiación-disipación [20].

Si bien el formalismo de Langevin involucra distribuciones de probabilidades funcionales (es decir, densidades que asignan un peso a funciones que dependen del tiempo), la variable aleatoria $\eta(t)$ es una variable auxiliar y no representa los microestados del sistema. Más aún, la descripción estadística de esta variable aleatoria es introducida de manera empírica, aunque esta vez corresponde a una suposición microscópica.

Una descripción microscópica más apropiada puede conseguirse siguiendo el razonamiento recursivo de Feynmann para escribir la probabilidad de transición como una integral de caminos. Usando la ecuación de difusión browniana estándar (2.19),

podemos escribir su solución luego de un tiempo corto Δt como

$$\begin{aligned}
\rho(x|t_i + \Delta t) &\approx \rho(x|t_i) + D\Delta t \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x|t_i) \\
&= \int \delta(x - x') \left(\rho(x'|t_i) + D\Delta t \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \rho(x'|t_i) \right) dx' \\
&= \int \rho(x'|t_i) \left(1 - D\Delta t \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \right) \delta(x - x') dx' \\
&= \int \rho(x'|t_i) \left(1 + D\Delta t \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \right) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{ik(x-x')} dk dx' \\
&= \int \rho(x'|t_i) \int (1 - D\Delta t k^2) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik(x-x')} dk dx' \\
&\approx \int \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \exp(ik(x-x') - D\Delta t k^2) dk \right) \rho(x'|t_i) dx' \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi D\Delta t}} \int \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{2D\Delta t}\right) \rho(x'|t_i) dx'. \tag{2.25}
\end{aligned}$$

Si repetimos esta aproximación recursivamente para escribir la solución para la distribución luego de N pasos de duración Δt , se tiene

$$\rho(x_N|t_i + N\Delta t) \propto \int \left[\int \exp\left(-\sum_{n=1}^N \frac{(x_n - x_{n-1})^2}{2D\Delta t}\right) dx_1 \dots dx_{N-1} \right] \rho(x_0|t_i) dx_0, \tag{2.26}$$

donde el factor de proporcionalidad corresponde a $1/(\sqrt{2\pi D\Delta t})^{N-1}$. En el límite en que $\Delta t \rightarrow 0$ y $N \rightarrow \infty$, esta relación recursiva entrega una expresión para la probabilidad de transición escrita como una integral de trayectorias de la forma

$$P(x|t; x') \propto \int_{\tilde{x}(t_i)=x'}^{\tilde{x}(t)=x} \exp\left(-\frac{1}{2D} \int_{t_i}^t \dot{\tilde{x}}^2(t') dt'\right) \mathcal{D}\tilde{x}. \tag{2.27}$$

En esta notación, \tilde{x} representa una trayectoria sobre el espacio de posibles estados microscópicos, es decir, una función del tiempo. En el límite en que Δt tiende a 0, las variables de integración x_n pueden ser interpretadas como los valores aleatorios que puede tomar una función del tiempo $\tilde{x}(t_n) = x_n$. La integral es una integral funcional, es decir, una suma respecto a todas las trayectorias posibles, y por lo tanto la

exponencial puede ser interpretada como la densidad de probabilidad de las trayectorias. La relación es una relación de proporcionalidad pues el factor de normalización resulta divergente. No obstante la probabilidad de transición asociada a la evolución temporal del sistema puede ser calculada de forma exacta en el límite continuo usando la expresión discreta de la ecuación (2.26) y su valor es finito y coincide con (2.21).

Al igual que la descripción de Langevin, esta última descripción asocia el tiempo a la dinámica de una variable aleatoria microscópica, no obstante en este caso la variable microscópica coincide con la variable aleatoria de la descripción macroscópica. El integrando en la ecuación (2.27) aparece como un candidato para una distribución funcional de probabilidades, no obstante la divergencia de la constante de normalización impide la asignación de un valor numérico para esta cantidad. En general estos funcionales son utilizados en forma de cocientes de probabilidades de distintas trayectorias, pues las divergencias se cancelan en expresiones de este tipo. El formalismo de trayectorias puede usarse como punto de partida en la descripción de una teoría. La distribución tiempo-dependiente satisface la ecuación de Feynman-Kac [47] asociada al Lagrangiano de la teoría.

En esta sección mostramos tres distintas interpretaciones del fenómeno de difusión. Los lenguajes matemáticos asociados a estas tres interpretaciones son los de las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, las ecuaciones diferenciales estocásticas y las integrales funcionales. Estas tres descripciones permiten no sólo estudiar el proceso de difusión browniana estándar, sino que los modelos pueden ser generalizados comenzando desde cualesquiera de estos tres planteamientos. El formalismo más usual corresponde al de las ecuaciones de Fokker-Planck, que corresponde a

una generalización lineal y de segundo orden de la ecuación de difusión browniana estándar. Esta generalización permite dar cuenta de partículas que presentan interacciones con un medio no-homogéneo. Esta interacción puede ser introducida a través de una fuerza $F(x)$ que permiten escribir una ecuación de Langevin de la forma

$$\gamma\dot{x}(t) = \eta(t) + F(x). \quad (2.28)$$

La descripción de su comportamiento macroscópico puede obtenerse a partir de la ecuación de Fokker-Planck asociada a este sistema, que corresponde a

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} (F(x)\rho). \quad (2.29)$$

La probabilidad de transición o kernel de la ecuación de Fokker-Planck puede escribirse como una integral de caminos de la forma

$$P(x|t; x_0) \propto \int_{\tilde{x}(t_i)=x_0}^{\tilde{x}(t)=x} \exp\left(-\int_{t_i}^t \frac{(\dot{\tilde{x}} - F(\tilde{x}(t)))^2}{2D}\right) \mathcal{D}\tilde{x}, \quad (2.30)$$

donde el factor de proporcionalidad es el mismo que en el caso de la difusión browniana estándar. Estas tres últimas ecuaciones representan una tríada que ha sido nombrada por algunos autores como las fórmulas de Feynman-Kac [47]. Cada una de ellas describe la dinámica del sistema macroscópico desde distintas perspectivas que resultan útiles en distintos contextos. Por ejemplo, el formalismo de Langevin resulta útil para realizar simulaciones tipo Monte Carlo, mientras que el formalismo de trayectorias es útil para realizar teoría de perturbaciones para aproximar las distribuciones de probabilidades. En general, tanto en el desarrollo de simulaciones como en el tratamiento de datos experimentales, los datos están formados por un conjunto discreto de valores, por lo que en la práctica el tiempo debe tratarse como una cantidad discreta. Esto fomenta el uso de expresiones discretas en el desarrollo

de cálculos y permite evitar las divergencias inherentes al formalismo de trayectorias.

Existen generalizaciones de estas teorías que también pueden ser entendidas en este esquema de niveles descriptivos. Un ejemplo de esto son los llamados sistemas fuertemente no-lineales [48], en donde es posible establecer modelos en que existe un acoplamiento entre la descripción macroscópica (Fokker-Planck) y la descripción microscópica (tipo Langevin). En este trabajo nos limitaremos a estudiar el modelo lineal descrito por la tríada de ecuaciones previamente listadas, para caracterizar apropiadamente bajo qué restricciones es posible conseguir estas dinámicas y cómo el principio de máximo calibre permite interpretar estas dinámicas a través de restricciones.

Capítulo 3

Estadística de Trayectorias y el Principio de Máximo Calibre

3.1. Trayectorias y Funcionales

En el marco teórico que ofrece la estadística tiempo-dependiente, vimos la importancia del espacio de fases X de un sistema. Los microestados $x \in X$ caracterizan el estado microscópico del sistema, y la totalidad del espacio de fases define el hipervolumen de integración sobre el cual se calcularán las expectativas. Definimos una trayectoria como una función $\tilde{x} : [t_i, t_f] \rightarrow X$ que a cada tiempo t en un intervalo determinado, le asigna un punto en el espacio de fases $\tilde{x}(t)$. De esta forma, una trayectoria es una curva contenida en el espacio de fases del sistema. El conjunto de todas las posibles trayectorias que están contenidas en un espacio de fases lo denotaremos como $\tilde{X}(t_i, t_f)$.

Por otro lado, existen cantidades que dependen de las trayectorias (la velocidad en cierto tiempo, la energía, el trabajo mecánico, etc). Esta dependencia no tiene por qué ser local: los observables pueden depender de la trayectoria simultáneamente en diferentes tiempos. Así, en general, definiremos los observables como funcionales de la trayectorias $F[\tilde{x}]$. Los funcionales serán importantes durante el resto de este trabajo,

por lo que plantearemos un marco teórico mediante el cuál podamos operar con ellos. Este marco teórico es el del cálculo de variaciones [49].

Definiremos la derivada de una trayectoria respecto a sí misma como

$$\frac{\delta \tilde{x}(t)}{\delta \tilde{x}(t')} = \delta(t - t'). \quad (3.1)$$

Esta relación establece la independencia entre grados de libertad asociados a tiempos distintos. Podemos interpretar la trayectoria evaluada en un tiempo dado $\tilde{x}(t)$ como un grado de libertad que es independiente de los valores que toma la trayectoria en otros tiempos $\tilde{x}(t')$. No confundir independencia con descorrelación. Si bien las variables son independientes, estas pueden estar correlacionadas a través de una descripción estadística.

Vemos que la definición (3.1) es consistente con la representación

$$\tilde{x}(t) = \int_{t_f}^{t_f} \delta(t - t') \tilde{x}(t') dt'. \quad (3.2)$$

Usando esta representación, podemos calcular expresiones de la forma

$$\frac{\delta \dot{\tilde{x}}(t')}{\delta \tilde{x}(t)} = -\delta'(t - t'). \quad (3.3)$$

Si consideramos un funcional de la forma

$$F[\tilde{x}] = \int_{t_i}^{t_f} L(t, \tilde{x}(t), \dot{\tilde{x}}(t)) dt, \quad (3.4)$$

podemos usar la definición (3.1) para escribir su derivada como

$$\frac{\delta F}{\delta \tilde{x}(t)} = \frac{\delta}{\delta \tilde{x}(t)} \int_{t_i}^{t_f} L(t', \tilde{x}(t'), \dot{\tilde{x}}(t')) dt' \quad (3.5)$$

$$= \int_{t_i}^{t_f} \left(\frac{\partial L}{\partial x} \frac{\delta \tilde{x}(t')}{\delta \tilde{x}(t)} + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \frac{\delta \dot{\tilde{x}}(t')}{\delta \tilde{x}(t)} \right) dt' \quad (3.6)$$

$$= \int_{t_i}^{t_f} \left(\frac{\partial L}{\partial x} \delta(t-t') - \frac{\partial L'}{\partial \dot{x}} \delta'(t-t') \right) dt' \quad (3.7)$$

$$= \int_{t_i}^{t_f} \left(\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt'} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) \delta(t-t') dt' \quad (3.8)$$

$$= \frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}. \quad (3.9)$$

La derivada obtenida, al igualarla a cero, coincide con la ecuación de Euler-Lagrange del sistema. Esto nos permite aproximar el funcional en una expansión en Taylor

$$F[\tilde{x}_0 + \Delta \tilde{x}] \approx F[\tilde{x}_0] + \delta F \quad (3.10)$$

$$= F[\tilde{x}_0] + \int \left. \frac{\delta F}{\delta \tilde{x}(t)} \right|_{\tilde{x}=\tilde{x}_0} \Delta \tilde{x}(t) dt, \quad (3.11)$$

donde vemos que $\delta F/\delta \tilde{x}$ actúa como un gradiente y entrega una aproximación lineal para el valor de un funcional en una vecindad de cierta trayectoria.

Podemos comparar este comportamiento con el de una función de varias variables $y(x_0, \dots, x_N)$. Vemos que las distintas coordenadas son independientes, cumpliéndose que

$$\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}. \quad (3.12)$$

Las derivadas parciales $\partial y/\partial x_j$ son las componentes de una cantidad vectorial llamada gradiente. En analogía con esto, vemos cómo la derivada funcional depende del tiempo al igual que las trayectorias, heredando la dimensionalidad de la variable independiente. Vemos también que la aproximación en Taylor para una función

vectorial es de la forma

$$y(x_0 + \Delta x_0, \dots, x_N + \Delta x_N) \approx y(x_0, \dots, x_N) + \sum_{n=0}^N \frac{\partial y}{\partial x_n} \Delta x_n. \quad (3.13)$$

Esta expresión es equivalente a la expresión que hallamos para la derivada de un funcional, donde la suma discreta puede asociarse con la integral temporal que aparece en la expresión funcional.

Vemos entonces que un funcional puede interpretarse como una función de varias variables en que la etiqueta que identifica las distintas coordenadas corresponde a un parámetro continuo en vez de discreto.

Si escogemos una partición del intervalo $[t_i, t_f]$ definida a partir de $t_n = t_i + (t_f - t_i)n/N$ ($n = 0, \dots, N$), podemos identificar el vector de coordenadas $x_n = \tilde{x}(t_n)$ como una aproximación de la curva continua $\tilde{x}(t)$. Luego, dado un funcional $F[\tilde{x}]$, podemos encontrar una representación discreta $\bar{F}^{(N)}$ de dicho funcional que corresponde a una función de $N + 1$ variables reales, y que se relaciona con el funcional continuo a través de

$$F[\tilde{x}] = \lim_{N \rightarrow \infty} \bar{F}^{(N)}(x_0, \dots, x_N). \quad (3.14)$$

La derivada funcional también puede escribirse como el límite de una expresión discreta, dado por

$$\frac{\delta F}{\delta \tilde{x}(t)} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial \bar{F}^{(N)}}{\partial x_k}, \quad (3.15)$$

donde vemos que el límite $N \rightarrow \infty$ debe ser tomado considerando $k/N \rightarrow (t - t_i)/(t_f - t_i)$. El ancho del intervalo $\Delta t = (t_f - t_i)/N$ es constante para una discretización dada, pero depende de la cantidad de puntos que involucra la discretización escogida. Si consideramos un funcional de la forma (3.4), el lado derecho de la expresión se reduce a una discretización de las ecuaciones de Euler-Lagrange.

Vemos que la derivada funcional es proporcional al gradiente de la representación discreta. No obstante, la constante de proporcionalidad es divergente en el continuo, por lo que todos los límites deben ser tomados cuidadosamente.

También es necesario hacer énfasis en que las discretizaciones deben hacerse de una forma consistente. Por ejemplo, si se escoge una representación retardada para las derivadas

$$\dot{\tilde{x}}(t_n) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{x_n - x_{n-1}}{\Delta t}, \quad (3.16)$$

entonces es necesario tomar una expresión adelantada para las integrales

$$\int_{t_i}^{t_f} (\dots) dt = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N (\dots) \Delta t. \quad (3.17)$$

La representación discreta que hemos discutido en esta sección será particularmente útil para calcular integrales de trayectorias. Las integrales de trayectorias o integrales funcionales corresponden a sumas de funcionales sobre todos los posibles valores que las trayectorias puedan tomar. Veremos que, al igual que en el cálculo de variable real, la integración es mucho más obscura que la diferenciación. Mientras que las derivadas poseen propiedades que permiten que su cálculo sea directo, la efectividad de los métodos para resolver integrales depende de la función que está siendo integrada.

En la representación discreta que conseguimos particionando el intervalo $[t_i, t_f]$, los funcionales son representados por funciones multivariadas. En esta representación, una integral de trayectorias corresponde simplemente a una integral multidimensional

$$\int F[\tilde{x}] \mathcal{D}\tilde{x} = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \bar{F}^{(N)}(x_0, \dots, x_N) dx_0 \dots dx_N. \quad (3.18)$$

Esto permite escribir formalmente el elemento de volumen del espacio de trayectorias \tilde{X} como $\mathcal{D}\tilde{x} = \prod_{t=t_i}^{t_f} d\tilde{x}(t)$. Este elemento de volumen es consistente con la independencia temporal que discutimos previamente: los microestados evaluados en un tiempo determinado no dependen de los microestados evaluados en otros tiempos. Esto supone que, en principio, las trayectorias son aleatorias. Cualquier dependencia que se observe en el comportamiento de los grados de libertad evaluados en tiempos distintos será interpretada como una correlación.

Existen otras herramientas para calcular integrales de trayectorias. La representación discreta que señalamos en esta sección es equivalente al método de Riemann de integración, que es el cálculo por definición. Si bien es una de las representaciones más usuales para una integral de caminos, no siempre es el procedimiento más útil para realizar los cálculos, y no siempre funciona (por ejemplo cuando el funcional posee singularidades).

Otros métodos involucran la incorporación de una base $\tilde{\phi}_n(t)$ que permita representar las trayectorias como una combinación lineal $\tilde{x}(t) = \sum_n a_n \phi_n(t)$. La elección de esta base tiene que hacerse de tal manera que simplifique el cálculo, por lo que también dependerá directamente del funcional que se esté integrando. Si la base es completa, podemos representar el elemento de volumen del espacio de trayectorias como $\mathcal{D}\tilde{x} = \prod_n da_n$.

Existen también aproximaciones útiles para estimar estas cantidades, como lo son por ejemplo la aproximación de punto de silla, y el método de *steepest descent*.

Finalmente, es posible usar teoría de perturbaciones tiempo dependiente para aproximar las soluciones de una teoría en función de las soluciones de otra teoría más simple. Este procedimiento involucra métodos de renormalización que resultan necesarios para lidiar con las divergencias que se obtienen en los resultados.

En general, las integrales funcionales son cantidades divergentes. Existen métodos de regularización con los que es posible obtener cantidades finitas a partir de estas integrales. En este trabajo, en lugar de concentrarnos en reparar estas divergencias, intentaremos interpretarlas físicamente.

3.2. Estadística de Trayectorias

Consideremos un sistema macroscópico cuya variable aleatoria corresponde a una trayectoria $\tilde{x} : [t_i, t_f] \rightarrow X$. El sistema macroscópico queda descrito a través de una distribución de probabilidad ϱ que asigna a cada trayectoria \tilde{x} un número real positivo $\varrho[\tilde{x}]$. Esta distribución es un funcional, como la acción clásica que fue definida en el Capítulo 2. La distribución de probabilidad debe estar normalizada. Esto quiere decir que debe cumplirse la relación

$$\int \varrho[\tilde{x}] \mathcal{D}\tilde{x} = 1. \quad (3.19)$$

La integral que aparece en la ecuación (3.19) es una integral funcional. Corresponde a una suma sobre trayectorias, donde hemos usado el diferencial $\mathcal{D}\tilde{x}$ con una letra “D” caligráfica para distinguir esta integral de las integrales de variable vectorial que acostumbramos usar.

Esto permite describir fenómenos macroscópicos a partir del comportamiento tiempo-dependiente de sus componentes microscópicas. Es posible calcular expectativas de cantidades arbitrarias del sistema mecánico. Por ejemplo, podemos expresar el valor de expectativa de las derivadas de la variable aleatoria $\langle \dot{\tilde{x}}(t) \rangle$. Esto es algo que el marco conceptual de la estadística tiempo-dependiente no admite, puesto que la variable microscópica no depende explícitamente del tiempo y no puede ser derivada.

Los observables físicos de una teoría pueden escribirse como funcionales arbitrarios $F[\tilde{x}]$ de la trayectoria. Estos funcionales pueden sólo depender localmente de la trayectoria evaluada en un tiempo $f(\tilde{x}(t), \dot{\tilde{x}}(t))$, por lo que es posible definir cantidades macroscópicas dependientes del tiempo. Para un funcional arbitrario, es posible calcular su valor de expectación como

$$\langle F[\tilde{x}] \rangle = \int F[\tilde{x}] \varrho[\tilde{x}] \mathcal{D}\tilde{x}, \quad (3.20)$$

que en el caso en que el funcional depende localmente de la trayectoria, puede escribirse como

$$\langle f(\tilde{x}(t), \dot{\tilde{x}}(t)) \rangle = \int f(\tilde{x}(t), \dot{\tilde{x}}(t)) \varrho[\tilde{x}] \mathcal{D}\tilde{x}. \quad (3.21)$$

Vemos que los funcionales, o funciones que dependen de otras funciones, aparecen constantemente en este marco teórico. Tanto en la distribución de probabilidad como en los observables físicos que pueden ser considerados. Es posible aprovechar las propiedades de estos funcionales para calcular expectativas. Por ejemplo, la expectación de la derivada de un funcional puede escribirse como

$$\left\langle \frac{\delta F}{\delta \tilde{x}(t)} \right\rangle = \int \frac{\delta F}{\delta \tilde{x}(t)} \varrho[\tilde{x}] \mathcal{D}\tilde{x} \quad (3.22)$$

$$= - \int F[\tilde{x}] \frac{\delta \varrho}{\delta \tilde{x}(t)} \mathcal{D}\tilde{x} \quad (3.23)$$

$$= - \left\langle F[\tilde{x}] \frac{\delta}{\delta \tilde{x}(t)} \ln \varrho[\tilde{x}] \right\rangle. \quad (3.24)$$

Esta expresión resulta útil en la demostración del teorema de variable conjugada para funcionales [50–52].

Vemos que esta descripción estadística permite relacionar el tiempo con la variable microscópica. Esto es útil, pues permite calcular expectativas de variables dinámicas, como derivadas e integrales. Además, el estado macroscópico del sistema,

representado por la distribución de trayectorias ϱ no es una cantidad dinámica. Las cantidades dinámicas son las trayectorias, y la dinámica macroscópica se hereda de la descripción estadística de los posibles comportamientos de la variable microscópica.

3.3. Marginalización y probabilidades de transición

En el formalismo de trayectorias también es posible realizar marginalizaciones. La marginalización nos permitirá describir el comportamiento de un subconjunto del sistema completo.

