

00362

5 2
2ej.

PROPIEDADES DE TRANSPORTE

EN EL PUNTO CRITICO

M. en Ciencias (Física)

RAMIRO GARIBAY JIMENEZ

1981

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1950

100

RECEIVED BY THE DIRECTOR

GENERAL INVESTIGATIVE DIVISION

U.S. DEPARTMENT OF JUSTICE

WASHINGTON, D.C.

NOV 22 1950
FEDERAL BUREAU OF INVESTIGATION
U.S. DEPARTMENT OF JUSTICE

1 3 2 1

PROPIEDADES DE TRANSPORTE EN EL PUNTO CRITICO
RAMIRO GARIBAY JIMENEZ

Este trabajo se realizó como tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Física) que otorga la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México.

La tesis se efectuó bajo la dirección del Dr. Leopoldo García-Colín*, a quien agradezco sinceramente su interés y crítica formativa.

México D.F.

Abril de 1981

* Miembro de El Colegio Nacional.

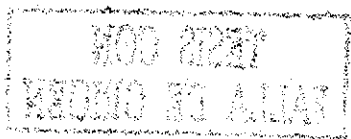
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

REPUBLIC OF THE PHILIPPINES
DEPARTMENT OF HEALTH

TO THE HONORABLE SECRETARY OF HEALTH
AND THE HONORABLE SECRETARY OF DEPARTMENT OF EDUCATION
AND THE HONORABLE SECRETARY OF DEPARTMENT OF AGRICULTURE

AND THE HONORABLE SECRETARY OF DEPARTMENT OF LABOR
AND THE HONORABLE SECRETARY OF DEPARTMENT OF JUSTICE
AND