Por ejemplo, en el caso de un sistema de dos trayectorias \tilde{x}, \tilde{y} , podemos representar su estado a través de una distribución de probabilidad conjunta $\varrho[\tilde{x}, \tilde{y}]$. Esta distribución permite obtener también la distribución de probabilidad que describe el comportamiento de una sola de las variables (\tilde{x} , por ejemplo). Si buscamos una descripción del comportamiento de una de las trayectorias \tilde{x} , es necesario considerar todas las posibles realizaciones que puede adoptar la trayectoria \tilde{y} con su respectivo comportamiento aleatorio que es descrito por la distribución conjunta \tilde{y} . De esta forma, podemos escribir la distribución de una sola variable (\tilde{x}) como

$$\varrho[\tilde{x}] = \int \varrho[\tilde{x}, \tilde{y}] \mathcal{D}\tilde{y}. \quad (3.25)$$

Esto quiere decir que la distribución que caracteriza el comportamiento de \tilde{x} viene dada por la suma de la distribución conjunta evaluada en todos los posibles comportamientos de la trayectoria \tilde{y} . Esta relación puede expresarse usando la delta de Dirac funcional, obteniéndose

$$\varrho[\tilde{x}] = \int \delta[\tilde{x} - \tilde{x}'] \varrho[\tilde{x}', \tilde{y}'] \mathcal{D}\tilde{x}' \mathcal{D}\tilde{y}'. \quad (3.26)$$

Esta forma de marginalización es análoga a la marginalización que puede realizarse en un sistema multivariable que no depende de trayectorias. No obstante, cuando

trabajamos con variables dinámicas es posible realizar otro tipo de marginalizaciones.

Consideremos un sistema de una sola trayectoria y un tiempo t dado. El valor de la trayectoria evaluada en dicho tiempo $\tilde{x}(t)$ también corresponde a una variable aleatoria y su comportamiento está descrito por la distribución de trayectorias $\varrho[\tilde{x}]$. Esta distribución puede interpretarse como una probabilidad conjunta que describe el comportamiento de todos los valores locales $\tilde{x}(t')$ con $t' \in [t_i, t_f]$. La distribución que describe el comportamiento de la variable local $\tilde{x}(t)$ puede obtenerse sumando la distribución conjunta sobre todos los valores locales asociados a todos los otros tiempos distintos a t . Usando la delta de Dirac, esto puede escribirse como

$$\rho(x|t) = \int \delta(\tilde{x}(t) - x) \varrho[\tilde{x}] \mathcal{D}\tilde{x}. \quad (3.27)$$

La distribución obtenida a partir de este tipo de marginalización es una distribución tiempo-dependiente. No depende de trayectorias, sino que de una variable puntual x . Por esta razón la denotamos con el símbolo ρ para distinguirla de las distribuciones funcionales. El tiempo no es una variable aleatoria, sino que actúa como una etiqueta. Nosotros escogemos en que valor del tiempo evaluar la distribución. La variable aleatoria es el valor que toma la trayectoria en dicho tiempo.

La ecuación (3.27) es conocida como la Ecuación del Corte Temporal [17], y nos permitirá calcular distribuciones dependientes del tiempo a partir de distribuciones de trayectorias. Esto permitirá dos cosas: (a) relacionar teorías estadísticas tiempo-dependientes conocidas con teorías dependientes de trayectorias y (b) obtener distribuciones tiempo-dependientes para nuevas teorías formuladas desde el formalismo funcional.

Si bien la asociación entre integrales de camino y probabilidades de transición es fuertemente aceptada, en general las teorías de integrales de camino no involucran distribuciones funcionales de probabilidad. Las sumas sobre trayectorias son interpretadas como expectativas, no obstante el integrando no es asociado formalmente con una distribución de probabilidades, así su normalización no es un tema de interés, sino la normalización de la probabilidad de transición resultante.

En el formalismo de trayectorias que aquí se describe, la distribución tiempo-dependiente obtenida como una marginalización está normalizada por construcción, pues

$$\int \rho(x|t) dx = \int \int \delta(\tilde{x}(t) - x) \varrho[\tilde{x}] \mathcal{D}\tilde{x} dx \quad (3.28)$$

$$= \int \varrho[\tilde{x}] \mathcal{D}\tilde{x} \quad (3.29)$$

$$= 1. \quad (3.30)$$

La distribución tiempo-dependiente está normalizada. Y como el instante en el cual se realiza la marginalización es arbitrario, entonces esta normalización se conserva. De hecho, la distribución tiempo dependiente satisface la ecuación de continuidad por construcción, teniéndose que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle \quad (3.31)$$

$$= \langle \dot{\tilde{x}}(t) \delta'(\tilde{x}(t) - x) \rangle \quad (3.32)$$

$$= - \left\langle \dot{\tilde{x}}(t) \frac{\partial}{\partial x} \delta(\tilde{x}(t) - x) \right\rangle \quad (3.33)$$

$$= - \frac{\partial}{\partial x} \langle \dot{\tilde{x}}(t) \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle. \quad (3.34)$$

Esta relación nos permite identificar una expresión para la densidad de corriente

(o flujo) $J(x|t)$, dada por

$$J(x|t) = \langle \dot{\tilde{x}}(t) \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle . \quad (3.35)$$

La ecuación de continuidad no es una ecuación cerrada para la distribución de probabilidad. En general, en el contexto de la estadística dependiente del tiempo, la ecuación de continuidad se usa en conjunto con alguna expresión fenomenológica que relacione la distribución de probabilidad ρ con la densidad de corriente J . De esta manera, se obtiene un sistema de ecuaciones cerrado, permitiendo encontrar soluciones. En el contexto del formalismo de trayectorias, vemos que tanto la densidad de corriente J como la distribución de probabilidad ρ dependen de la distribución funcional ϱ . Esto quiere decir que cualquier relación fenomenológica entre estas cantidades debe estar contenida en la distribución de trayectorias ϱ .

3.4. Principio de Máximo Calibre.

En función de una teoría tiempo-dependiente es posible definir una probabilidad funcional ϱ que se relacione con la distribución tiempo-dependiente ρ a través de la ecuación del corte (3.27). Pero en este procedimiento surgen dos dificultades: (a) no existe un procedimiento único para obtener distribuciones funcionales a partir de la teoría tiempo-dependiente. Dependiendo de la teoría microscópica (determinista o estocástica) existen distintos procedimientos para escribir la probabilidad de transición como una integral de caminos. Por otra parte (b), la distribución de trayectorias ϱ contiene más información que la distribución tiempo dependiente ρ . Mostramos, de hecho, como obtener la segunda a partir de la primera. Es por esto que, en principio, podría existir más de una distribución de trayectorias que coincida

con la distribución dependiente del tiempo. Esto, además de representar un problema, es inconsistente con el marco teórico propuesto, pues la distribución funcional debería ser construida considerando el comportamiento temporal de los microestados, y no a partir del comportamiento de una distribución macroscópica.

En esta sección, mostraremos un camino alternativo para construir la distribución funcional ϱ que caracteriza el sistema a partir de consideraciones microscópicas y macroscópicas sobre el comportamiento del sistema. Para esto, nos basaremos en las ideas propuestas por Jaynes para describir este tipo de sistemas.

El *calibre* C es una generalización de la entropía de información para sistemas en que la variable aleatoria corresponde a una trayectoria. Corresponde a un funcional de la distribución de trayectorias ϱ , y cuantifica la certidumbre que ofrece la descripción estadística del sistema.

El calibre $C[\varrho]$ se define como

$$C[\varrho] = - \int \varrho[\tilde{x}] \ln \frac{\varrho[\tilde{x}]}{\pi[\tilde{x}]} \mathcal{D}\tilde{x}, \quad (3.36)$$

donde $\pi[\tilde{x}]$ es una distribución a priori. Esto quiere decir que el calibre es una entropía relativa en el espacio de trayectorias, donde la distribución a priori describe las hipótesis que se suponen para el sistema de manera previa a la inclusión de restricciones.

El principio de máximo calibre establece un procedimiento para la obtención de distribuciones funcionales a partir de restricciones sobre la evolución de su dinámica.

Podemos enunciarlo de la siguiente manera: Dado un conjunto de restricciones y una distribución a priori $\pi[\tilde{x}]$, la distribución de probabilidad funcional ϱ que describe de forma menos sesgada (es decir, sin agregar información adicional) el comportamiento de las restricciones, es la que maximiza el calibre. La distribución ϱ obtenida actualiza la información contenida en la distribución a priori para que incluya las restricciones de la mejor manera.

Si consideramos como restricciones las expectativas de un conjunto de funcionales $\langle F_n[\tilde{x}] \rangle = f_n$, con $n = 1, \dots, M$, éstas pueden ser incluídas usando multiplicadores de Lagrange λ_n . Debemos también incluir la condición de normalización como restricción $\langle 1 \rangle = 1$ con multiplicador de Lagrange λ . Si maximizamos el calibre incluyendo estas restricciones, se obtiene

$$0 = \frac{\delta}{\delta \varrho[\tilde{x}]} \left(C[\varrho] - \lambda \langle 1 \rangle - \sum_n \lambda_n F_n[\tilde{x}'] \right) \quad (3.37)$$

$$= -\ln \frac{\varrho[\tilde{x}]}{\pi[\tilde{x}]} - 1 - \lambda - \sum_n \lambda_n F_n[\tilde{x}], \quad (3.38)$$

donde hemos usado que

$$\frac{\delta}{\delta \varrho[\tilde{x}]} \langle F[\tilde{x}] \rangle = F[\tilde{x}], \quad (3.39)$$

debido a que las expectativas son lineales en la distribución ϱ . Luego, si despejamos la distribución funcional ϱ , se obtiene

$$\varrho[\tilde{x}] = \frac{\pi[\tilde{x}]}{Z(\lambda_1, \dots, \lambda_M)} \exp \left(- \sum_n \lambda_n F_n[\tilde{x}] \right). \quad (3.40)$$

Esta solución mantiene la misma estructura que las soluciones obtenidas con el principio de máximo calibre. La función partición $Z(\lambda_1, \dots, \lambda_M)$ es una constante de normalización, dada por

$$Z(\lambda_1, \dots, \lambda_M) = \int \pi[\tilde{x}] \exp \left(- \sum_n \lambda_n F_n[\tilde{x}] \right) \mathcal{D}\tilde{x}, \quad (3.41)$$

y que permite relacionar las restricciones con los multiplicadores de Lagrange a través de la expresión

$$f_n = \langle F_n \rangle = -\frac{\partial}{\partial \lambda_n} \ln Z(\lambda_1, \dots, \lambda_M). \quad (3.42)$$

Estas ecuaciones son análogas a las soluciones obtenidas con el principio de máxima entropía para sistemas macroscópicos en equilibrio; la distribución de probabilidad depende exponencialmente de las cantidades restringidas y el valor que dichas restricciones toman puede obtenerse a partir de derivadas del logaritmo de la función partición Z respecto a los multiplicadores de Lagrange λ_n .

La ventaja de este formalismo, en comparación con la estadística tiempo-dependiente, es que en este caso podemos calcular expectativas de funcionales que dependen explícitamente del tiempo. Esta dependencia puede ser tan general como pretendamos, pero nos concentraremos en funcionales G que dependen localmente del tiempo a través de las trayectorias. Es decir, tomaremos expectativas de funciones $G(\tilde{x}(t), \dot{\tilde{x}}(t))$ que dependen de los valores de la trayectoria y su derivada evaluadas en un instante determinado. Vemos que esta cantidad depende explícitamente de la trayectoria, pero además depende del tiempo. Eso quiere decir que su valor de expectativa también puede depender del tiempo.

Consideremos restricciones dependientes del tiempo, de la forma $G(\tilde{x}(t), \dot{\tilde{x}}(t)) = g_n(t)$ ($n = 1, \dots, M$). Al maximizar el calibre, esta restricción debe cumplirse para todo tiempo $t \in [t_i, t_f]$, por lo que para incluirla usando multiplicadores de Lagrange, es necesario considerar también multiplicadores de Lagrange tiempo dependientes

$\lambda_n(t)$. Luego, el funcional auxiliar a maximizar toma la forma

$$\bar{C}[\varrho] = C[\varrho] - \lambda \langle 1 \rangle - \sum_n \int_{t_i}^{t_f} \lambda_n(t) \langle G_n(\tilde{x}(t), \dot{\tilde{x}}(t)) \rangle dt. \quad (3.43)$$

Tomando la derivada funcional de esta cantidad respecto a ϱ , se obtiene

$$0 = \frac{\delta}{\delta \varrho} \left(C[\varrho] - \lambda \langle 1 \rangle - \sum_n \int_{t_i}^{t_f} \lambda_n(t) \langle G_n(\tilde{x}'(t), \dot{\tilde{x}}'(t)) \rangle dt \right) \quad (3.44)$$

$$= -\ln \frac{\varrho[\tilde{x}]}{\pi[\tilde{x}]} - 1 - \lambda - \sum_n \lambda_n(t) G_n(\tilde{x}(t), \dot{\tilde{x}}(t)) dt. \quad (3.45)$$

Despejando la distribución ϱ obtenemos nuevamente una solución exponencial de la forma

$$\varrho[\tilde{x}] = \frac{\pi[\tilde{x}]}{Z[\lambda_1, \dots, \lambda_M]} \exp \left(- \sum_n \int_{t_i}^{t_f} \lambda_n(t) G_n(\tilde{x}(t), \dot{\tilde{x}}(t)) dt \right). \quad (3.46)$$

Esta vez la función partición es un funcional de los multiplicadores de Lagrange, dada por

$$Z[\lambda_1, \dots, \lambda_M] = \int \pi[\tilde{x}] \exp \left(- \sum_n \lambda_n(t) G_n(\tilde{x}(t), \dot{\tilde{x}}(t)) dt \right). \quad (3.47)$$

La relación entre las restricciones y los multiplicadores de Lagrange mantiene la misma estructura formal, no obstante las derivadas respecto a λ_n deben ser tomadas como derivadas funcionales, pues ahora estas cantidades dependen del tiempo

$$g_n(t) = \langle G_n(\tilde{x}(t), \dot{\tilde{x}}(t)) \rangle = - \frac{\delta}{\delta \lambda_n(t)} \ln Z[\lambda_1, \dots, \lambda_M]. \quad (3.48)$$

Vemos como el principio de máximo calibre permite obtener descripciones tiempo-dependientes para sistemas macroscópicos. La descripción obtenida dependerá de las restricciones impuestas, de la descripción de la variable microscópica (que se hereda desde la descripción del espacio de fases), y también de la distribución a priori escogida $\pi[\tilde{x}]$.

El procedimiento detallado aquí permite describir sistemas tiempo-dependientes a partir de restricciones. Una vez especificadas las restricciones y la distribución a priori, la maximización del calibre entrega una descripción única para dicho sistema. Este procedimiento muestra un camino para la caracterización de ensambles tiempo-dependientes a partir de restricciones, en un formalismo unificador que permitiría describir la mecánica estadística fuera del equilibrio de una manera análoga a la descripción que la maximización de entropía otorga a la mecánica estadística en equilibrio.

Las restricciones en forma de expectativas se relacionan con la dinámica macroscópica. Esto, en el contexto de la estadística tiempo-dependiente, está relacionado con la ecuación de evolución para la distribución de probabilidad. En la siguiente sección, veremos como la distribución a priori puede ser utilizada para describir la naturaleza predictiva de los sistemas físicos estudiados.

3.5. Problemas predictivos

La distribución a priori que aparece en la definición del calibre permite hacer consideraciones explícitas sobre el estado del sistema. Esta distribución de probabilidades, que en el contexto del principio de máxima entropía hace explícito el principio de igual probabilidad a priori, en general, en otros trabajos previos también es considerada uniforme. En nuestro caso, usaremos la distribución a priori para distinguir entre la dinámica del sistema, y la información que se tiene sobre el estado del sistema, que da cuenta de la naturaleza del problema que se busca resolver.

En el caso de la mecánica estadística fuera del equilibrio, la única información ajena a la dinámica que se tiene sobre el sistema son las condiciones iniciales para la distribución tiempo dependiente $\rho(x|t_i) = \rho_0(x)$. Esta información a priori, que en este caso sí hace referencia a un estado previo en el pasado, será representada a través de la distribución a priori $\pi[\tilde{x}] = \rho_0(\tilde{x}(0))$. La maximización del calibre actualiza la información del estado inicial de manera que su evolución temporal sea compatible con las restricciones.

Las teorías tiempo-dependientes presentes en la mecánica estadística fuera del equilibrio usualmente tratan un problema predictivo. Esto significa que realizan estimaciones sobre el comportamiento de un sistema a partir de información sobre su pasado. En el contexto del principio de máximo calibre, diremos que nuestros modelos describen un problema o situación predictivas cuando la distribución a priori que asumimos para caracterizar el comportamiento de un sistema depende sólo de la condición inicial de las trayectorias. Si consideramos una distribución de trayectorias de la forma $\varrho[\tilde{x}] = \pi[\tilde{x}]e^{-G[\tilde{x}]} / Z$ vemos que la expectación de un funcional arbitrario $F[\tilde{x}]$ puede escribirse de la forma

$$\langle F[\tilde{x}] \rangle = \int \frac{\pi[\tilde{x}]}{Z} \exp(-G[\tilde{x}]) F[\tilde{x}] \mathcal{D}\tilde{x} \quad (3.49)$$

$$= \int \frac{\rho_0(\tilde{x}(0))}{Z} \exp(-G[\tilde{x}]) F[\tilde{x}] \mathcal{D}\tilde{x} \quad (3.50)$$

$$= \int \left(\int \frac{\delta(\tilde{x}(0) - x')}{Z} \exp(-G[\tilde{x}]) F[\tilde{x}] \mathcal{D}\tilde{x} \right) \rho_0(x') dx'. \quad (3.51)$$

Luego, la expectación del funcional F puede escribirse como la convolución

$$\langle F[\tilde{x}] \rangle = \int \langle F[\tilde{x}] \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'} \rho_0(x') dx', \quad (3.52)$$

donde la expectación $\langle F[\tilde{x}] \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'}$ es una expectación que debe ser tomada conside-

rando sólo trayectorias que satisfacen la condición inicial $\tilde{x}(t_i) = x'$. Esta expectación corresponde a un sistema con una distribución a priori que describe una situación de certeza absoluta, de la forma $\pi[\tilde{x}] = \delta(\tilde{x}(t_i) - x')$. La ecuación (3.52) muestra que las soluciones para distribuciones a priori que dependen arbitrariamente de las condiciones iniciales de los microestados pueden ser calculadas a partir de una convolución entre la solución con condiciones iniciales de certeza absoluta y la distribución de a priori del sistema.

Esto permite definir operadores para calcular expectativas de cantidades que dependen explícitamente de las trayectorias, pero en el marco de trabajo tiempo-dependiente. Por ejemplo, el flujo puede escribirse como la convolución

$$\langle \dot{\tilde{x}}(t) \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle = \int \langle \dot{\tilde{x}}(t) \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'} \rho_0(x') dx'. \quad (3.53)$$

Si proveemos una expresión explícita para la distribución de trayectorias, es posible calcular la expectación con condición inicial de certeza absoluta $\langle \dot{\tilde{x}}(t) \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'}$ como una función de las variables x , x' y t . Con esto, es posible expresar el flujo como una convolución que depende sólo del estado inicial y que no involucra trayectorias de forma explícita, pues estas ya están consideradas en el cálculo de la expectación $\langle \dot{\tilde{x}}(t) \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'}$.

Un caso de particular interés ocurre si evaluamos la identidad (3.52) en la ecuación del corte (3.27). La expresión obtenida para la distribución tiempo-dependiente como función de la distribución de condiciones iniciales describe la evolución temporal del sistema y corresponde a

$$\langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle = \int \langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'} \rho_0(x') dx', \quad (3.54)$$

donde podemos identificar la expectación $\langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'}$ con la probabilidad de transición del sistema

$$P(x|t; x') = \langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'} = \int \frac{\exp(-G[\tilde{x}])}{Z} \delta(\tilde{x}(t_i) - x') \delta(\tilde{x}(t) - x) \mathcal{D}\tilde{x}. \quad (3.55)$$

La probabilidad de transición (3.55) contiene toda la información necesaria para describir la dinámica del sistema, y permite obtener la distribución tiempo-dependiente del sistema con condiciones iniciales arbitrarias. La ecuación (3.55) muestra explícitamente como calcular esta cantidad a partir de la distribución de trayectorias.

Teniendo una expresión explícita para la distribución de probabilidad de trayectorias es posible construir una ecuación diferencial para la distribución tiempo-dependiente $\rho(x|t)$ a través de la ecuación de continuidad. Esta ecuación coincide con la ecuación de Feynman-Kac del sistema. La probabilidad de transición definida en la ecuación (3.55) también satisface la ecuación de Feynman-Kac del sistema, con condiciones iniciales de certeza absoluta $P(x|t = t_i; x') = \delta(x - x')$.

3.6. Problemas no-predictivos

En la sección anterior mostramos que la estructura de la distribución a priori puede ser utilizada para describir sistemas predictivos. Pero, como mencionamos previamente, la información a priori antecede a la dinámica de forma jerárquica, no temporal. Así, podemos considerar distribuciones a priori que no sólo describan la condición inicial del sistema, sino también información relacionada con el sistema en otros instantes.

Así, la estructura de la distribución a priori puede ser escogida de manera que la dinámica del sistema macroscópico se vea influenciada por información tanto del pasado, como también de tiempos futuros. Por ejemplo, si tomamos una distribución de la forma $\pi[\tilde{x}] = \rho_0(\tilde{x}(t_i), \tilde{x}(t_f))$, podemos considerar situaciones en que se conoce la distribución de estados iniciales y finales de cada una de las trayectorias. La dinámica obtenida al considerar una distribución a priori de esta forma será compatible con las condiciones iniciales y finales descritas, e interpola esta información para tiempos intermedios $t_i < t < t_f$ usando la información de la distribución actualizada $\varrho[\tilde{x}]$ que se obtiene maximizando el calibre.

3.6.1. Retrodicción

La distribución a priori $\pi[\tilde{x}] = \rho_0(\tilde{x}(t_i), \tilde{x}(t_f))$ descrita en el párrafo anterior permite realizar retrodicción en sistemas macroscópicos. La retrodicción consiste en una estimación de las características del sistema a partir de información de un estado futuro [21]. Como se mencionó en el capítulo 1, nos referiremos a un problema como retrodictivo cuando se busque determinar las propiedades de un sistema tiempo-dependiente conociendo el estado del sistema en un tiempo inicial y en un tiempo final, simultáneamente.

La retrodicción, en sistemas descritos por una distribución de probabilidades tiempo-dependiente $\rho(x|t)$, consiste en la estimación de esta distribución a partir de asumir conocidas una distribución inicial $\rho_i(x|t_i)$ y una distribución final $\rho_f(x|t_f)$. En sistemas descritos usando el principio de máximo calibre, la retrodicción puede llevarse a cabo considerando como información a priori una distribución para los estados finales e iniciales del sistema $\pi[\tilde{x}] = \rho_0(\tilde{x}(t_i), \tilde{x}(t_f))$. Esta es una distribución de probabilidad conjunta para los valores inicial y final de las trayectorias. La

llamaremos, por su estructura, distribución a priori retrodictiva.

Si consideramos distribuciones de trayectorias obtenidas a través de la maximización del calibre, de la forma $\varrho[\tilde{x}] = \pi[\tilde{x}]e^{-G[\tilde{x}]} / Z$, podemos definir la expectación con condiciones de certeza absoluta

$$\langle F[\tilde{x}] \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'}^{\tilde{x}(t_f)=x''} = \int \frac{\exp(-G[\tilde{x}])}{Z} \delta(\tilde{x}(t_i) - x') \delta(\tilde{x}(t_f) - x'') \mathcal{D}\tilde{x}, \quad (3.56)$$

que permite calcular las expectativas como una convolución de la distribución conjunta

$$\langle F[\tilde{x}] \rangle = \int \int \langle F[\tilde{x}] \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'}^{\tilde{x}(t_f)=x''} \rho_0(x', x'') dx' dx''. \quad (3.57)$$

De igual forma que en el caso predictivo, podemos identificar la probabilidad de transición $P(x|t; x', x'') = \langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'}^{\tilde{x}(t_f)=x''}$ que permite escribir la distribución tiempo dependiente

$$\langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle = \int \int P(x|t; x', x'') \rho_0(x', x'') dx' dx''. \quad (3.58)$$

Esta probabilidad de transición representa un subconjunto de las trayectorias del caso predictivo. La retrodicción es una estimación que actualiza la información predictiva. Esta relación se puede escribir expresamente como

$$\langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'} = \int \langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'}^{\tilde{x}(t_f)=x''} dx''. \quad (3.59)$$

La distribución tiempo dependiente satisface las condiciones de borde

$$\langle \delta(\tilde{x}(t_i) - x) \rangle = \int \rho_0(x', x'') dx'', \quad (3.60)$$

y

$$\langle \delta(\tilde{x}(t_f) - x) \rangle = \int \rho_0(x', x'') dx', \quad (3.61)$$

mientras que la probabilidad de transición $P(x|t; x', x'')$ satisface las condiciones de borde

$$\langle \delta(\tilde{x}(t_i) - x') \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'}^{\tilde{x}(t_f)=x''} = \delta(x - x'), \quad (3.62)$$

y

$$\langle \delta(\tilde{x}(t_f) - x'') \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'}^{\tilde{x}(t_f)=x''} = \delta(x - x''). \quad (3.63)$$

En el caso en que las condiciones iniciales y finales se miden de forma independiente con distribuciones ρ_i y ρ_f , respectivamente, la distribución conjunta ρ_0 toma la forma $\rho_0(x', x'') = \rho_i(x')\rho_f(x'')$.

3.7. Recursividad en las integrales

Para obtener cantidades macroscópicas a partir de las teorías descritas por el formalismo del principio de máximo calibre, tendremos que resolver integrales funcionales de la forma

$$\bar{I}(x, t^*; x', t_i, t_f) = \int \delta(\tilde{x}(t_i) - x') \delta(\tilde{x}(t^*) - x) \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} L(t, \tilde{x}(t), \dot{\tilde{x}}(t)) dt \right) \mathcal{D}\tilde{x}. \quad (3.64)$$

La segunda delta de Dirac en el integrando la evaluamos en un tiempo intermedio $t_i \leq t^* \leq t_f$. A través de esta integral podremos evaluar la función partición tanto del modelo predictivo como del modelo retrodictivo, y también podremos evaluar las probabilidades de transición asociadas a dicho sistema.

Podemos discretizar esta cantidad de la forma

$$\bar{I}_N = \int \exp \left(- \sum_{n=1}^N L(t_n, x_n, \frac{x_n - x_{n-1}}{\Delta t}) \Delta t \right) dx_1 \dots dx_{k-1} dx_{k+1} \dots dx_N \Bigg|_{x_0=x'}^{x_k=x}, \quad (3.65)$$

donde escogemos el punto k de la discretización tal que el tiempo asociado a este punto t_k sea el más cercano a t^* . Vemos que el caso en que sólo el tiempo inicial

está fijo puede obtenerse integrando I respecto a x . Además, si el tiempo fijo t^* no coincide con los extremos del intervalo temporal, la integral puede separarse de la forma

$$\bar{I}_N = \bar{I}_{k+1} \left(\int \exp \left(- \sum_{n=k+1}^N L(t_n, x_n, \frac{x_n - x_{n-1}}{\Delta t}) \Delta t \right) dx_{k+1} \dots dx_N \right) \Big|_{x_k=x}, \quad (3.66)$$

Luego, todas las integrales pueden expresarse en función de la integral con tiempo inicial y tiempo final fijos

$$\begin{aligned} I(x'', t_f; x', t_i) &= \bar{I}(x'', t_f; x', t_i, t_f) \\ &= \int \delta(\tilde{x}(t_i) - x') \delta(\tilde{x}(t_f) - x'') \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} L(t, \tilde{x}(t), \dot{\tilde{x}}(t)) dt \right) \mathcal{D}\tilde{x}. \end{aligned} \quad (3.67)$$

Esta integral es divergente incluso en las situaciones más simples. Las funciones partición del caso predictivo y retrodictivo pueden expresarse, respectivamente, como

$$Z_{\text{pred}} = \int I(x'', t_f; x', t_i) dx'', \quad (3.68)$$

$$Z_{\text{retro}} = I(x'', t_f; x', t_i). \quad (3.69)$$

Al ser cantidades divergentes, estas funciones partición deben ser expresadas en forma discreta en cada una de las expectativas que se calculen. Así, en el caso discreto, existen expectativas para las cuales los términos divergentes se cancelan. En particular, las probabilidades de transición de los sistemas estudiados en este trabajo resultan ser finitas y pueden escribirse como

$$P_{\text{pred}}(x|t; x') = \frac{\int I(x, t; x', t_i) I(x'', t_f; x, t) dx''}{\int I(x'', t_f; x', t_i) dx''}, \quad (3.70)$$

$$P_{\text{retro}}(x|t; x', x'') = \frac{I(x, t; x', t_i) I(x'', t_f; x, t)}{I(x'', t_f; x', t_i)}. \quad (3.71)$$

En estas dos últimas expresiones, las integrales y los cocientes deben ser calculadas en la representación discreta para tomar posteriormente el límite continuo. La expresión discreta de esta integral

$$I_N = \int \exp \left(- \sum_{n=1}^N L(t_n, x_n, \frac{x_n - x_{n-1}}{\Delta t}) \Delta t \right) dx_1 \dots dx_{N-1} \Bigg|_{x_0=x'}^{x_N=x''}, \quad (3.72)$$

puede ser calculada a partir de la relación recursiva

$$I_N = \int \exp \left(-L(t_N, x_N, \frac{x_N - x_{N-1}}{\Delta t}) \Delta t \right) I_{N-1} dx_{N-1} \Bigg|_{x_0=x'}^{x_N=x''}. \quad (3.73)$$

La validez de estas expresiones se restringe a la convergencia de las integrales.

Capítulo 4

Sistemas difusivos homogéneos

La mecánica estadística en equilibrio permite relacionar la temperatura de los sistemas macroscópicos con la energía promedio de sus componentes microscópicas. La temperatura de un sistema es la manifestación macroscópica del movimiento microscópico de sus moléculas, lo que otorga un carácter cinético a los fenómenos térmicos a través del principio de equipartición de la energía [53].

Fuera del equilibrio, la naturaleza cinética de la temperatura puede evidenciarse en el fenómeno del movimiento browniano. Como Einstein propuso, a partir de consideraciones termodinámicas y el uso de la teoría cinética [54], el movimiento de una partícula suspendida en un medio viscoso puede ser explicado a partir de la interacción entre la partícula y las moléculas del medio. El movimiento estocástico de la partícula depende explícitamente de la temperatura del medio y da cuenta del intercambio de energía producido por las colisiones entre la partícula estudiada y las partículas del medio. Estudiaremos cómo esta dinámica macroscópica surge desde restricciones sobre el promedio de la energía cinética de las partículas y calcularemos explícitamente las probabilidades de transición.

El modelo predictivo de este sistema es ampliamente discutido en la literatura. No obstante, contrastaremos estos resultados con las soluciones obtenidas para el modelo retrodictivo. Además, consideraremos una restricción tiempo-dependiente, por lo que los resultados obtenidos pueden ser interpretados como sistemas en los que la temperatura del medio cambia en función del tiempo. Discutiremos las diferencias entre estos dos modelos en el contexto de la irreversibilidad de las soluciones.

4.1. Difusión browniana estándar

Consideremos la distribución de probabilidad de trayectorias que se obtiene al maximizar el calibre para una partícula unidimensional tomando como restricción la expectación del término cinético

$$\langle \dot{\tilde{x}}^2(t) \rangle = k(t). \quad (4.1)$$

En esta restricción, hemos decidido no incluir la masa. Su ausencia será justificada al ajustar los parámetros del modelo.

La distribución de trayectorias para este sistema se puede obtener fácilmente con los métodos ya estudiados en la sección anterior. La solución corresponde a una distribución gaussiana en las velocidades dada por

$$\varrho[\tilde{x}] = \frac{\pi[\tilde{x}]}{Z[\beta]} \exp\left(-\int_{t_i}^{t_f} \beta(t) \dot{\tilde{x}}^2(t) dt\right). \quad (4.2)$$

Esta distribución es una distribución gaussiana diagonal en las velocidades, en el sentido de que no existe un acoplamiento entre velocidades correspondientes a tiempos distintos. Esto quiere decir que la velocidad $\dot{\tilde{x}}(t)$ asociada a un tiempo específico,

sólo presenta correlaciones consigo misma, y no con velocidades correspondientes a otros tiempos, resultando en una dinámica Markoviana [55]. Esta estructura de la distribución de probabilidad es consecuencia directa de la restricción escogida.

Las trayectorias más probables para este sistema pueden obtenerse a partir de la derivada funcional de la distribución de trayectorias, que corresponde a

$$\frac{\delta \varrho}{\delta \tilde{x}(t)} = \left(\frac{d}{dt} [2\beta(t)\dot{\tilde{x}}(t)] \right) \varrho[\tilde{x}]. \quad (4.3)$$

Vemos entonces que las trayectorias más probables, que se obtienen al igualar esta derivada a cero, satisfacen

$$\frac{d}{dt} (\beta(t)\dot{\tilde{x}}(t)) = 0. \quad (4.4)$$

Para calcular explícitamente la función partición, el promedio de la energía cinética y la distribución tiempo-dependiente, es necesario especificar cuál es la estructura de la distribución a priori $\pi[\tilde{x}]$. Esto requerirá distinguir entre sistemas predictivos y retrodictivos.

4.1.1. Predicción

Para sistemas predictivos en los que la distribución a priori toma la forma $\pi[\tilde{x}] = \rho_0(\tilde{x}(t_i))$, podemos realizar los cálculos considerando una distribución con condiciones iniciales de certeza absoluta $\pi[\tilde{x}] = \delta(x - x')$ y luego convolucionar los resultados con la distribución inicial arbitraria que representa el estado inicial del sistema.

La trayectoria más probable del sistema satisface la ecuación (4.4). La condición inicial de certeza absoluta $\tilde{x}(t_i) = x'$ no es suficiente para obtener una solución única a partir de esta ecuación diferencial. No obstante, la probabilidad de las trayectorias depende de el cuadrado de las velocidades, y alcanza su mayor valor cuando la

partícula no se mueve. Por lo tanto, de todas las trayectorias que satisfacen (4.4), la trayectoria más probable para el sistema predictivo corresponde a $\tilde{x}(t) = x'$.

A pesar de esto, la trayectoria más probable es sólo resultado del comportamiento colectivo de las trayectorias. Las trayectorias individuales son estocásticas y en general no diferenciables. Esto se debe a que sus velocidades se encuentran descorrelacionadas para distintos tiempos. La figura 4.1 representa un muestreo de trayectorias al suponer una distribución gaussiana para las velocidades en un intervalo de tiempo Δt discreto. Las trayectorias dan cuenta de la certeza absoluta en las condiciones iniciales del modelo predictivo. Además, es posible ver la descorrelación en las velocidades, que en un intervalo de tiempo $\Delta t \rightarrow 0$ manifiesta un comportamiento fractal.

Por otro lado, podemos expresar la función partición del sistema (con condiciones iniciales de certeza absoluta) como

$$Z[\beta] = \int \delta(\tilde{x}(t_i) - x') \exp\left(-\int_{t_i}^{t_f} \beta(t) \dot{\tilde{x}}(t) dt\right) \mathcal{D}\tilde{x} = \int_{\tilde{x}(t_i)=x'} \exp\left(-\int_{t_i}^{t_f} \beta(t) \dot{\tilde{x}}(t) dt\right) \mathcal{D}\tilde{x}, \quad (4.5)$$

Usando la discretización que definimos en el capítulo anterior, esta integral puede ser representada como

$$Z[\beta] \rightarrow \int \exp\left(-\frac{1}{\Delta t} \sum_{n=1}^N \beta_n (x_n - x_{n-1})^2\right) dx_1 \dots dx_N. \quad (4.6)$$

Esta integral puede ser calculada recursivamente, comenzando con la integral de x_N . Vemos que cada término x_n aparece en dos cuadrados, salvo los valores inicial y final de la trayectoria, que aparecen en sólo uno. Si comenzamos integrando el valor final de la trayectoria, obtendremos una integral idéntica a la anterior, pero con un

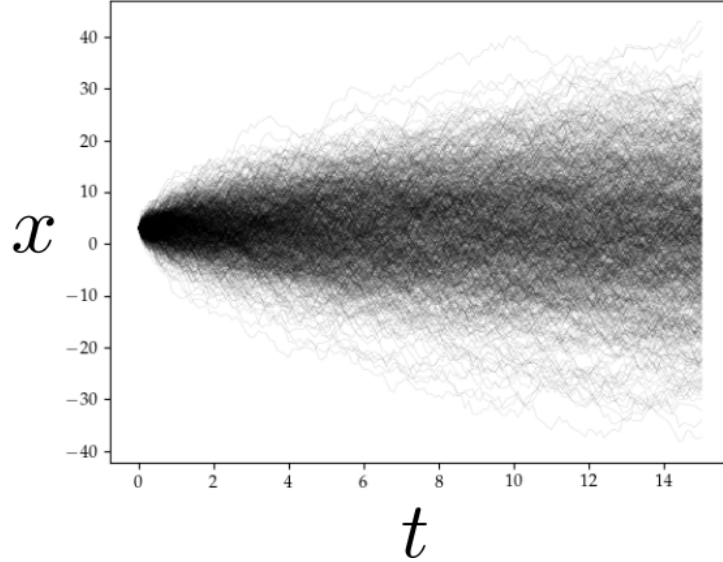


Figura 4.1: Muestreo de trayectorias discretas representativo del problema difusivo homogéneo que estamos estudiando. El muestreo se hizo usando un intervalo discreto de duración $\Delta t = 0.1$ en que a partir de una condición inicial $x' = 3$, se escogió una velocidad aleatoria a desde una distribución gaussiana y se evolucionó la posición para 1000 semillas con la misma condición inicial. La distribución de velocidades se escogió de manera que fuese consistente con la distribución de trayectorias del sistema, usando un multiplicador de Lagrange constante $\beta = 1$.

factor multiplicativo y con una variable de integración menos. Esto quiere decir que al hacer el cálculo recursivo se obtiene

$$Z[\beta] \rightarrow \int \exp\left(-\frac{1}{\Delta t} \sum_{n=1}^N \beta_n (x_n - x_{n-1})^2\right) dx_1 \dots dx_N \quad (4.7)$$

$$= \sqrt{\frac{\pi \Delta t}{\beta_N}} \int \exp\left(-\frac{1}{\Delta t} \sum_{n=1}^{N-1} \beta_n (x_n - x_{n-1})^2\right) dx_1 \dots dx_{N-1} \quad (4.8)$$

$$= (\pi \Delta t)^{N/2} \prod_{n=1}^N \frac{1}{\sqrt{\beta_n}}. \quad (4.9)$$

En el límite continuo $\Delta t \rightarrow 0$ y $N \rightarrow \infty$, esta integral no converge a un valor

finito. Podemos usar la expresión discreta para escribir el promedio de la energía cinética como

$$\langle \dot{\tilde{x}}^2(t_k) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'} \rightarrow \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial}{\partial x_k} \ln Z^{(N)}, \quad (4.10)$$

donde $Z^{(N)}$ es la función partición predictiva discretizada $Z^{(N)} = (\pi\Delta t)^{N/2} \prod_{n=1}^N 1/\sqrt{\beta_n}$.

Si evaluamos esta cantidad, obtenemos que el promedio del término cinético corresponde a

$$\langle \dot{\tilde{x}}^2(t_k) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'} \rightarrow \frac{1}{2\beta_k \Delta t}. \quad (4.11)$$

Esta cantidad nuevamente es divergente. Pero esta divergencia es consistente con la correlación de velocidades

$$\langle \dot{\tilde{x}}(t) \dot{\tilde{x}}(t') \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'} = \frac{\delta(t-t')}{2\beta(t)}, \quad (4.12)$$

que se obtiene a partir de una distribución gaussiana. Esto quiere decir que la divergencia puede interpretarse como

$$\langle \dot{\tilde{x}}^2(t) \rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\beta_k \Delta t} = \frac{\delta(0)}{2\beta(t)}. \quad (4.13)$$

Vemos que la restricción que impusimos al promedio de la energía cinética conduce a un sistema cuyas velocidades se encuentran descorrelacionadas a distintos tiempos. La presencia de una divergencia es consistente con estas correlaciones, pero impide ajustar el multiplicador de Lagrange $\beta(t)$ usando la expectación restringida, pues esta cantidad no posee un valor finito.

Probabilidad de Transición

La probabilidad de transición del sistema predictivo puede escribirse como la expectación

$$P(x|t; x') = \langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'} . \quad (4.14)$$

La representación discretizada de esta integral de trayectorias puede escribirse como

$$P(x|t; x') \rightarrow \frac{1}{Z^{(N)}} \int \exp \left(- \sum_{n=1}^N \frac{\beta_n}{\Delta t} (x_n - x_{n-1})^2 \right) dx_1 \dots dx_{k-1} dx_{k+1} \dots dx_N \Bigg|_{x_0=x'}^{x_k=x} . \quad (4.15)$$

La ecuación (4.15) corresponde a una integral multidimensional de $N - 1$ variables. La función partición $Z^{(N)}$ corresponde a la expresión discreta que obtuvimos previamente, mientras que en la integral múltiple, el valor de la trayectoria en tiempo t_k no es integrado, al igual que el valor de la trayectoria en el tiempo inicial t_i . Para recuperar una expresión en el continuo para esta cantidad, es necesario tomar el límite con $k/N \rightarrow (t - t_i)/(t_f - t_i)$ de manera que el tiempo marginalizado coincida con el tiempo de interés.

Las integrales en (4.15) pueden resolverse desde x_{k+1} hasta x_N , de donde aparece un término multiplicativo que se cancela con parte del producto que aparecen en la función partición. Vemos que esto indica que la probabilidad de encontrar la partícula en la posición x en tiempo t dependerá sólo de información sobre su pasado. Así, es posible escribir la probabilidad de transición como

$$P(x|t; x') \rightarrow \frac{\prod_{n=1}^N \sqrt{\beta_n}}{(\pi \Delta t)^{k/2}} \int \exp \left(- \sum_{n=1}^k \frac{\beta_n}{\Delta t} (x_n - x_{n-1})^2 \right) dx_1 \dots dx_{k-1} \Bigg|_{\tilde{x}(t_i)=x'}^{\tilde{x}(t)=x} . \quad (4.16)$$

La integral restante no es equivalente a la función partición, pues vemos que x_k no está siendo integrado. Esta integral puede ser resuelta recursivamente usando la

identidad

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{(y-x)^2}{A} + \frac{(z-y)^2}{B}\right) dy = \sqrt{\frac{\pi AB}{A+B}} \exp\left(\frac{(z-x)^2}{A+B}\right), \quad (4.17)$$

obteniéndose la expresión discreta

$$P(x|t; x') \rightarrow \left(\pi \Delta t \sum_{n=1}^k \beta_n^{-1}\right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{\Delta t \sum_{n=1}^k \beta_n^{-1}}\right). \quad (4.18)$$

En esta expresión, el ancho del intervalo temporal Δt siempre está acompañado de una suma, por lo que al tomar el límite continuo se recupera una expresión finita, dada por

$$P(x|t; x') = \left(\pi \int_{t_i}^t \beta^{-1}(t') dt'\right)^{-1/2} \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{\int_{t_i}^t \beta^{-1}(t') dt'}\right). \quad (4.19)$$

La probabilidad de transición obtenida también es una distribución gaussiana, centrada en el estado inicial x' para todo tiempo. La figura 4.2 muestra una gráfica de esta solución para distintos tiempos. El ancho cuadrático medio $\sigma^2(t)$ de la distribución aumenta con el tiempo para funciones positivas $\beta(t) > 0$ y está dado por

$$\sigma^2(t) = \frac{1}{2} \int_{t_i}^t \frac{dt'}{\beta(t')}. \quad (4.20)$$

La solución general para la distribución tiempo dependiente, con condiciones iniciales arbitrarias $\rho(x|t_i) = \rho_0(x)$ puede escribirse usando la probabilidad de transición

$$\rho(x|t) = \int P(x|t; x') \rho_0(x') dx'. \quad (4.21)$$

Vemos que la posición promedio, calculada usando la distribución tiempo-dependiente $\langle x \rangle_t$ no cambia, pues

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_t &= \int x \rho(x|t) dx \\ &= \int \left(\int x P(x|t; x') dx \right) \rho_0(x') dx' \\ &= \int x' \rho_0(x') dx' \\ &= \langle x \rangle_{t_i}. \end{aligned} \quad (4.22)$$

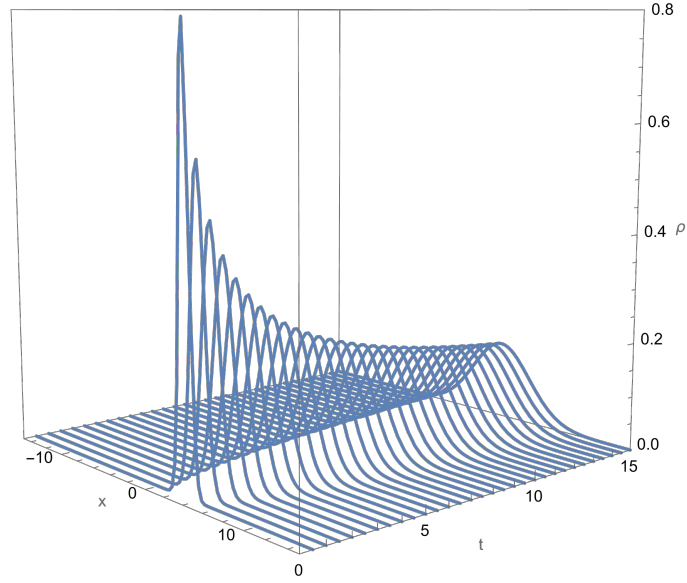


Figura 4.2: Probabilidad de transición para el problema difusivo predictivo descrito en esta sección. Los parámetros de la solución representada son equivalentes a los del muestreo representado en la figura 4.1.

Así mismo, el ancho cuadrático medio de la solución general crece de la misma manera que el ancho cuadrático medio $\sigma^2(t)$ de la probabilidad de transición, teniéndose que

$$\langle (x - \langle x \rangle_t)^2 \rangle_t = \langle (x - \langle x \rangle_{t_i})^2 \rangle_{t_i} + \frac{1}{2} \int_{t_i}^t \frac{dt'}{\beta(t')}. \quad (4.23)$$

Podemos escribir la ecuación diferencial que satisface la distribución de probabilidad tiempo-dependiente a partir de expresar la probabilidad de transición en tiempos cortos. Para $\Delta t \ll 1$, podemos escribir la distribución de probabilidad y la densidad de corriente como

$$\rho(x|t + \Delta t) = \int \frac{1}{Z} e^{-\beta(t) \frac{(x-x')^2}{\Delta t}} \rho(x|t) dx', \quad (4.24)$$

y

$$J(x|t) = \int \frac{1}{Z} \frac{(x-x')}{\Delta t} e^{-\beta(t) \frac{(x-x')^2}{\Delta t}} \rho(x|t) dx'. \quad (4.25)$$

de donde vemos que

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x}\rho(x|t + \Delta t) &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{Z} \int e^{-\beta(t)\frac{(x-x')^2}{\Delta t}} \rho(x|t) dx' \\ &= -\frac{2\beta(t)}{Z} \int \frac{(x-x')}{\Delta t} e^{-\beta(t)\frac{(x-x')^2}{\Delta t}} \rho(x|t) dx'.\end{aligned}\quad (4.26)$$

Se tiene entonces que se satisface la relación

$$J(x|t) = -\frac{1}{4\beta(t)} \frac{\partial}{\partial x} \rho(x|t). \quad (4.27)$$

Reemplazando esta expresión para la densidad de corriente en la ecuación de continuidad, se obtiene la ecuación de difusión, con constante de difusión tiempo-dependiente, dada por

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{4\beta(t)} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}. \quad (4.28)$$

La ecuación (4.28) es la ecuación de Feynman-Kac de este sistema. La probabilidad de transición $P(x|t; x')$ es solución de esta ecuación, con condición inicial de certeza absoluta $P(x|t_i; x') = \delta(x - x')$.

Podemos ver que el multiplicador de Lagrange $\beta(t)$ puede ser ajustado a partir de la evolución del ancho cuadrático medio de la distribución. La dependencia temporal se ve suprimida en el caso de difusión browniana estándar, en que $\beta = 1/2D$ se relaciona con la constante de difusión del sistema.

La relación de Einstein $D = \gamma k_B T$ permite relacionar la constante de difusión de un sistema con su temperatura T , donde γ es la movilidad de la partícula en un medio viscoso. Esto permite escribir el multiplicador de Lagrange de la forma

$$\beta = 1/(4\gamma k_B T), \quad (4.29)$$

mostrando explícitamente como las restricciones en la energía cinética de la partícula son consistentes con la idea de que está interactúa térmicamente con el medio.

En el caso general en que β depende del tiempo, podemos interpretar esto como una dependencia temporal en la temperatura del sistema. Y podemos cerrar la descripción del sistema a partir de la relación

$$\frac{1}{\beta(t)} = 2 \frac{d}{dt} \langle (x - \langle x \rangle_t)^2 \rangle_t, \quad (4.30)$$

que puede ser ajustado usando información medible sobre el sistema físico.

4.1.2. Retrodicción

Consideraremos ahora el caso retrodictivo con condiciones iniciales de certeza absoluta dado por la distribución a priori $\pi[\tilde{x}] = \delta(\tilde{x}(t_i) - x')\delta(\tilde{x}(t_f) - x'')$. Calcularemos de nuevo las cantidades que calculamos para el sistema predictivo. En particular, el cálculo de la probabilidad de transición de este sistema nos permitirá escribir la solución general con distribución a priori retrodictiva arbitraria.

Vemos en este caso que la trayectoria más probable, descrita por la ecuación diferencial (4.4), queda unívocamente determinada por la condición inicial y final de la trayectoria, que es información conocida con certeza absoluta. Esta trayectoria corresponde a

$$\tilde{x}(t) = \frac{x' \int_t^{t_f} dt' / \beta(t') + x'' \int_{t_i}^t dt' / \beta(t')}{\int_0^T dt' / \beta(t')}. \quad (4.31)$$

Un muestreo de trayectorias (figura 4.3) puede realizarse a partir del mismo procedimiento discreto que en el caso predictivo. En este caso, sólo las trayectorias que satisfacen tanto la condición final como la condición inicial tienen probabilidades no nulas, por lo que debe filtrarse las trayectorias obtenidas aleatoriamente. Esto da cuenta del tipo de situaciones que permite describir un modelo retrodictivo. Son situaciones en que el espacio de trayectorias se ve restringido por una condición inicial conocida, pero sin cambiar su estructura previa a esta suposición. Esto

puede reflejarse tanto en situaciones físicas en que existen atractores para la dinámica microscópica, o en aplicaciones estadísticas para la interpretación de datos con información incompleta.

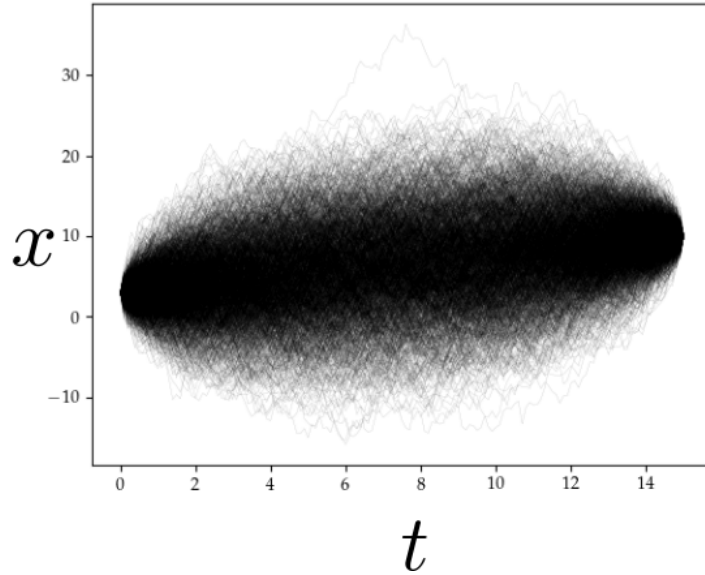


Figura 4.3: Muestreo de trayectorias discretas representativo del problema difusivo homogéneo con una restricción tanto en las condiciones iniciales como en las condiciones finales de las trayectorias. El muestreo se hizo usando un intervalo discreto de duración $\Delta t = 0.1$ y multiplicador de Lagrange $\beta = 1$, en que a partir de una condición inicial $x' = 3$ se escogió una velocidad aleatoria desde una distribución gaussiana y se evolucionó la posición para 360000 semillas con la misma condición inicial. De estas trayectorias, sólo las consistentes con la condición final retrodictiva $x'' = 10$ en tiempo $t_f - t_i = 15$ se muestran en la figura. Estas trayectorias representan el espacio completo del sistema. La condición final fue seleccionada con una sensibilidad de 0.2 para obtener una cantidad representativa de trayectorias.

La función partición del sistema puede expresarse de forma discreta como

$$Z[\beta] \rightarrow \int \exp \left(- \sum_{n=1}^N \frac{\beta_n}{\Delta t} (x_n - x_{n-1})^2 \right) dx_1 \dots dx_{N-1} \left. \begin{array}{l} x_N = x'' \\ x_0 = x' \end{array} \right. . \quad (4.32)$$

Esta integral gaussiana es análoga a la que resolvimos mientras buscábamos la probabilidad de transición del caso predictivo. Su resultado puede obtenerse recursivamente y corresponde a

$$Z[\beta] \rightarrow \sqrt{\frac{(\pi\Delta t)^{N-1}}{\prod_{n=1}^{N-1} \beta_n}} \exp\left(-\frac{(x' - x'')^2}{\Delta t \sum_{n=1}^{N-1} 1/\beta_n}\right). \quad (4.33)$$

Esta cantidad, al igual que en el caso predictivo, no es finita en el límite continuo. Podemos usar esta expresión discreta para evaluar su logaritmo y obtener una expresión para el valor de expectación de la velocidad al cuadrado como

$$\langle \dot{\tilde{x}}^2(t) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'}^{\tilde{x}(t_f)=x''} \rightarrow \frac{(x' - x'')^2}{\left(\Delta t \sum_{n=1}^{N-1} 1/\beta_n\right)^2} \frac{1}{\beta_k^2} + \frac{1}{2\Delta t \beta_k}. \quad (4.34)$$

De nuevo vemos que aparece un término divergente, que puede ser asociado a la descorrelación entre velocidades de distintos tiempos. No obstante, en este caso aparece un término finito, que corresponde al cuadrado de la velocidad de la trayectoria más probable. Podemos escribir esta expectación en el continuo como

$$\langle \dot{\tilde{x}}^2(t) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'}^{\tilde{x}(t_f)=x''} = \frac{\delta(0)}{2\beta(t)} + \left(\frac{x' - x''}{\beta(t) \int_{t_i}^{t_f} dt' / \beta(t')} \right)^2. \quad (4.35)$$

Igual que en el caso predictivo, las velocidades de las trayectorias para tiempos distintos se encuentran descorrelacionadas. No obstante, la correlación para velocidades en tiempos iguales se ve afectada por la condición de certeza absoluta en el estado final.

Probabilidad de Transición

La probabilidad de transición de este sistema puede expresarse como

$$P(x|t; x', x'') = \langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'}^{\tilde{x}(t_f)=x''}. \quad (4.36)$$

Esta cantidad puede ser representada de forma discreta como

$$P(x|t; x', x'') = \frac{1}{Z^{(N)}} \int \exp \left(- \sum_{n=1}^N \frac{\beta_n}{\Delta t} (x_n - x_{n-1})^2 \right) dx_1 \dots dx_{k-1} dx_{k+1} dx_{k+N}, \quad (4.37)$$

donde $Z^{(N)}$ es la función partición discreta que obtuvimos para este problema, y la expresión debe ser evaluada en $x_0 = x'$, $x_N = x''$ y $x_k = x$. Podemos separar la integral múltiple en dos integrales múltiples más pequeñas (desde 1 a $k-1$ y desde $k+1$ hasta $N-1$). Esta vez las integrales para valores de la trayectoria en tiempos mayores a t no se cancelan con la función partición, por lo que vemos que esta probabilidad de transición si se verá influenciada por eventos del futuro. Resolviendo las dos integrales de igual forma como calculamos la función partición del sistema, se obtiene nuevamente una expresión convergente, que en el límite continuo corresponde a una distribución gaussiana con media $\langle x \rangle_t$ igual a la trayectoria más probable $\bar{x}(t)$

$$\langle x \rangle_t = \frac{x' \int_t^{t_f} dt' / \beta(t') + x'' \int_{t_i}^t dt' / \beta(t')}{\int_{t_i}^{t_f} dt' / \beta(t')}, \quad (4.38)$$

y ancho cuadrático medio

$$\langle (x - \langle x \rangle_t)^2 \rangle_t = \frac{1}{2} \frac{\left(\int_{t_i}^t dt' / \beta(t') \right) \left(\int_t^{t_f} dt' / \beta(t') \right)}{\int_{t_i}^{t_f} dt' / \beta(t')}. \quad (4.39)$$

El valor esperado de la trayectoria coincide con la trayectoria más probable del sistema e interpola las condiciones iniciales, como es de esperar. Vemos también que el ancho cuadrático medio es trivialmente 0 para $t = t_i$ y $t = t_f$, lo que es consistente con la condición de certeza absoluta para los valores inicial y final de las trayectorias. Esto indica que la entropía del sistema no aumenta estrictamente, lo que sugiere que la irreversibilidad de los sistemas macroscópicos se relaciona con la condición de incerteza del estado futuro del sistema. Esto puede evidenciarse tanto en el muestreo de trayectorias de la figura 4.3 como en la gráfica de la probabilidad de transición

de la figura 4.4.

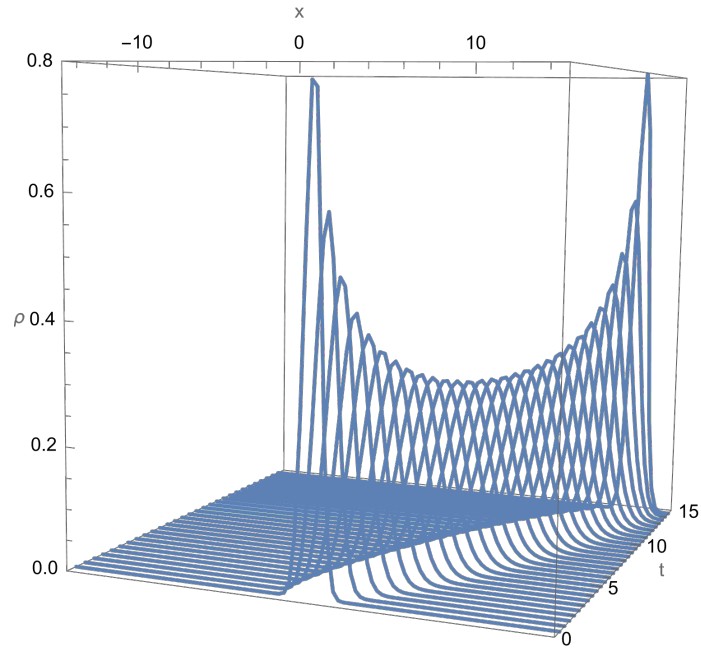


Figura 4.4: Probabilidad de transición para el problema difusivo retrodictivo de esta sección. Los parámetros de la solución representada son equivalentes a los del muestreo representado en la figura 4.3.

La solución general para la distribución tiempo-dependiente, con distribución a priori retrodictiva arbitraria $\pi[\tilde{x}] = \rho_0(\tilde{x}(t_i), \tilde{x}(t_f))$ puede obtenerse como una convolución, utilizando esta probabilidad de transición a través de la expresión

$$\rho(x|t) = \int P(x|t; x', x'') \rho_0(x', x'') dx' dx'' . \quad (4.40)$$

La media de esta distribución dependiente del tiempo se obtiene reemplazando x' y x'' por las expectativas $\overline{x'}$ y $\overline{x''}$, respectivamente; que se obtienen a partir de la distribución conjunta $\rho_0(x', x'')$.

El sistema descrito por este modelo no corresponde a una situación física que se presente así en la naturaleza, sino a una situación en la descripción macroscópica surge desde nuestro conocimiento del sistema. Es claro que el espacio de trayectorias retrodictivas de certeza absoluta es un subconjunto del espacio de trayectorias predictivas de certeza absoluta. Así, la distribución tiempo-dependiente obtenida interpola la distribución de valores iniciales y finales de las trayectorias para tiempos que se encuentran entre estos dos instantes.

4.2. Reversibilidad en las soluciones retrodictivas

Discutiremos los resultados de la sección anterior en el contexto de la irreversibilidad y de la validez de nuestros modelos. La solución del problema retrodictivo responde un tipo distinto de preguntas que la del caso predictivo, y descartamos su para el estudio del comportamiento espontáneo de los sistemas físicos debido a las hipótesis en las cuales se basa el modelo. Específicamente, decimos que las soluciones retrodictivas no dan cuenta de situaciones físicas pues la dinámica obtenida se ve influenciada por información del futuro a la vez que por las interacciones con el medio y sus condiciones iniciales.

Pero las hipótesis que se suponen sobre un sistema no pueden ser validadas también de forma a priori. La validez de las hipótesis se justifica en la precisión y exactitud de sus estimaciones, es decir, las hipótesis se validan a posteriori. En ese sentido, el modelo retrodictivo presentado corresponde a una manera de falsear la hipótesis predictiva. Mostraremos que las estimaciones resultantes de la teoría retrodictiva no coinciden con el comportamiento observado en sistemas difusivos. De esta forma

justificaremos las soluciones predictivas y, por lo tanto, las hipótesis que dan cuenta de estas dinámicas.

En primera instancia, parece evidente que las soluciones retrodictivas presentan un comportamiento cualitativamente distinto al de las soluciones predictivas. Las soluciones retrodictivas admiten procesos reversibles que no pueden darse en los sistemas con una dinámica predictiva. Pero en los casos con condiciones de frontera arbitrarias, podemos estudiar sistemas retrodictivos en los que las condiciones inicial y final son compatibles con una dinámica irreversible. Esto quiere decir que podrían existir procesos retrodictivos consistentes con las soluciones predictivas, y es por esto que resulta importante estudiar las soluciones generales y determinar si es posible distinguir claramente entre los contextos predictivo y retrodictivo.

Consideremos un sistema retrodictivo descrito por la probabilidad de transición

$$P(x|t; x_i, x_f) \propto \exp\left(-\frac{(x - \mu(t; x_i, x_f))^2}{2\sigma_R^2(t)}\right), \quad (4.41)$$

que describe la probabilidad de medir la trayectoria del sistema en la posición x en tiempo t , cuando se sabe que su posición inicial es x_i en tiempo t_i y su posición final es x_f en tiempo t_f . Consideraremos que la temperatura del medio es constante. Esto se relaciona con un multiplicador de Lagrange β que no depende del tiempo. En estos casos, la expectación de la posición y el ancho cuadrático medio para la probabilidad de transición están dadas por las ecuaciones (4.38) y (4.39), y corresponden respectivamente a

$$\mu_R(t; x_i, x_f) = \frac{x_i(t_f - t) + x_f(t - t_i)}{t_f - t_i}, \quad (4.42)$$

$$\sigma_R^2(t) = \frac{1}{2\beta} \frac{(t_f - t)(t - t_i)}{t_f - t_i}. \quad (4.43)$$

La solución general $\rho(x|t)$ para un proceso con condición inicial $\rho_i(x)$ y condición final $\rho_f(x)$ puede escribirse como la convolución

$$\rho(x|t) = \int \int P(x|t; x_i, x_f) \rho_i(x_i) \rho_f(x_f) dx_i dx_f. \quad (4.44)$$

Estudiar el problema con condiciones inicial y final arbitrarias resulta demasiado complicado. Por esto, estudiaremos lo que ocurre cuando tanto la condición inicial y final corresponden a distribuciones gaussianas. Supondremos que $\rho_i(x)$ y $\rho_f(x)$ corresponden a distribuciones gaussianas con media y ancho cuadrático medio dados respectivamente por μ_i y σ_i^2 para la distribución inicial, y μ_f y σ_f^2 para la distribución final.

La distribución tiempo-dependiente $\rho(x|t)$ para soluciones retrodictivas con condiciones inicial y final gaussianas, también corresponde a una distribución gaussiana. Denotaremos por $\mu(t)$ y $\sigma^2(t)$ a su media y ancho cuadrático medio como funciones del tiempo. Estas cantidades pueden ser calculadas explícitamente en función de los parámetros de las condiciones de frontera, y corresponden a

$$\mu(t) = \frac{\mu_i(t_f - t) + \mu_f(t - t_i)}{t_f - t_i}, \quad (4.45)$$

y

$$\sigma^2(t) = \sigma_i^2 + \frac{t_f - t_i - 4\beta\sigma_i^2}{2\beta(t_f - t_i)}(t - t_i) - \frac{t_f - t_i - 2\beta(\sigma_i^2 + \sigma_f^2)}{2\beta(t_f - t_i)^2}(t - t_i)^2. \quad (4.46)$$

Vemos que el ancho cuadrático medio de la solución retrodictiva es en general una función cuadrática del tiempo. Este comportamiento es cualitativamente distinto al comportamiento del ancho cuadrático medio de la solución predictiva, que depende linealmente del tiempo, y aumenta monótonamente. Para comparar las soluciones

retrodictivas con las soluciones predictivas, clasificaremos las soluciones retrodictivas de acuerdo a su comportamiento cualitativo. Distinguiremos entre las soluciones retrodictivas que tienen un ancho cuadrático medio que cambia monótonamente con el tiempo y las que no.

El ancho cuadrático medio dado por la ecuación (4.46) tiene un máximo en un tiempo $t = t^*$ dado por

$$t^* = \frac{t_f^2 - t_i^2 - 4\beta(t_f\sigma_i^2 + t_i\sigma_f^2)}{2(t_f - t_i - 2\beta(\sigma_i^2 + \sigma_f^2))}. \quad (4.47)$$

Si este máximo t^* se encuentra entre los tiempos inicial t_i y final t_f de la dinámica, entonces la solución interpolada presenta un cambio en el crecimiento de su ancho cuadrático medio. Si este máximo se encuentra fuera del intervalo, esto quiere decir que el crecimiento de la solución interpolada es monótonamente creciente o monótonamente decreciente. Este comportamiento depende sólo de los anchos cuadráticos medios inicial σ_i^2 y final σ_f^2 , por lo que es posible utilizar este criterio para distinguir las soluciones. La figura 4.5 muestra un diagrama de fases en el que se muestran los valores de σ_i^2 y σ_f^2 que son consistentes con una dinámica irreversible. Las regiones blancas de la gráfica muestran las zonas en que los anchos inicial y final dan origen a un proceso irreversible (monótonamente creciente o decreciente). La región en que las soluciones son macroscópicamente irreversibles depende del valor del multiplicador de Lagrange β . Para cada valor de β existe un proceso con $\sigma_i^2 = \sigma_f^2 = (t_f - t_i)/(4\beta)$ que no evoluciona en el tiempo. Su distribución corresponde a una distribución gaussiana y su ancho es el mismo durante toda la dinámica.

Dentro de los procesos que manifiestan un comportamiento monótono, estudiare-

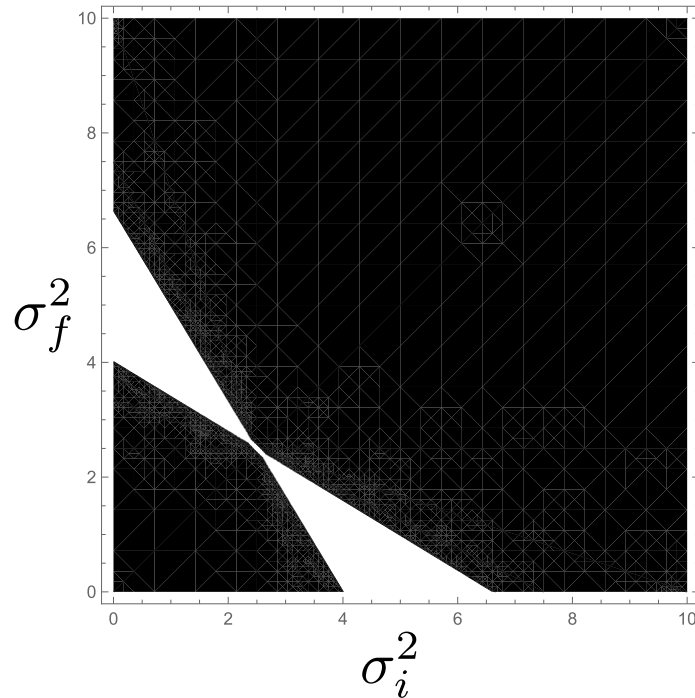


Figura 4.5: Diagrama de fases de las soluciones retrodictivas con condiciones de frontera gaussianas con ancho cuadrático medio inicial σ_i^2 y final σ_f^2 y $\beta = 0.1$. La región blanca muestra las condiciones iniciales que dan lugar a una dinámica retrodictiva donde el ancho cuadrático medio cambia monótonamente con el tiempo, mientras que la región negra muestra las regiones en las que el ancho cuadrático medio presenta un máximo o un mínimo en el intervalo $[t_i, t_f]$. Vemos que el diagrama es simétrico ante reflexiones entorno al eje $\sigma_1 = \sigma_2$, dando cuenta de la reversibilidad en la dinámica.

mos dos casos que podrían llevar a una confusión con la dinámica predictiva. Estos casos son los que coinciden con las soluciones predictivas en algún sentido. El primero de estos casos es el caso límite en que el ancho cuadrático medio del proceso retrodictivo crece linealmente con el tiempo. El segundo caso es cuando el incremento desde el ancho cuadrático inicial hasta el final es igual al incremento que ocurriría en el caso predictivo. Estas dos situaciones comparten características con las soluciones predictivas, y resulta importante determinar si es posible distinguirlas.

En el primer caso, tenemos que si el ancho cuadrático medio dado por la ecuación (4.46) se comporta linealmente, debe cumplirse entonces que

$$\beta = \frac{t_f - t_i}{2(\sigma_i^2 + \sigma_f^2)}. \quad (4.48)$$

De esta relación se desprende que el ancho final puede escribirse en función del ancho inicial, la temperatura y el tiempo transcurrido como

$$\sigma_f^2 = -\sigma_i^2 + \frac{t_f - t_i}{2\beta}. \quad (4.49)$$

Esta expresión difiere de la expresión para el ancho cuadrático medio para la solución predictiva (4.23), salvo cuando $\sigma_i^2 = 0$. En general, para $\sigma_i^2 \neq 0$, se tiene que la solución retrodictiva que crece linealmente con el tiempo es cualitativamente igual a la solución del caso predictivo. No obstante, estas soluciones corresponden a distintos valores de β en cada uno de los modelos. Esto quiere decir que es posible verificar cuál de las dos descripciones es la descripción correcta de un sistema físico a partir de comparar la estimación del parámetro β con la temperatura del medio.

Por otro lado, analizaremos el caso en que el ancho cuadrático medio final se relaciona con el ancho cuadrático inicial a través de $\sigma_f^2 = \sigma_i^2 + (t_f - t_i)/(2\beta)$. Esto es, cuando el incremento en el ancho cuadrático medio es el que se esperaría en un modelo predictivo con el mismo valor de β que en el caso predictivo. Vemos que si se cumple esta relación, el ancho cuadrático medio puede ser escrito en función del ancho cuadrático medio inicial como

$$\sigma^2(t) = \sigma_i^2 + \frac{t_f - t_i - 4\beta\sigma_i^2}{2\beta} \frac{t - t_i}{t_f - t_i} + 2\sigma_i^2 \left(\frac{t - t_i}{t_f - t_i} \right)^2. \quad (4.50)$$

De esta relación, se desprende que el comportamiento del ancho cuadrático medio es cuadrático en el tiempo. Por lo tanto, en el caso en que el incremento en el ancho cuadrático medio es consistente con las soluciones del problema predictivo, se tiene que la solución obtenida en el caso retrodictivo manifiesta diferencias cualitativas respecto a la solución predictiva. En específico, cuando el incremento del ancho cuadrático medio de las soluciones retrodictivas es igual al incremento espontáneo que ocurriría en una situación predictiva, su dependencia temporal es cuadrática, a diferencia de la dependencia lineal que se observa en el caso predictivo. Nuevamente, el único caso en el que las soluciones predictiva y retrodictiva coinciden ocurre para $\sigma_i^2 = 0$.

El análisis anterior permite concluir que para distinguir entre una dinámica browniana obtenida a partir de hipótesis predictivas y una obtenida desde hipótesis retrodictivas, basta con variar el ancho inicial de las condiciones iniciales estudiadas. Sólo para soluciones con certeza absoluta en la condición inicial microscópica del sistema existen soluciones que coinciden entre ambos casos. En el resto de las situaciones, es posible distinguir entre ambas soluciones, ya sea por motivos cualitativos o cuantitativos. Esto permite justificar el uso de una hipótesis predictiva en el estudio del comportamiento de sistemas difusivos.

4.3. Sistemas de extensión finita

Consideraremos ahora el caso en que el sistema tiene una extensión finita, es decir, la variable que describe microscópicamente está acotada. Pensemos en el mismo caso difusivo en que se restringe el promedio del cuadrado de la velocidad de la

partícula, y consideremos además una situación predictiva de certeza absoluta en que la distribución a priori puede ser escrita como $\pi[\tilde{x}] = \delta(\tilde{x}(t_i) - x')$. La distribución de probabilidad del sistema está dada por la ecuación (4.2), no obstante en este caso, las integrales de trayectoria deben realizarse considerando un espacio acotado $X = [0, L]$.

Para sistemas difusivos, la probabilidad no depende del valor de las trayectorias, sino que sólo de su derivada. Más aún, la distribución de probabilidad depende de los cuadrados de las velocidades, por lo que incluso si existiera una colisión con las paredes que produjera una reflexión de la trayectoria, esta no cambiaría la probabilidad de la misma, siempre y cuando esta reflexión mantenga las velocidades descorrelacionadas. Bajo estas condiciones, podemos tomar las integrales de trayectorias sobre un espacio infinito, donde es posible resolver fácilmente las integrales gaussianas, y luego relacionar este espacio infinito con el espacio real, finito durante la marginalización tiempo dependiente.

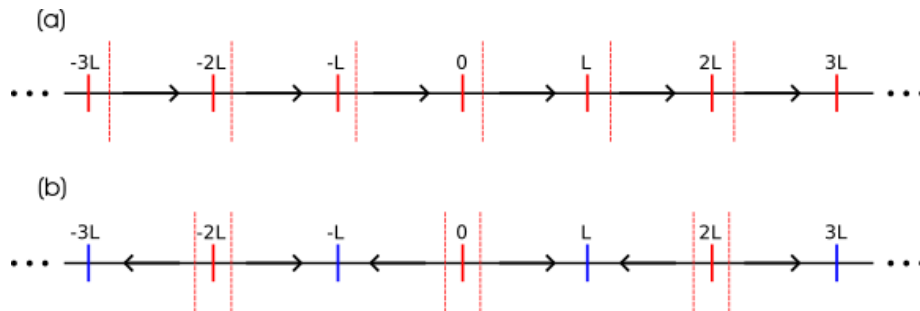


Figura 4.6: Representación de la relación de correspondencia entre un sistema unidimensional de tamaño infinito y (a) un sistema periódico y (b) un sistema con paredes reflectantes. Las líneas verticales sólidas representan la posición de las paredes, mientras que las líneas segmentadas rojas representan posiciones del sistema infinito que equivalen a un mismo sitio del sistema finito. En la subfigura (b), las paredes son inequivalentes, pues estas reflejan la partícula en direcciones opuestas. Por esto son representadas con distintos colores. La inversión de momentum producida al colisionar con una pared es representada a través de las flechas horizontales.

Un procedimiento similar puede verse en [56], donde se resuelve un sistema consistente en un anillo. Si consideramos un sistema periódico de periodo L , podemos escribir la probabilidad de transición de dicho sistema como

$$P_{\text{per}}(x|t; x') = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \langle \delta(\tilde{x}(t) - x - nL) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'} , \quad (4.51)$$

donde la expectación $\langle \delta(\tilde{x}(t) - x - nL) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'}$ corresponde a la probabilidad de transición para el sistema predictivo que ya calculamos, pero evaluada en una traslación discreta de x . La figura 4.6.(a) muestra la relación entre el sistema infinito hipotético y el sistema finito real. Vemos que podemos dividir el sistema finito en cajas de igual tamaño, donde todos los puntos que se encuentran a igual distancia de la pared izquierda más próxima son equivalentes. Esto justifica la marginalización de la ecuación (4.51).

Usando la probabilidad de transición obtenida previamente para el sistema sin bordes, se tiene

$$\begin{aligned} P_{\text{per}}(x|t; x') &= \left(\pi \int_{t_i}^t \beta^{-1}(t') dt' \right)^{-1/2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp \left(\frac{(x - x' + nL)^2}{\int_{t_i}^t \beta^{-1}(t') dt'} \right) \\ &= \langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{n^2 L^2 + 2nL(x - x')}{\int_{t_i}^t dt' / \beta(t')} \right) \\ &= \frac{1}{L} \vartheta_3 \left(\frac{\pi(x - x')}{L}, e^{-\frac{\pi^2}{L^2} \int_{t_i}^t \frac{dt'}{\beta(t')}} \right) , \end{aligned} \quad (4.52)$$

donde ϑ_3 es una de las funciones theta de Jacobi [57], que son conocidas por ser solución de la ecuación de calor y otros sistemas difusivos restringidos a espacios acotados.

Si consideramos bordes reflectantes, debemos suponer que cada vez que la trayectoria en el sistema infinito atraviesa una pared, esta invierte su momentum. Las

paredes no son equivalentes, como lo era para el sistema periódico, por lo que existen dos tipos de sitio, ubicados adyacentemente, en los que los valores de la trayectoria son equivalentes. Podemos ver en la figura 4.6.(b) que los sitios equivalentes pueden establecerse a partir de su distancia con la pared más próxima, que sea equivalente a la pared izquierda. Esto permite escribir la probabilidad de transición para el sistema de tamaño L con bordes reflectantes como

$$P_{\text{ref}}(x|t; x') = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\langle \delta(\tilde{x}(t) - x - 2nL) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'} + \langle \delta(\tilde{x}(t) + x - 2nL) \rangle_{\tilde{x}(t_i)=x'} \right]. \quad (4.53)$$

Si reemplazamos la probabilidad de transición del sistema de tamaño infinito, obtenemos

$$P_{\text{ref}}(x|t; x') = \frac{1}{2L} \left[\vartheta_3 \left(\frac{\pi(x - x')}{2L}, e^{-\frac{\pi^2}{4L^2} \int_{t_i}^t \frac{dt'}{\beta(t')}} \right) + \vartheta_3 \left(-\frac{\pi(x + x')}{2L}, e^{-\frac{\pi^2}{4L^2} \int_{t_i}^t \frac{dt'}{\beta(t')}} \right) \right]. \quad (4.54)$$

Las dos probabilidades de transición obtenidas en esta sección están normalizadas en cualquier intervalo de tamaño L , y pueden ser usadas para obtener la evolución temporal de una distribución inicial arbitraria. Esto permite extender los resultados obtenidos a través de la maximización del calibre para sistemas homogéneos con bordes.

Capítulo 5

Sistemas difusivos no-homogéneos

Si bien mostramos que restricciones cinéticas son consistentes con el fenómeno de difusión, es difícil estimar cuáles son las restricciones que se asocian a las distintas dinámicas macroscópicas presentes en la realidad.

Para estudiar esta relación, estudiaremos lo que ocurre al restringir la densidad de probabilidad tiempo-dependiente, como se muestra en [17]. Esto se hace con el fin de estudiar la estructura de las distribuciones de trayectorias obtenidas, para así poder relacionar el formalismo del principio de máximo calibre con otras teorías tiempo-dependientes. Si maximizamos el calibre considerando como restricción (además de la normalización y las restricciones térmicas) la expectativa

$$p(x, t) = \langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle , \quad (5.1)$$

debemos incluir un multiplicador de Lagrange ϕ que dependa tanto del tiempo t como del espacio x , de modo que la distribución de probabilidad que se obtiene toma la forma

$$\varrho[\tilde{x}] = \frac{\pi[\tilde{x}]}{Z} \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} \left(\beta(t) \dot{\tilde{x}}^2(t) + \int \phi(t, x) \delta(\tilde{x}(t) - x) dx \right) dt \right) \quad (5.2)$$

$$= \frac{\pi[\tilde{x}]}{Z} \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} (\beta(t) \dot{\tilde{x}}^2(t) + \phi(t, \tilde{x}(t))) dt \right) . \quad (5.3)$$

En la expresión obtenida, el argumento de la exponencial es un funcional que se asemeja a la acción clásica. Esta expresión puede ser útil para realizar análisis matemáticos de las distribuciones de trayectorias, como por ejemplo teoría de perturbaciones, no obstante no facilita el cálculo de integrales de trayectorias. A diferencia de la mecánica cuántica, en que las integrales son oscilatorias debido a la naturaleza compleja de la teoría, en este formalismo las integrales deben decaer para obtener convergencias.

Por esta razón, además de restringir la distribución tiempo-dependiente, restringiremos la densidad de corriente

$$j(t, x) = \langle \dot{\tilde{x}}(t) \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle, \quad (5.4)$$

de manera que la distribución de probabilidad obtenida puede escribirse como

$$\varrho[\tilde{x}] = \frac{\pi[\tilde{x}]}{Z} \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} (\beta(t) \dot{\tilde{x}}^2(t) + A(t, \tilde{x}(t)) \dot{\tilde{x}}(t) + \phi(t, \tilde{x}(t))) dt \right), \quad (5.5)$$

donde $A(t, x)$ es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción de la densidad de corriente. Vemos ahora que el funcional dentro del argumento de la exponencial presenta una libertad de *gauge*, pues es invariante bajo la transformación $\phi \rightarrow \phi + \partial\psi/\partial t$, $A \rightarrow A + \partial\psi/\partial x$, con ψ arbitrario. Esta libertad de *gauge* surge a partir de que las restricciones que escogimos no son independientes, pues la densidad de probabilidad y la densidad de corriente del sistema se relacionan a través de la ecuación de continuidad. Si escogemos una función de *gauge* ψ que satisfaga la relación

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{4\beta(t)} \nabla \cdot \left(A(t, x) + \frac{\partial\psi}{\partial x} \right) - \phi(t, x) + A^2(t, x)/4\beta(t), \quad (5.6)$$

podemos escribir la distribución de trayectorias como

$$\varrho[\tilde{x}] = \frac{\pi[\tilde{x}]}{Z} \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} \left[\beta(t) (\dot{\tilde{x}}(t) + \bar{A}(t, \tilde{x}(t)))^2 + \frac{1}{2} \nabla \cdot \bar{A}(t, x) \right] dt \right), \quad (5.7)$$

con $\bar{A} = (A + \partial\psi/\partial x)/2\beta(t)$. Vemos que esta distribución de trayectorias decae, pues el argumento de la exponencial es negativo. La distribución obtenida es gaussiana con respecto a $\dot{\tilde{x}} + \bar{A}(t, \tilde{x})$, por lo que esta cantidad puede asociarse con un forzamiento externo $\eta(t)$ descorrelacionado a distintos tiempos, i.e. un ruido blanco, proporcionando una ecuación microscópica estocástica de la forma

$$\dot{\tilde{x}}(t) + \bar{A}(t, \tilde{x}(t)) = \eta(t), \quad (5.8)$$

donde η satisface $\langle \eta(t) \rangle_\eta = 0$ y $\langle \eta(t)\eta(t') \rangle_\eta = \delta(t - t')/2\beta(t)$.

Si escribimos la aproximación diferencial para el sistema predictivo

$$\rho(x|t + \Delta t) = \frac{1}{Z} \int e^{-\beta(t)\left(\frac{(x-x')}{\Delta t} + \bar{A}(t,x)\right)^2 \Delta t} \rho(x'|t) dx', \quad (5.9)$$

$$J(x|t) = \frac{1}{Z} \int \frac{(x - x')}{\Delta t} e^{-\beta(t)\left(\frac{(x-x')}{\Delta t} + \bar{A}(t,x)\right)^2 \Delta t} \rho(x'|t) dx', \quad (5.10)$$

vemos que en el límite $\Delta t \rightarrow 0$ se tiene

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = -2\beta(t)(J(x|t) + \bar{A}(t, x)), \quad (5.11)$$

que en conjunto con la ecuación de continuidad permite escribir una ecuación de Fokker-Planck para la distribución tiempo dependiente

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{2\beta(t)} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{A}(t, x) \frac{\partial \rho}{\partial x} \right). \quad (5.12)$$

El parámetro \bar{A} puede ser ajustado en función de la distribución de equilibrio del sistema. La solución estacionaria de los sistemas que satisfacen la ecuación (5.12) con parámetros independientes del tiempo es $\rho_{eq}(x) \propto \exp(-\bar{\phi}(x))$, donde $\bar{A}(x) = \nabla \bar{\phi}(x)$. Esto muestra explícitamente la equivalencia entre la elección de un potencial y la restricción en la distribución de probabilidad tiempo-dependiente. En particular, podemos decir que restringir un potencial que no depende explícitamente

del tiempo es equivalente a restringir la distribución de equilibrio del sistema.

Previamente se había mostrado que las ecuaciones de Fokker-Planck pueden ser obtenidas a partir del principio de máximo calibre [58], no obstante la distribución obtenida a partir de la maximización del calibre en dicha demostración es la de una variable aleatoria real, por lo que no se utiliza el formalismo de trayectorias en la descripción estadística. Más aún, las restricciones que los autores definen no distinguen entre las propiedades del medio y el estado de conocimiento sobre el estado del sistema, y las deducciones involucran aproximaciones adicionales en el comportamiento de los parámetros.

La deducción que aquí mostramos permite derivar ecuaciones diferenciales para las distribuciones tiempo-dependientes que caracterizan un sistema a partir de restricciones. Esta derivación aporta una descripción microscópica que es consistente con los modelos y teorías previamente reportados, pero además permite interpretar las restricciones de manera microscópica, donde los parámetros no dependen del estado previo del sistema, sino de las propiedades del medio.

Si bien la libertad de *gauge* que mencionamos también aparece al restringir un potencial, el procedimiento involucra la elección de restricciones específicas que ilustraremos a partir de los siguientes ejemplos.

5.0.1. Forzamiento externo

Una de las generalizaciones más sencillas que podemos estudiar en el contexto de difusión ocurre al incluir un forzamiento externo. Si bien esto no representa direc-

tamente una inhomogeneidad, en sistemas de más de una dimensión el forzamiento externo tendrá una dirección. Este ejemplo es útil no sólo porque permite modelar situaciones difusivas en presencia de campos gravitatorios, sino que también por las aplicaciones que esta solución ofrece para el desarrollo de una teoría de perturbaciones.

Consideremos entonces un sistema dónde además de restringir el cuadrado de la velocidad, restringimos el valor de la trayectoria $\langle \tilde{x}(t) \rangle$. La distribución de trayectorias que maximiza el calibre bajo estas restricciones corresponde a

$$\varrho[\tilde{x}] = \frac{\pi[\tilde{x}]}{Z[\beta, J]} \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} (\beta(t) \dot{\tilde{x}}^2(t) + F(t) \tilde{x}(t)) dt \right). \quad (5.13)$$

Nos centraremos en el caso predictivo de certeza absoluta en que $\pi[\tilde{x}] = \delta(\tilde{x}(t_i) - x')$. El argumento en la exponencial se asemeja al Lagrangiano de una partícula sometida a un forzamiento dependiente del tiempo. La trayectoria más probable satisface

$$\frac{d}{dt} (\beta(t) \dot{\tilde{x}}(t)) = F(t). \quad (5.14)$$

La probabilidad de transición es proporcional a la integral funcional discretizada I_N , definida como

$$I_N = \int \exp \left(- \sum_{n=1}^N \left(\frac{\beta_n}{\Delta t} (x_n - x_{n-1})^2 + F_n x_n \Delta t \right) \right) dx_1 \dots dx_{N-1}, \quad (5.15)$$

donde x_0 y x_N se mantienen fijos. Esta integral puede escribirse en forma recursiva como

$$I_N = \int \exp \left(- \frac{\beta_N}{\Delta t} (x_N - x_{N-1})^2 - F_N x_N \Delta t \right) I_{N-1} dx_{N-1}. \quad (5.16)$$

Luego, se puede demostrar por inducción que su valor corresponde a

$$I_N = \sqrt{\frac{1}{\beta'_N} (\pi \Delta t)^{N-1} \prod_{n=1}^N 1/\beta_n \exp(-G)}, \quad (5.17)$$

con

$$G = -\frac{(x_N - x_0)^2}{\Delta t b'_N} - F'_N x_N \Delta t + \sum_{n=2}^N \left[\frac{(\Delta t)^3 b'_{N-1}}{4\beta_N b'_N} (F'_{N-1})^2 - \frac{x_0 \Delta t}{\beta_N b'_N} F'_{N-1} \right], \quad (5.18)$$

y con la recursión

$$b'_k = \sum_{m=1}^k \frac{1}{\beta_m}, \quad (5.19)$$

$$F'_k = \frac{1}{b'_k} \sum_{m=1}^k \sum_{n=1}^m \frac{F_m}{\beta_n}. \quad (5.20)$$

Podemos identificar la dependencia en x_N para construir la probabilidad de transición del sistema, dada por

$$\rho(x|t) \propto \exp \left(-\frac{1}{\int_{t_i}^t dt' / \beta(t')} \left(x - x_0 + \frac{1}{2} \int_{t_i}^t F(t') \int_{t_i}^{t'} \frac{dt''}{\beta(t'')} \right)^2 \right). \quad (5.21)$$

Esta es una distribución gaussiana, cuyo ancho cuadrático medio crece de igual forma que en el caso difusivo estudiado anteriormente. El valor medio de la trayectoria esta vez depende del tiempo a través del forzamiento F . Este forzamiento aparece convolucionado con el multiplicador de Lagrange $\beta(t)$ asociado a la restricción cinética.

La distribución de probabilidades tiempo-dependiente de un proceso gaussiano con media $\mu(t)$ y ancho cuadrático medio $\sigma^2(t)$ satisface la ecuación diferencial

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sigma(t) \dot{\sigma}(t) \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - \dot{\mu}(t) \frac{\partial \rho}{\partial x}. \quad (5.22)$$

Para la distribución tiempo-dependiente que obtuvimos en esta sección se tiene

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{2\beta(t)} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + F(t) \int_{t_i}^t \frac{dt'}{\beta(t')} \frac{\partial \rho}{\partial x}. \quad (5.23)$$

Vemos que esta ecuación es la ecuación de Fokker-Planck para un sistema cuya distribución de trayectorias es de la forma $\varrho[\tilde{x}] \sim \exp \left(\int_{t_i}^{t_f} \beta(t) (\dot{\tilde{x}}(t) - v(t))^2 dt \right)$,

con $v(t) = F(t) \int_{t_i}^t dt' / \beta(t')$. Esta distribución es la que se obtiene al realizar la transformación de *gauge* que mencionamos en la subsección anterior. Esto se puede obtener restringiendo también las derivadas de las cantidades de interés para el sistema. En el ejemplo presente en esta sección, la restricción adicional que tiene que ser incluida para poder hacer esta transformación es $\langle \dot{\tilde{x}}(t) \rangle$.

Esto muestra cómo puede establecerse una conexión entre las restricciones impuestas sobre el sistema y las dinámicas macroscópicas para la evolución de la distribución de probabilidades. Las probabilidades de trayectorias pueden ser manipuladas de manera en que se pueda escribir una ecuación de Fokker-Planck que caracterice la evolución de la distribución de probabilidad tiempo-dependiente.

5.0.2. Oscilador Armónico

La restricción del cuadrado del valor de la trayectoria $\langle \tilde{x}^2(t) \rangle$ conduce a una distribución de probabilidad dada por

$$\varrho[\tilde{x}] = \frac{\pi[\tilde{x}]}{Z[\beta, \omega]} \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} [\beta(t) \dot{\tilde{x}}^2(t) + \omega(t) \tilde{x}^2(t)] dt \right). \quad (5.24)$$

Para simplificar el cálculo, podemos considerar como restricción la derivada del cuadrado del valor de la trayectoria, es decir $\langle 2\tilde{x}(t)\dot{\tilde{x}}(t) \rangle$, para obtener una distribución de trayectorias de la forma

$$\varrho[\tilde{x}] = \frac{\pi[\tilde{x}]}{Z[\beta, \omega, \alpha]} \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} [\beta(t) \dot{\tilde{x}}^2(t) + 2\alpha(t) \tilde{x}(t) \dot{\tilde{x}}(t) + \omega(t) \tilde{x}^2(t)] dt \right). \quad (5.25)$$

Vemos que la distribución de trayectorias es invariante bajo la transformación de parámetros $\alpha(t) \rightarrow \alpha(t) + \psi(t)$ y $\omega(t) \rightarrow \omega(t) + \dot{\psi}(t)$. Luego, si completamos el cuadrado en las velocidades, podemos ver que la distribución ϱ puede escribirse

como

$$\varrho[\tilde{x}] = \frac{\pi[\tilde{x}]}{Z} \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} \left[\beta(t) \left(\dot{\tilde{x}}(t) + \frac{\alpha(t)}{2\beta(t)} \tilde{x}(t) \right)^2 + \left(\omega(t) - \frac{\alpha^2(t)}{4\beta(t)} \right) \tilde{x}^2(t) \right] dt \right). \quad (5.26)$$

Luego, si escogemos $\psi(t)$ tal que

$$\dot{\psi}(t) = \frac{(\alpha(t) + \psi(t))^2}{4\beta(t)} - \omega(t), \quad (5.27)$$

podemos escribir la distribución de probabilidad como

$$\varrho[\tilde{x}] = \frac{\pi[\tilde{x}]}{Z} \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} \beta(t) (\dot{\tilde{x}}(t) + \lambda(t)\tilde{x}(t))^2 dt \right), \quad (5.28)$$

donde $\lambda = (\alpha + \psi)/2\beta$ es un nuevo parámetro dependiente del tiempo que debe ser ajustado de acuerdo a la evolución del sistema. Este parámetro puede escogerse con $\alpha = 0$, y relajar la restricción sobre la derivada del potencial, para recuperar la situación inicial. No obstante, la dependencia temporal explícita de λ debe ser ajustada a partir de la dinámica macroscópica.

La trayectoria más probable está dada por la ecuación

$$\beta(t)\ddot{\tilde{x}}(t) + \dot{\beta}(t)\dot{\tilde{x}}(t) + (\dot{\beta}(t)\lambda(t) + \dot{\lambda}(t)\beta(t) - \beta(t)\lambda^2(t))\tilde{x}(t) = 0, \quad (5.29)$$

no obstante la dinámica microscópica que mejor describe el sistema corresponde a la ecuación estocástica

$$\dot{\tilde{x}}(t) + \lambda(t)\tilde{x}(t) = \eta(t), \quad (5.30)$$

donde $\eta(t)$ es un ruido blanco. En ambas descripciones microscópicas el problema se puede asociar al de un oscilador armónico amortiguado.

La integral vectorial

$$I_N = \int \exp \left(- \sum_{n=1}^N \frac{\beta_n}{\Delta t} (x_n - x_{n-1} + \lambda_n x_n \Delta t)^2 \right) dx_1 \dots dx_{N-1} \quad (5.31)$$

$$= \int \exp \left(- \frac{\beta_N}{\Delta t} (x_N - x_{N-1} + \lambda_N x_N \Delta t) \right) I_{N-1} dx_{N-1}, \quad (5.32)$$

permite expresar la función partición y calcular la probabilidad de transición del sistema. Su valor corresponde a

$$I_N = \left(\frac{(\pi \Delta t)^{N-1} \prod_{n=1}^N \beta_n^{-1}}{\sum_{n=1}^N \beta_n^{-1} \prod_{m=1}^{n-1} (1 + \lambda_m \Delta t)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(- \frac{(x_N \prod_{n=1}^N (1 + \lambda_n \Delta t) - x_0)^2}{\Delta t \sum_{n=1}^N \beta_n^{-1} \prod_{m=1}^{n-1} (1 + \lambda_m \Delta t)^2} \right). \quad (5.33)$$

Los productos $\prod_{m=1}^N (1 + \lambda_m \Delta t)$ son productos integrales en el límite continuo, conocidos como integrales de Volterra de la primera especie [59], y su valor corresponde a

$$\prod_{m=1}^N (1 + \lambda_m \Delta t) \equiv \prod_{t=t_i}^{t_f} (1 + \lambda(t) dt) = \exp \left(\int_{t_i}^{t_f} \lambda(t) dt \right). \quad (5.34)$$

Con esto, se puede ver que la probabilidad de transición del sistema $P(x|t; x')$ es convergente y corresponde a una distribución gaussiana con ancho cuadrático medio

$$\sigma^2(t) = \frac{e^{-2 \int_{t_i}^t \lambda(t') dt'}}{2} \int_{t_i}^t \frac{e^{2 \int_{t_i}^{t'} \lambda(t'') dt''}}{\beta(t')} dt'. \quad (5.35)$$

y valor esperado

$$\mu(t) = x' \exp \left(- \int_{t_i}^t \lambda(t') dt' \right). \quad (5.36)$$

La distribución de probabilidad obtenida es una distribución gaussiana, con centro en la condición inicial que decae exponencialmente hacia el origen, y un ancho cuadrático medio que tiende a un valor fijo mientras el tiempo crece hacia infinito. El valor medio de la posición μ es proporcional a la posición inicial de la partícula x' . El cociente entre estas dos cantidades depende sólo de las propiedades del medio

a través del parámetro λ . Los parámetros λ y β pueden ser ajustados a partir de estas expectativas tiempo-dependientes.

La ecuación de Feynman-Kac de este sistema, es decir, la ecuación de Fokker-Planck para la distribución tiempo-dependiente, corresponde a

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{2\beta(t)} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \lambda(t) \frac{\partial}{\partial x} (x\rho) . \quad (5.37)$$

Este sistema corresponde al proceso estocástico de Orstein-Uhlenbeck [20], con parámetros tiempo-dependientes que pueden ser ajustados a partir del valor esperado de la posición y el ancho cuadrático medio. En el caso en que los parámetros son constantes $\lambda(t) = \lambda$ y $\beta(t) = \beta$, el ancho cuadrático medio de la probabilidad de transición toma la forma

$$\sigma^2(t) = \frac{1}{2\beta\lambda} (1 - e^{-2\lambda(t-t_i)}) , \quad (5.38)$$

y su media

$$\mu(t) = x' e^{-\lambda(t-t_i)} , \quad (5.39)$$

de manera en que en el límite cuando $t \rightarrow \infty$ se obtiene como solución estacionaria una distribución gaussiana centrada en el origen, con ancho constante igual a $1/4\beta\lambda$. Este proceso resulta de interés para el estudio de sistemas macroscópicos, pues las soluciones estacionarias son distribuciones gaussianas en lugar de distribuciones uniformes.

5.0.3. Sistemas bidimensionales

Difusión

El estudio de sistemas de dimensión mayor a uno es de interés por varios motivos. Primero, la realidad que tiene tres dimensiones espaciales, por lo tanto resulta útil tener herramientas para estudiar sistemas multidimensionales. Pero por otro lado, en

sistemas multivariados podemos realizar marginalizaciones, lo que nos permite estudiar cómo se ve afectada la trayectoria de una cantidad física cuando no conocemos con certeza la información sobre otra trayectoria.

Como ejemplo básico, pensemos en el problema de difusión anisotrópica

$$\varrho[\tilde{x}, \tilde{y}] = \frac{1}{Z} \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}^T(t) B(t) \dot{\tilde{\mathbf{r}}}(t) dt \right), \quad (5.40)$$

donde

$$B(t) = \begin{pmatrix} a(t) & b(t) \\ b(t) & d(t) \end{pmatrix} \quad (5.41)$$

es una matriz tiempo-dependiente, de 2×2 y simétrica, que da cuenta de las correlaciones entre las velocidades de las trayectorias $\dot{\tilde{x}}(t)$ y $\dot{\tilde{y}}(t)$ para tiempos iguales. En el caso en que las variables son descorrelacionadas, esto es, cuando $b(t) = 0$, la distribución puede separarse en un producto de la forma

$$\varrho[\tilde{x}, \tilde{y}] = \varrho[\tilde{x}] \varrho[\tilde{y}], \quad (5.42)$$

donde las distribuciones de una sola variable corresponden a procesos difusivos unidimensionales como el que resolvimos previamente. Los multiplicadores de Lagrange de estos procesos difusivos toman valores $a(t)$ para el proceso relacionado con \tilde{x} y $d(t)$ para el proceso relacionado con \tilde{y} . La probabilidad de transición de este sistema corresponde también al producto entre las probabilidades de transición de los sistemas unidimensionales.

En el caso general en que $b(t) \neq 0$, vemos que existen correlaciones entre las trayectorias. Si $B(t) = B$ no depende del tiempo, el sistema se puede desacoplar a partir de diagonalizar la matriz B . Esto permite identificar los ejes principales de difusión, los cuales se encuentran descorrelacionados. Esto hace posible resolver la integral bidimensional como un producto de dos integrales unidimensionales. Si

$B(t)$ depende del tiempo, entonces el cambio de base que permite realizar la diagonalización también dependerá del tiempo, y por lo tanto es más difícil encontrar la probabilidad de transición del sistema.

Incluso en el caso $B(t) = B$ constante existen casos anómalos. Por ejemplo, si $\det B = 0$, podemos ver que existe un valor propio de B que es nulo. Esto quiere decir que existe una dirección en que el sistema se comporta como si tuviera temperatura infinita, por lo que es de esperar que la distribución de probabilidades a lo largo de dicho eje sea uniforme. El otro caso extremo que puede obtenerse con una matriz de coeficientes constantes es el caso en que alguno de los valores propios es infinito. Esto ocurre cuando la temperatura a lo largo de dicho eje es nula, y por lo tanto no existe difusión, sino un comportamiento determinista. Así, la componente asociada a dicha dirección mantendrá la distribución de probabilidades inicial.

Los dos casos extremos que mencionamos para el caso en que las correlaciones no dependen del tiempo pueden también darse en el caso tiempo-dependiente, en cualquier instante. Es por esto que es necesario tratar cuidadosamente el problema bidimensional con parámetros dependientes del tiempo. Vemos que, en general, los sistemas bidimensionales se comportan de forma similar a los sistemas unidimensionales, no obstante existen situaciones especiales que son más difíciles de prever que en el caso unidimensional, ya que la existencia de valores propios no siempre puede evidenciarse a simple vista a partir de la matriz de correlaciones.

Esta vez, en lugar de resolver la integral de trayectorias del sistema, resolveremos la ecuación de Feynman-Kac equivalente, que se obtiene de la relación para los flujos

$$\nabla \langle \delta(\tilde{\mathbf{r}}(t) - \mathbf{r}) \rangle = 2B(t) \langle \dot{\tilde{\mathbf{r}}} \delta(\tilde{\mathbf{r}}(t) - \tilde{\mathbf{r}}) \rangle . \quad (5.43)$$

A partir de aquí se desprende que el flujo del sistema corresponde a

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}|t) = -\frac{1}{2}B^{-1}(t)\nabla\rho(\mathbf{r}|t), \quad (5.44)$$

por lo que la ecuación para la distribución tiempo-dependiente correspondiente a este sistema está dada por

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{1}{2}\nabla \cdot (B^{-1}(t)\nabla)\rho \quad (5.45)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{d(t)}{\det B(t)} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \frac{a(t)}{\det B(t)} \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} - \frac{b(t)}{\det B(t)} \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y}. \quad (5.46)$$

La probabilidad de transición asociada a este sistema puede encontrarse usando transformadas de Fourier para las variables espaciales x, y , obteniéndose la distribución gaussiana

$$P(\mathbf{r}|t; \mathbf{r}') = \frac{1}{\pi\sqrt{\det M(t)}} \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{r}^T M(t)\mathbf{r}\right), \quad (5.47)$$

donde la matriz de correlaciones $M(t)$ es la matriz inversa de

$$M^{-1}(t) = \begin{pmatrix} \int_{t_i}^t \frac{d(t')}{\det B(t')} dt' & -\int_{t_i}^t \frac{b(t')}{\det B(t')} dt' \\ -\int_{t_i}^t \frac{b(t')}{\det B(t')} dt' & \int_{t_i}^t \frac{a(t')}{\det B(t')} dt' \end{pmatrix}. \quad (5.48)$$

El sistema estudiado en esta sección permite estudiar fenómenos macroscópicos en que las variables del sistema presentan correlaciones dependientes del tiempo. Las correlaciones presentes en la distribución tiempo-dependientes se heredan de las correlaciones de las velocidades presentes en la distribución de trayectorias, mas no son equivalentes. La distribución tiempo-dependiente muestra efectos de memoria a través de las integrales de los parámetros. Esto quiere decir que los ejes principales de la distribución de velocidades no necesariamente coinciden con los ejes principales de la distribución tiempo-dependiente.

Correlaciones Antisimétricas

El sistema bidimensional que estudiamos previamente muestra cómo se pueden inducir correlaciones en sistemas a través de la dependencia temporal de los paráme-

tros del sistema. Concentrémonos ahora en el sistema descrito por las restricciones $\langle (\dot{\tilde{x}}(t) + \omega \tilde{y}(t))^2 \rangle$ y $\langle (\dot{\tilde{y}}(t) - \omega \tilde{x}(t))^2 \rangle$. Tomaremos ambas restricciones con el mismo multiplicador de Lagrange, asumiendo equipartición, para escribir la distribución de trayectorias como

$$\varrho[\tilde{x}, \tilde{y}] = \frac{1}{Z} \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} \beta(t) \left[(\dot{\tilde{x}}(t) + \omega \tilde{y}(t))^2 + (\dot{\tilde{y}}(t) - \omega \tilde{x}(t))^2 \right] \right). \quad (5.49)$$

Si las restricciones escogidas fueran simétricas, el sistema descrito por esta distribución de probabilidad correspondería a un proceso de Orstein-Uhlenbeck bidimensional. No obstante, como las restricciones que escogimos son antisimétricas, la dinámica macroscópica será diferente. Veremos que esta es otra manera de inducir correlaciones entre las variables del sistema.

La ecuación de Feynman-Kac asociada a este sistema corresponde a

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{2\beta(t)} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} \right) + \omega \left(y \frac{\partial \rho}{\partial x} - x \frac{\partial \rho}{\partial y} \right) \quad (5.50)$$

$$= \frac{1}{2\beta(t)} \nabla^2 \rho - \omega \hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{r} \times \nabla \rho. \quad (5.51)$$

La probabilidad de transición se puede obtener a partir de resolver la integral de caminos. Si escribimos el sistema en coordenadas polares, vemos que la distribución de trayectorias puede escribirse como

$$\varrho[\tilde{r}, \tilde{\theta}] = \frac{1}{Z} \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} \beta(t) \left[\dot{\tilde{r}}^2(t) + \tilde{r}^2(t) (\dot{\tilde{\theta}} - \omega)^2 \right] dt \right). \quad (5.52)$$

La trayectoria más probable es una órbita circular con frecuencia angular $\dot{\tilde{\theta}} = \omega$.

Vemos que si sometemos el sistema a una rotación tiempo-dependiente con sentido opuesto a la rotación de la trayectoria más probable usando las variables \tilde{u} y \tilde{v} definidas como

$$\begin{pmatrix} \tilde{u}(t) \\ \tilde{v}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \omega t & \sin \omega t \\ -\sin \omega t & \cos \omega t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{x}(t) \\ \tilde{y}(t) \end{pmatrix}, \quad (5.53)$$

entonces la distribución de trayectorias puede escribirse en función de las variables \tilde{u} y \tilde{v} como

$$\varrho[\tilde{u}, \tilde{v}] = \frac{1}{Z} \exp \left(- \int_{t_i}^{t_f} \beta(t) (\dot{\tilde{u}}^2(t) + \dot{\tilde{v}}^2(t)) dt \right), \quad (5.54)$$

donde el cambio de variables es directo debido a que la transformación es unitaria. La distribución de trayectorias para las variables \tilde{u} y \tilde{v} corresponde a un proceso difusivo bidimensional con variables descorrelacionadas, por lo que la probabilidad de transición escrita en este sistema de coordenadas es la distribución gaussiana que calculamos en la subsección anterior. Si deshacemos el cambio de variables, vemos que la probabilidad de transición puede ser escrita como

$$P(\mathbf{r}|t; \mathbf{r}_0) = \left(\pi \int_{t_i}^t dt' / \beta(t') \right)^{-1} \exp \left(- \frac{(\mathbf{r} - \Omega(t)\mathbf{r}_0)^2}{\int_{t_i}^t dt' / \beta(t')} \right), \quad (5.55)$$

donde $\Omega(t)$ es una rotación entorno al eje z definida como

$$\Omega(t) = \begin{pmatrix} \cos \omega t & \sin \omega t \\ -\sin \omega t & \cos \omega t \end{pmatrix}. \quad (5.56)$$

Vemos que el sistema descrito por las correlaciones antisimétricas es equivalente a una partícula browniana bidimensional interactuando con un medio que se encuentra rotando. Esto muestra cómo las correlaciones de las trayectorias se manifiestan como fuerzas relativas al sistema macroscópico. En este caso, asociamos las correlaciones antisimétricas con la fuerza centrípeta de un sistema en rotación.

Capítulo 6

Discusión y Conclusiones

El principio de máximo calibre fue propuesto por Jaynes como una generalización del principio de máxima entropía para sistemas fuera del equilibrio. En trabajos previos se mostró que al restringir cantidades macroscópicas, escritas como expectativas de funciones de las variables microscópicas, las soluciones obtenidas al maximizar el calibre son consistentes con dinámicas difusivas, como las descritas por las ecuaciones de Fokker-Planck.

En este trabajo se estudiaron las restricciones e hipótesis que dan lugar a este tipo de dinámicas. Vemos que los sistemas difusivos están relacionados con restricciones en el cuadrado de la velocidad de las partículas que conforman el sistema. El multiplicador de Lagrange β asociado a esta restricción (que recuerda a la energía cinética de las partículas) se relaciona con la temperatura del medio circundante al sistema a través de la relación de Einstein $\beta = 1/(\gamma k_B T)$. Mostramos que las soluciones del problema predictivo asociado a la difusión browniana estándar pueden ser obtenidas a través de la maximización del calibre. Obtuvimos la probabilidad de transición de este sistema, y también la solución con condiciones iniciales arbitrarias.

La inclusión de las condiciones iniciales en la dinámica del sistema se consiguió a partir de asociar la distribución a priori que permite incluir información del sistema en la maximización del calibre con la distribución de condiciones iniciales del sistema. Así, es posible utilizar la distribución a priori para plantear situaciones más generales que el problema predictivo usual. Una de estas situaciones es la situación retrodictiva en que se busca interpolar el comportamiento de un sistema en función del tiempo, a partir de suponer conocidas sus condiciones inicial y final. Se encontraron las soluciones retrodictivas asociadas al fenómeno de difusión browniana estándar. Se caracterizó su comportamiento y se compararon las soluciones predictivas y retrodictivas.

Estudiamos también el procedimiento para la obtención de sistemas difusivos no-homogéneos a través del principio de máximo calibre. Mostramos que este tipo de sistemas puede obtenerse a partir de restringir la distribución de probabilidades tiempo-dependiente del sistema. Mostramos que este procedimiento es análogo a fijar un potencial adicionalmente a las restricciones en el cuadrado de la velocidad. La distribución de probabilidades dependiente de trayectorias obtenida manifiesta una libertad de *gauge* que puede ser aprovechada para mostrar una correspondencia entre las dinámicas obtenidas y las soluciones de las ecuaciones de Fokker-Planck. Esta transformación permite ajustar los parámetros del modelo usando la distribución de equilibrio del sistema. Este procedimiento se detalla a través de una serie de ejemplos.

6.1. Validación a posteriori de la hipótesis predictiva

En este trabajo se estudiaron los sistemas irreversibles que se obtienen a partir de la maximización del calibre. El procedimiento utilizado permite distinguir dos tipos de información que se incluyen de forma independiente en la maximización del calibre: la descripción de las interacciones entre el sistema y su medio, que puede ser incluida en la forma de expectativas de cantidades microscópicas cuyo comportamiento o valor son conocidos (1); y la información que se tiene sobre el estado del sistema, que pueden ser condiciones iniciales para una distribución tiempo-dependiente, o condiciones de frontera más generales, que dan cuenta de la naturaleza del problema que se quiere resolver, y se incluyen a través de la distribución a priori del sistema (2).

Como se mencionó previamente, se determinó que las restricciones de expectativas dan cuenta de las distintas dinámicas macroscópicas irreversibles asociadas a las ecuaciones de Fokker-Planck cuando se abordan problemas predictivos. La maximización del calibre permite obtener soluciones explícitas para las probabilidades de transición del sistema. La irreversibilidad de los modelos obtenidos puede ser explicada debido a la aleatoriedad de la dinámica microscópica. La restricción de expectativas asigna probabilidades no nulas a todas las trayectorias posibles, por lo que la dinámica microscópica no se conoce con certeza. Esto hace que la certeza en la información que se tiene del sistema disminuya con el tiempo para situaciones predictivas en que lo que se conoce es el estado inicial del sistema; dando origen a una dinámica irreversible.

Para sistemas retrodictivos, se mostró que las soluciones obtenidas pueden corresponder a procesos reversibles y no estacionarios. Más aún, las condiciones de frontera que son compatible con los procesos irreversibles obtenidos como soluciones al problema predictivo difieren con estas soluciones. Esto quiere decir que la misma evidencia experimental que respalda el uso de soluciones predictivas para describir los sistemas físicos, permite descartar las soluciones retrodictivas para la descripción de dichos sistemas. Esto consiste en una validación a posteriori de la hipótesis predictiva.

Esto permite concluir que el principio de máximo calibre puede ser usado para falsear las hipótesis que se suponen en un sistema. Más aún, se puede argumentar que la hipótesis predictiva resulta esencial en la descripción de los sistemas macroscópicos irreversibles, y en general, en la descripción de los sistemas fuera del equilibrio. Las estimaciones realizadas al asumir hipótesis retrodictivas pueden ser fácilmente descartadas al contrastarlas con evidencia experimental.

Si bien este argumento descarta el uso de modelos retrodictivos para describir situaciones físicas, este tipo de modelos puede encontrar aplicaciones en el estudio de sistemas cuando se tiene información incompleta. La interpolación que ofrecen las soluciones retrodictivas pueden ser útiles para ajustar los parámetros en sistemas en que el muestreo del espacio de trayectorias no es completo, como por ejemplo en el caso de las distribuciones que se obtienen por medio de simulaciones de Monte Carlo o a través de mediciones experimentales.

Apéndice A

A.1. Situaciones de certeza absoluta

El ensamble microcanónico es una situación en que la energía del sistema se conoce con certeza absoluta. Esto se escribe formalmente a través de funciones delta.

Para la estadística dependiente de trayectorias, no existe una teoría formal de distribuciones temperadas. Aún así, existen representaciones para la delta de Dirac funcional a partir de integrales de trayectorias, como por ejemplo

$$\delta[\tilde{x} - \tilde{y}] \propto \int \exp\left(-i \int_{t_i}^{t_f} \tilde{\omega}(t) (\tilde{x}(t) - \tilde{y}(t))\right) \mathcal{D}\tilde{\omega}. \quad (\text{A.1})$$

Además de esta definición, podemos pensar la delta de Dirac como una extensión de la delta de Dirac vectorial, que corresponde de deltas reales, que en el límite continuo puede ser representado como

$$\delta[\tilde{x} - \tilde{y}] = \prod_{t=t_i}^{t_f} \delta(\tilde{x}(t) - \tilde{y}(t)). \quad (\text{A.2})$$

En general, los sistemas físicos deterministas son descritos por una ecuación diferencial de la forma $\dot{\tilde{x}}(t) = v(t, \tilde{x}(t))$. Esta situación física en que la dinámica microscópica de las trayectorias se conoce con certeza será representada a través de la distribución de trayectorias

$$\varrho[\tilde{x}] = \pi[\tilde{x}]\delta[\dot{\tilde{x}} - v(\tilde{x})]. \quad (\text{A.3})$$

Si consideramos una distribución *a priori* predictiva y de certeza absoluta, la información sobre la dinámica de la trayectoria, en conjunto con la condición inicial conocida, son suficientes para determinar una única trayectoria posible para el sistema, por lo que la probabilidad de transición puede escribirse como una delta de Dirac

$$P(x|t; x') = \delta(x - \tilde{x}_{cl}(t; x')), \quad (\text{A.4})$$

donde \tilde{x}_{cl} es la solución a la ecuación diferencial y depende explícitamente de la condición inicial x' de la trayectoria. La ecuación diferencial para la distribución tiempo dependiente puede ser escrita como

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle = -\frac{\partial}{\partial x} \langle \dot{\tilde{x}}(t)\delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle \quad (\text{A.5})$$

$$= -\frac{\partial}{\partial x} (v(t, x) \langle \delta(\tilde{x}(t) - x) \rangle). \quad (\text{A.6})$$

La representación en el espacio de trayectorias de sistemas deterministas permite escribir la ecuación diferencial para la distribución tiempo-dependiente que caracteriza dichos sistemas de forma directa. No obstante, para evaluar la probabilidad de transición, es necesario conocer la solución exacta de la ecuación diferencial para la trayectoria microscópica. De esta manera, para sistemas deterministas, el formalismo estadístico de trayectorias no aporta métodos para encontrar soluciones.

Como una ilustración de las dinámicas descritas en esta sección, consideremos la ecuación diferencial $\dot{\tilde{x}}(t) = -\lambda\tilde{x}(t)$. La ecuación diferencial para la distribución tiempo-dependiente que describe la dinámica macroscópica del sistema corresponde a

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \lambda \frac{\partial}{\partial x} (x\rho). \quad (\text{A.7})$$

Dada una condición inicial $\tilde{x}(0) = x'$, la solución a la ecuación diferencial para la dinámica microscópica corresponde a $\tilde{x}_d(t; x') = x'e^{-\lambda t}$. Luego, la probabilidad de transición del sistema corresponde a $P(x|t; x') = \delta(x - x'e^{-\lambda t})$. Luego, la solución general con condición inicial $\rho_0(x)$ arbitraria corresponde a

$$\rho(x|t) = \int \delta(x - x'e^{-\lambda t})\rho_0(x') dx' \quad (\text{A.8})$$

$$= e^{\lambda t}\rho_0(xe^{\lambda t}). \quad (\text{A.9})$$

Es directo verificar que la entropía de Gibbs-Shannon para esta solución toma la forma

$$\begin{aligned} S[\rho] &= - \int \rho(x|t) \ln \rho(x|t) dx \\ &= -e^{\lambda t} \int \rho_0(e^{\lambda t}x) \ln e^{\lambda t}\rho_0(e^{\lambda t}x) dx \\ &= - \int \rho_0(u) \ln e^{\lambda t}\rho_0(u) du \\ &= S[\rho_0] - \lambda t, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

donde vemos que disminuye estrictamente con el tiempo. Esto se debe a la naturaleza de las trayectorias, que decaen al origen luego de tiempo infinito. La distribución de equilibrio, corresponde a la solución de certeza absoluta $\rho(x) = \delta(x)$, cuyo centro es el único atractor del sistema dinámico $\dot{\tilde{x}}(t) + \lambda\tilde{x}(t) = 0$.

Vemos que el comportamiento macroscópico de los sistemas deterministas depende directamente del comportamiento de su descripción microscópicas. Los sistemas mecánicos son conservativos, por lo que no es de esperarse que su comportamiento macroscópico muestre una disminución de la entropía.

A.2. Sistemas Mecánicos

Los sistemas que hemos estudiado en este capítulo corresponden a sistemas no-deterministas, en los que la dinámica de la variable microscópica no se conoce con exactitud. Las dinámicas que encontramos pueden asociarse con dinámicas microscópicas estocásticas, donde se observa la acción de un forzamiento aleatorio actuando sobre las partículas.

En esta sección estudiaremos el comportamiento de los sistemas en que es posible escribir ecuaciones diferenciales ordinarias para describir la dinámica de la variable microscópica. Si consideramos un sistema mecánico aislado de N partículas de masa m , la evolución microscópica coincidirá con trayectorias que satisfacen las ecuaciones de Newton. Las ecuaciones de Newton son ecuaciones diferenciales de segundo orden, lo que dificulta el desarrollo de las integrales de trayectorias. Para evitar este problema utilizaremos el formalismo de las ecuaciones de Hamilton. Para esto describiremos el sistema usando coordenadas generalizadas $\tilde{\mathbf{q}} = (\tilde{q}_1, \dots, \tilde{q}_{3N})$, y sus respectivos momentos generalizados $\tilde{\mathbf{p}} = (\tilde{p}_1, \dots, \tilde{p}_{3N})$. De esta forma, las ecuaciones que describen la dinámica microscópica del sistema pueden escribirse como

$$\dot{\tilde{\mathbf{q}}} = \frac{\tilde{\mathbf{p}}}{m}, \quad (\text{A.11})$$

$$\dot{\tilde{\mathbf{p}}} = -V'(\tilde{\mathbf{q}}), \quad (\text{A.12})$$

donde asumimos un Hamiltoniano de la forma

$$H = \frac{\tilde{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\tilde{\mathbf{q}}). \quad (\text{A.13})$$

Como vimos en el capítulo 4, es posible describir la dinámica macroscópica del sistema a partir de una distribución delta, de la forma

$$\varrho[\tilde{\mathbf{q}}, \tilde{\mathbf{p}}] = \pi[\tilde{\mathbf{q}}, \tilde{\mathbf{p}}] \delta[\dot{\tilde{\mathbf{q}}} - \tilde{\mathbf{p}}/m] \delta[\dot{\tilde{\mathbf{p}}} + \mathbf{V}'(\tilde{\mathbf{q}})], \quad (\text{A.14})$$

donde $\pi[\tilde{\mathbf{q}}, \tilde{\mathbf{p}}] = \rho_0(\tilde{\mathbf{q}}(t_i), \tilde{\mathbf{p}}(t_i))$ es la distribución *a priori*, que en este caso consideraremos como una distribución predictiva.

Consideremos una distribución inicial de certeza absoluta $\rho_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$. Si además incorporamos la ecuación diferencial para la variable microscópica, existe una única trayectoria que satisface ambas condiciones, la cual denotaremos $(\tilde{\mathbf{q}}_{cl}(t; \mathbf{q}', \mathbf{p}'), \tilde{\mathbf{p}}_{cl}(t; \mathbf{q}', \mathbf{p}'))$ usando el subíndice *cl* para explicitar que corresponde a la solución clásica del sistema, y además haciendo explícita su dependencia respecto a las condiciones iniciales.

Como en este caso la trayectoria queda determinada por las condiciones iniciales, la distribución tiempo-dependiente con condiciones iniciales de certeza absoluta, se mantendrá en una situación de certeza absoluta durante el desarrollo de la dinámica. Esto quiere decir que podemos identificar la probabilidad de transición del sistema como

$$P(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t; \mathbf{q}', \mathbf{p}') = \delta(\mathbf{q} - \tilde{\mathbf{q}}_{cl}(t; \mathbf{q}', \mathbf{p}'))\delta(\mathbf{p} - \tilde{\mathbf{p}}_{cl}(t; \mathbf{q}', \mathbf{p}')) \quad (\text{A.15})$$

La solución general para la distribución de probabilidad tiempo-dependiente, con condiciones iniciales arbitrarias, puede obtenerse a partir de la convolución de la probabilidad de transición con la distribución de probabilidad inicial. Vemos que el formalismo de trayectorias permite mostrar que la distribución se mantiene en una situación de certeza absoluta, no obstante, para poder obtener distribuciones tiempo-dependientes es necesario conocer explícitamente las soluciones clásicas de la dinámica microscópica. Esto quiere decir que las distribuciones tiempo-dependientes obtenidas a partir de distribuciones de trayectorias deterministas requieren el conocimiento de la solución exacta del sistema determinista. Esto quiere decir que el formalismo de trayectorias no ofrece una ventaja para conseguir soluciones.

Para estudiar el sistema en el contexto macroscópico sin necesidad de conocer la

solución microscópica, obtendremos la ecuación diferencial que describe el comportamiento de la distribución tiempo-dependiente $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t)$. Sabemos que esta distribución satisface la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \cdot \mathbf{J}_q - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \mathbf{J}_p, \quad (\text{A.16})$$

donde los flujos \mathbf{J}_q y \mathbf{J}_p pueden escribirse como expectativas de trayectorias de la forma

$$\mathbf{J}_q(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t) = \langle \dot{\tilde{\mathbf{q}}}(t) \delta(\tilde{\mathbf{q}}(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}(t) - \mathbf{p}) \rangle, \quad (\text{A.17})$$

$$\mathbf{J}_p(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t) = \langle \dot{\tilde{\mathbf{p}}}(t) \delta(\tilde{\mathbf{q}}(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}(t) - \mathbf{p}) \rangle. \quad (\text{A.18})$$

Como la dinámica microscópica es determinista, podemos reemplazar las derivadas usando las ecuaciones de Hamilton (A.11) y (A.12), de manera en que

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_q(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t) &= \langle \dot{\tilde{\mathbf{q}}}(t) \delta(\tilde{\mathbf{q}}(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}(t) - \mathbf{p}) \rangle \\ &= \left\langle \frac{\tilde{\mathbf{p}}(t)}{m} \delta(\tilde{\mathbf{q}}(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}(t) - \mathbf{p}) \right\rangle \\ &= \frac{\mathbf{p}}{m} \langle \delta(\tilde{\mathbf{q}}(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}(t) - \mathbf{p}) \rangle \\ &= \frac{\mathbf{p}}{m} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t), \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

y

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_p(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t) &= \langle \dot{\tilde{\mathbf{p}}}(t) \delta(\tilde{\mathbf{q}}(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}(t) - \mathbf{p}) \rangle \\ &= -\langle V'(\tilde{\mathbf{q}}(t)) \delta(\tilde{\mathbf{q}}(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}(t) - \mathbf{p}) \rangle \\ &= -V'(\mathbf{q}) \langle \delta(\tilde{\mathbf{q}}(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}(t) - \mathbf{p}) \rangle \\ &= -V'(\mathbf{q}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t). \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Si reemplazamos estas expresiones en la ecuación de continuidad, se obtiene la ecuación de Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = V'(\mathbf{q}) \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{q}}. \quad (\text{A.21})$$

Esta es la ecuación diferencial que satisface la distribución de probabilidad del espacio de fases de un sistema aislado. Con esto se recupera el comportamiento macroscópico conocido para los sistemas mecánicos.

Los sistemas deterministas descritos por las ecuaciones de Newton muestran una dinámica macroscópica reversible cuando nuestra información sobre el estado microscópico inicial es absolutamente precisa. Con condiciones iniciales arbitrarias, la entropía del sistema se mantiene constante (esto puede ser demostrado a partir de la ecuación de Liouville [2, 3]), por lo que cumple con un criterio de reversibilidad. Pero para que una trayectoria $(\tilde{\mathbf{q}}(t), \tilde{\mathbf{p}}(t))$ tenga igual probabilidad que su inversión $(\tilde{\mathbf{q}}(t_f - t), -\tilde{\mathbf{p}}(t_f - t))$, la distribución de condiciones iniciales debe satisfacer la relación

$$\rho_0(\tilde{\mathbf{q}}_{cl}(t_f; \mathbf{q}', \mathbf{p}'), \tilde{\mathbf{p}}_{cl}(t_f; \mathbf{q}', \mathbf{p}')) = \rho_0(\mathbf{q}', \mathbf{p}'). \quad (\text{A.22})$$

Como podemos escoger el tiempo final del sistema t_f de manera arbitraria, la única forma de que (A.22) se cumpla es que la distribución de condiciones iniciales dependa de las variables del espacio de fase a través de una cantidad conservada durante la dinámica microscópica. Si esto se cumple, la distribución tiempo-dependiente es estacionaria y la realización del proceso es reversible. No obstante en general, se tiene que si $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t)$ es una solución de la ecuación de Liouville, entonces la inversión de su distribución $\rho_-(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t) = \rho(\mathbf{q}, -\mathbf{p}| - t)$ también es solución de la ecuación de Liouville.

La solución y su inversión no satisfacen las mismas condiciones iniciales, sino que estas difieren en el signo del momentum. Prigogine y su grupo de trabajo mostraron que sólo una de estas soluciones tiene sentido físico [60]. Esto muestra que, para obtener una dinámica irreversible en el contexto de los sistemas mecánicos es necesario restringir las posibles condiciones iniciales del sistema. El criterio para establecer

cuáles condiciones iniciales son admitidas por el sistema es poco claro. Se ha observado también que al transformar la ecuación de Liouville a través de un cambio de variables, no todas las soluciones de la ecuación nueva corresponden a soluciones de la primera ecuación [61]. Esto también produce una restricción en las condiciones iniciales admitidas para dicho problema. Es posible que exista una transformación de la ecuación de Liouville que sólo admita las soluciones que son consistentes con una dinámica irreversible, y tal vez esta ecuación es más fundamental que la ecuación de Liouville que conocemos.

A.2.1. Acoplamiento entre partículas

Consideremos un sistema determinista de dos partículas de coordenadas $\tilde{\mathbf{q}}_1$ y $\tilde{\mathbf{q}}_2$ y momentos $\tilde{\mathbf{p}}_1$ y $\tilde{\mathbf{p}}_2$. Supondremos que ambas partículas interactúan a través de un potencial central $V(|\tilde{\mathbf{q}}_1 - \tilde{\mathbf{q}}_2|)$, de manera en que la distribución de trayectorias puede ser expresada como

$$\begin{aligned} \varrho[\tilde{\mathbf{q}}_1, \tilde{\mathbf{q}}_2, \tilde{\mathbf{p}}_1, \tilde{\mathbf{p}}_2] &= \rho_0(\tilde{\mathbf{q}}_1(t_i), \tilde{\mathbf{q}}_2(t_i), \tilde{\mathbf{p}}_1(t_i), \tilde{\mathbf{p}}_2(t_i)) \delta[\dot{\tilde{\mathbf{q}}}_1 - \tilde{\mathbf{p}}_1/\mathbf{m}] \delta[\dot{\tilde{\mathbf{q}}}_2 - \tilde{\mathbf{p}}_2/\mathbf{m}] \\ &\quad \delta[\dot{\tilde{\mathbf{p}}}_1 + \nabla \mathbf{V}(|\tilde{\mathbf{q}}_1 - \tilde{\mathbf{q}}_2|)] \delta[\dot{\tilde{\mathbf{p}}}_2 - \nabla \mathbf{V}(|\tilde{\mathbf{q}}_1 - \tilde{\mathbf{q}}_2|)], \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

donde asumimos una dinámica predictiva, y además asumimos que la dinámica de las partículas depende sólo de la interacción entre ellas: no existe interacción entre las partículas y su medio.

La distribución de probabilidad tiempo-dependiente para el sistema conjunto

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2|t) = \langle \delta(\tilde{\mathbf{q}}_1(t) - \mathbf{q}_1) \delta(\tilde{\mathbf{q}}_2(t) - \mathbf{q}_2) \delta(\tilde{\mathbf{p}}_1(t) - \mathbf{p}_1) \delta(\tilde{\mathbf{p}}_2(t) - \mathbf{p}_2) \rangle \quad (\text{A.24})$$

satisface la ecuación de Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla V \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_2} \right) - \frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{q}_1} - \frac{\mathbf{p}_2}{m} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{q}_2}. \quad (\text{A.25})$$

Nos interesa saber cómo afecta la incerteza en la información sobre una partícula en la dinámica de la otra partícula. Para esto, estudiaremos el comportamiento de la distribución tiempo-dependiente ρ_1 definida como

$$\rho_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} (\langle \delta(\tilde{\mathbf{q}}_1(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}_1(t) - \mathbf{p}) \rangle + \langle \delta(\tilde{\mathbf{q}}_2(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}_2(t) - \mathbf{p}) \rangle). \quad (\text{A.26})$$

A partir de esta definición vemos que la distribución de probabilidad ρ_1 representa estadísticamente la probabilidad de medir el estado de *alguna* partícula en tiempo t , sin distinguir cuál partícula es la que se encuentra en dicho estado. Esta distribución de probabilidad satisface la relación

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \sum_{i=1}^2 \langle \dot{\tilde{\mathbf{q}}}_i \delta(\tilde{\mathbf{q}}_i(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}_i(t) - \mathbf{p}) \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \sum_{i=1}^2 \langle \dot{\tilde{\mathbf{p}}}_i \delta(\tilde{\mathbf{q}}_i(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}_i(t) - \mathbf{p}) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Utilizando la información sobre la dinámica microscópica diferencial que determina el comportamiento del sistema, podemos reemplazar las derivadas en los promedios para escribir

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{q}} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \sum_{i=1}^2 \langle \nabla V(|\tilde{\mathbf{q}}_{j \neq i}(t) - \mathbf{q}|) \delta(\tilde{\mathbf{q}}_i(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}_i(t) - \mathbf{p}) \rangle. \quad (\text{A.28})$$

Notamos que es posible escribir la distribución tiempo-dependiente para la medición del estado de una partícula en función de la distribución tiempo dependiente conjunta definida en la ecuación (A.24). Estas dos cantidades se relacionan a través de la expresión

$$\rho_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t) = \frac{1}{2} \left(\int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}, \mathbf{p}_2|t) d^3 q_2 d^3 p_2 + \int \rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}|t) d^3 q_1 d^3 p_1 \right). \quad (\text{A.29})$$

Así, podemos reescribir la ecuación (A.28) como

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{q}} + \int \nabla V(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|) \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}'} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{p}, \mathbf{p}'|t) d^3 q' d^3 p'. \quad (\text{A.30})$$

Vemos que la ecuación que se obtiene para la distribución de una sola partícula es consistente con la ecuación de Boltzmann, donde el término colisional depende de la distribución de dos partículas del sistema. Vemos que, en el caso de un sistema de N partículas, se recupera la jerarquía BBGKY ya conocida para distribuciones de partículas mecánicas.

La distribución conjunta $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2|t)$ depende del estado inicial de ambas partículas a través de la distribución *a priori*. La evolución temporal de la distribución $\rho_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t)$ depende, a su vez, de la distribución conjunta, por lo que la dinámica del sistema reducido de una sola partícula depende de las condiciones iniciales de ambas partículas.

En el formalismo propuesto por Boltzmann para la evolución de la probabilidad de una sola partícula, la dinámica para la distribución ρ_1 es irreversible debido a la hipótesis de caos molecular. Esto significa suponer que la distribución de dos partículas da cuenta de una descorrelación entre ellas, es decir,

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2|t) = \rho_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)\rho_1(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2). \quad (\text{A.31})$$

Esta aproximación permite cerrar la descripción del sistema de una sola partícula sin considerar la información del sistema completo. Además, al tomar esta aproximación estamos ignorando la dependencia de las condiciones iniciales del sistema de dos partículas, resumiendo la dinámica del sistema conjunto en la dinámica obtenida para la distribución marginal ρ_1 .

La hipótesis de caos molecular genera conflictos al interpretar el significado físico de la descripción de los sistemas macroscópicos. De hecho, a partir de este resultado es que surge la paradoja de Loschmidt, pues la hipótesis de caos molecular no puede ser fundamentada en las ecuaciones deterministas del sistema.

El formalismo de trayectorias, permite estudiar el comportamiento de los sistemas al reducir el número de variables. En este caso, podemos desarrollar el término colisional incluyendo las condiciones iniciales de ambas partículas a través de la distribución *a priori* del sistema de trayectorias. Esto es equivalente a resolver el sistema conjunto formado por las ecuaciones (A.25) y (A.30).

El acercamiento usual, en que no son consideradas las condiciones iniciales de todas las partículas, sino que se asume alguna aproximación para simplificar el término colisional de la ecuación (A.30) de manera en que no sea necesario utilizar la ecuación (A.25) para cerrar el sistema. Para esto, el principio de máximo calibre puede ser utilizado a partir de un sistema conjunto de dos partículas. Vemos que el primer término del miembro derecho de la ecuación (A.30) es el término determinista que relaciona los momentos lineales con la derivada temporal de las coordenadas. Esto quiere decir que la dinámica de dos partículas debe relacionar deterministamente el momentum con la velocidad. Si además de esta restricción determinista en el espacio de fases consideramos una restricción macroscópica sobre el comportamiento promedio de la dinámica del sistema, podemos describir el sistema a partir de una distribución de trayectorias de la forma

$$\varrho[\tilde{\mathbf{q}}_1, \tilde{\mathbf{q}}_2, \tilde{\mathbf{p}}_1, \tilde{\mathbf{p}}_2] = \pi[\tilde{\mathbf{q}}_1, \tilde{\mathbf{q}}_2, \tilde{\mathbf{p}}_1, \tilde{\mathbf{p}}_2] \frac{\delta[\dot{\tilde{\mathbf{q}}}_1 - \tilde{\mathbf{p}}_1/\mathbf{m}] \delta[\dot{\tilde{\mathbf{q}}}_2 - \tilde{\mathbf{p}}_2/\mathbf{m}]}{Z(\beta)} \\ \times \exp \left(-\beta \int_{t_i}^{t_f} F(\dot{\tilde{\mathbf{p}}}_1(\mathbf{t}), \dot{\tilde{\mathbf{p}}}_2(\mathbf{t}), \tilde{\mathbf{p}}_1(\mathbf{t}), \tilde{\mathbf{p}}_2(\mathbf{t}), \tilde{\mathbf{q}}_1(\mathbf{t}), \tilde{\mathbf{q}}_2(\mathbf{t})) d\mathbf{t} \right) \quad (\text{A.32})$$

donde la expectación restringida F debe ser definida de manera en que refleje el comportamiento esperado para la distribución de una sola partícula para cierta aproximación en particular. La elección de F reflejará información sobre las interacciones microscópicas presentes en el sistema. La definición en función de un sistema de dos partículas permite estudiar estas dinámicas microscópicas a partir de interacciones

de a pares, y no sólo las interacciones de cada partícula con su medio.

Además de escoger las interacciones a través de la cantidad F , es necesario tomar aproximaciones sobre las correlaciones presentes en las condiciones iniciales del sistema de dos partículas. Esto se puede conseguir a partir de escoger las dependencias de la distribución *a priori* π que aparece en la definición de la distribución de probabilidad. Como ya hemos comentado ampliamente, la estructura de la distribución *a priori* debe ser tal que de cuenta de la predictividad de las teorías: es decir, debe depender sólo de las condiciones iniciales de las trayectorias. No obstante, más condiciones pueden ser impuestas sobre esta distribución, que permiten inducir correlaciones a partir de las condiciones iniciales entre ambas partículas, sin disminuir la arbitrariedad del modelo de una sola partícula.

Todas estas consideraciones deben ser hechas al momento de plantear una teoría fuera del equilibrio. Las aproximaciones que se expresan en la elección de las restricciones muestran cómo se manifiesta la dinámica microscópica del sistema, mientras que las distribuciones tiempo-dependientes que pueden ser obtenidas marginalizando las distribuciones de trayectorias dan cuenta de la dinámica macroscópica que puede ser observada en los sistemas físicos.

A.2.2. Dinámicas reducidas de una sola partícula

Consideremos un sistema mecánico de una sola partícula, descrita por sus coordenadas $\tilde{\mathbf{q}}(t)$ y su momentum $\tilde{\mathbf{p}}(t)$ como funciones del tiempo. Si consideramos una relación determinista entre posición y momentum de la forma usual $\dot{\tilde{\mathbf{q}}}(t) = \tilde{\mathbf{p}}(t)/m$, y además tomamos una restricción cuadrática en la derivada del momentum, obte-

nemos una distribución de trayectorias de la forma

$$\varrho[\tilde{\mathbf{q}}, \tilde{\mathbf{p}}] = \frac{\rho_0(\tilde{\mathbf{q}}(t_i), \tilde{\mathbf{p}}(t_i))}{Z(\beta)} \delta[\dot{\tilde{\mathbf{q}}} - \tilde{\mathbf{p}}/m] \exp\left(-\beta \int_{t_i}^{t_f} (\dot{\tilde{\mathbf{p}}}(t) - A(\tilde{\mathbf{p}}(t), \tilde{\mathbf{q}}(t)))^2 dt\right). \quad (\text{A.33})$$

Este sistema está formado por una sólo partícula que interactúa estocásticamente con su medio. Las interacciones estocásticas dan cuenta de las interacciones de la partícula con su medio. Las distintas dinámicas posibles que el medio podría ofrecer se obtienen al escoger cierta forma funcional para la cantidad $A(\mathbf{p}, \mathbf{q})$. Esta dinámica puede considerarse como la dinámica de un sistema de muchas partículas en que se escoge sólo una partícula y la dinámica del resto de las partículas es descrita a partir de una ecuación estocástica que resume el comportamiento del sistema.

Podemos ver que si escogemos A de la forma

$$A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = -\gamma\mathbf{p} + \nabla V(\mathbf{q}), \quad (\text{A.34})$$

podemos escribir la dinámica microscópica a partir de la ecuación determinista $\dot{\tilde{\mathbf{q}}}(t) = \tilde{\mathbf{p}}/m$ y la ecuación estocástica

$$\dot{\tilde{\mathbf{p}}}(t) = -\gamma\tilde{\mathbf{p}}(t) - \nabla V(\tilde{\mathbf{q}}(t)) + \eta(t), \quad (\text{A.35})$$

donde $\eta(t)$ corresponde a un ruido blanco con media nula y correlaciones

$$\langle \eta_i(t) \eta_j(t') \rangle_\eta = \frac{\delta(t - t') \delta_{ij}}{2\beta}. \quad (\text{A.36})$$

La distribución de trayectorias para este sistema puede escribirse como

$$\varrho[\tilde{\mathbf{q}}, \tilde{\mathbf{p}}] = \frac{\rho_0(\tilde{\mathbf{q}}(t_i), \tilde{\mathbf{p}}(t_i))}{Z(\beta)} \delta[\dot{\tilde{\mathbf{q}}} - \tilde{\mathbf{p}}/m] \exp\left(-\beta \int_{t_i}^{t_f} (\dot{\tilde{\mathbf{p}}}(t) + \gamma\tilde{\mathbf{p}}(t) + \nabla V(\tilde{\mathbf{q}}(t)))^2 dt\right). \quad (\text{A.37})$$

Vemos que en este caso, la distribución tiempo-dependiente $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \langle \delta(\tilde{\mathbf{q}}(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}(t) - \mathbf{p}) \rangle$

satisface la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \cdot \langle \dot{\tilde{\mathbf{q}}}(t) \delta(\tilde{\mathbf{q}}(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}(t) - \mathbf{p}) \rangle - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \langle \dot{\tilde{\mathbf{p}}}(t) \delta(\tilde{\mathbf{q}}(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}(t) - \mathbf{p}) \rangle . \quad (\text{A.38})$$

Usando la relación determinista para la derivada de las coordenadas, podemos expresar uno de los flujos como

$$\langle \dot{\tilde{\mathbf{q}}}(t) \delta(\tilde{\mathbf{q}}(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}(t) - \mathbf{p}) \rangle = \frac{\mathbf{p}}{m} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}|t) . \quad (\text{A.39})$$

El otro flujo puede obtenerse mediante la derivada de la distribución tiempo-dependiente respecto al momentum, teniéndose

$$\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}} = -2\beta \langle (\dot{\tilde{\mathbf{p}}}(t) + \gamma \tilde{\mathbf{p}}(t) + \nabla V(\tilde{\mathbf{q}}(t))) \delta(\tilde{\mathbf{q}}(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}(t) - \mathbf{p}) \rangle \quad (\text{A.40})$$

$$= -2\beta (\langle \dot{\tilde{\mathbf{p}}}(t) \delta(\tilde{\mathbf{q}}(t) - \mathbf{q}) \delta(\tilde{\mathbf{p}}(t) - \mathbf{p}) \rangle + \gamma \mathbf{p} \rho + \nabla V(\mathbf{q}) \rho) . \quad (\text{A.41})$$

Luego, podemos escribir una ecuación diferencial en derivadas parciales cerrada para la distribución de tiempo-dependiente, correspondiente a

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{q}} + \frac{1}{2\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}} + \frac{1}{2\beta} \nabla V(\mathbf{q}) \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\gamma}{2\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot (\mathbf{p} \rho) . \quad (\text{A.42})$$

La ecuación (A.42) corresponde a la ecuación de Klein-Kramers para dinámicas estocásticas de sistemas brownianos sin sobre amortiguamiento.

Referencias

- [1] W. C. Myrvold, *Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics* **42**, 237 (2011).
- [2] K. Andrew, *American Journal of Physics* **52**, 492 (06 1984).
- [3] B. L. Holian, *Phys. Rev. A* **34**, 4238 (Nov 1986).
- [4] L. Maccone, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 080401 (Aug 2009).
- [5] H. Pastawski, G. Usaj y P. Levstein págs. 223–258 (11 2000).
- [6] T.-Y. Wu, *International Journal of Theoretical Physics* **14**, 289 (12 1975).
- [7] B. L. Holian, W. G. Hoover y H. A. Posch, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 10 (Jul 1987).
- [8] E. T. Jaynes, *Phys. Rev.* **106**, 620 (May 1957).
- [9] K. Ghosh, P. D. Dixit, L. Agozzino y K. A. Dill, *Annual Review of Physical Chemistry* **71**, 213 (2020). PMID: 32075515.
- [10] S. Pressé, K. Ghosh, J. Lee y K. A. Dill, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1115 (Jul 2013).
- [11] D. González, S. Davis y G. Gutiérrez, *Foundations of Physics* **44**, 923 (jul. 2014).
- [12] H. Wan, G. Zhou y V. A. Voelz, *Journal of Chemical Theory and Computation* **12**, 5768 (nov. 2016).

- [13] C. Cafaro y S. A. Ali, Phys. Rev. E **94**, 052145 (Nov 2016).
- [14] E. Johnson, Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics **90**, 1170 (2022).
- [15] M. Otten y G. Stock, The Journal of Chemical Physics **133**, 034119 (2010).
- [16] I. J. General, Physical Review E **98** (jul. 2018).
- [17] S. Davis, D. González y G. Gutierrez, Entropy **20**, 696 (09 2018).
- [18] D. González, *Mecánica Estadística Fuera de Equilibrio a Partir del Principio de Máximo Calibre*, Tesis Doctoral, Universidad de Chile (2018).
- [19] E. Britannica, Inference (October 2016). Extraído el 27 de Junio de 2023 desde: <https://www.britannica.com/science/statistical-mechanics>.
- [20] D. Gillespie y E. Seitaridou, *Simple Brownian Diffusion: An Introduction to the Standard Theoretical Models* (OUP Oxford, 2013).
- [21] S. Watanabe, Rev. Mod. Phys. **27**, 26 (Jan 1955).
- [22] C. J. Ellison, J. R. Mahoney y J. P. Crutchfield, Journal of Statistical Physics **136** (September 2009).
- [23] C. C. Aw, F. Buscemi y V. Scarani, AVS Quantum Science **3**, 045601 (dic. 2021).
- [24] Y. Aharonov, P. G. Bergmann y J. L. Lebowitz, Phys. Rev. **134**, B1410 (Jun 1964).
- [25] D. Tan, S. J. Weber, I. Siddiqi, K. Mølmer y K. W. Murch, Phys. Rev. Lett. **114**, 090403 (Mar 2015).

- [26] S. M. Barnett, J. Jeffers y D. T. Pegg, *Symmetry* **13**, 586 (apr 2021).
- [27] R. A. E., a posteriori. Extraído el 27 de Junio de 2023 desde: <https://dle.rae.es/a>
- [28] E. Britannica, Reversibility (September 2013). Extraído el 27 de Junio de 2023 desde: <https://www.britannica.com/science/reversibility>.
- [29] H. Kleinert, *Path integrals in quantum mechanics, statistics, polymer physics, and financial markets* (World Scientific Publishing, Singapore, Singapore, 2004), tercera edición.
- [30] C. Gardiner, *Stochastic Methods: A Handbook for the Natural and Social Sciences*, Springer Series in Synergetics (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
- [31] E. Britannica, Statistical mechanics (December 2022). Extraído el 27 de Junio de 2023 desde: <https://www.britannica.com/science/statistical-mechanics>.
- [32] M. Kardar, *Statistical Physics of Particles* (Cambridge University Press, 2007), Cap. 4.
- [33] K. Huang, *Statistical Mechanics* (Wiley, 1987).
- [34] *The hypothesis of equal a priori probabilities*, Cap. Chapter 3, págs. 29–46.
- [35] S. Guiasu y A. Shenitzer, *The mathematical intelligencer* **7**, 42 (1985).
- [36] R. A. E., a priori (Junio 2023). Extraído el 27 de Junio de 2023 desde: <https://www.rae.es/dpd/a%20priori>.
- [37] S. Kullback, *Information Theory and Statistics*, A Wiley publication in mathematical statistics (Dover Publications, 1997).

- [38] W. Grandy, *Physics Reports* **62**, 175 (1980).
- [39] G. Auletta, L. Rondoni y A. Vulpiani, *The European Physical Journal Special Topics* **226**, 2327 (abr. 2017).
- [40] H. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (Wiley, 1991), Cap. 1, pág. 13.
- [41] V. I. Bogachev, N. V. Krylov, M. Rockner y S. V. Shaposhnikov, *Fokker-Planck-Kolmogorov Equations*, Mathematical Surveys and Monographs (American Mathematical Society, Providence, RI, 2015).
- [42] R. Soto, *Kinetic Theory and Transport Phenomena*, Oxford Master Series in Physics (OUP Oxford, 2016).
- [43] I. Prigogine, *Non-Equilibrium Statistical Mechanics*, Dover Books on Physics (Dover Publications, 2017).
- [44] M. Kessler, A. Lindner y M. Sorensen, *Statistical Methods for Stochastic Differential Equations*, Chapman & Hall/CRC Monographs on Statistics & Applied Probability (Taylor & Francis, 2012).
- [45] P. Baxendale y S. Lototsky, *Stochastic Differential Equations: Theory and Applications*, Interdisciplinary applied mathematics (World Scientific, 2007).
- [46] E. Britannica, Noise (September 2013). Extraído el 27 de Junio de 2023 desde: <https://www.britannica.com/science/noise-acoustics>.
- [47] P. Del Moral, *Feynman-kac formulae*, Probability and Its Applications (Springer, New York, NY, 2004).

- [48] T. Frank, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **331**, 391 (2004).
- [49] L. Elsgoltz, *Ecuaciones diferenciales y cálculo variacional* (Editorial MIR, Moscú, 1969).
- [50] G. Gutiérrez, S. Davis y G. Palma, *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **51**, 455003 (oct 2018).
- [51] G. Palma, G. Gutiérrez y S. Davis, *Phys. Rev. E* **94**, 062113 (Dec 2016).
- [52] D. González, *Mecánica Estadística Fuera de Equilibrio a Partir del Principio de Máximo Calibre*, Tesis Doctoral, Universidad de Chile (2018).
- [53] K. Huang, *Statistical Mechanics* (Wiley, 1987), Cap. 2, pág. 16.
- [54] E. W. Woolard, *The American Mathematical Monthly* **35**, 318 (1928).
- [55] D. Sivia y J. Skilling, *Data analysis: a Bayesian tutorial* (OUP Oxford, 2006).
- [56] L. S. Schulman y C. Dewitt-Morette, *Physics Today* **34**, 65 (08 1981).
- [57] E. W. Weisstein, Jacobi theta functions. Extraído el 24 de Junio de 2023 desde: <https://mathworld.wolfram.com/JacobiThetaFunctions.html> .
- [58] A. Zbiciak y T. Markiewicz, *Access to Justice in Eastern Europe* **6**, 1 (mar. 2023).
- [59] A. Slavík, *Product integration, its history and applications* (2007).
- [60] B. Leaf y W. C. Schieve, *Physica* **30**, 1389 (1964).
- [61] M. Ragulskis, Z. Navickas y L. Bikulciene, *Computers Mathematics with Applications* **62**, 376 (2011).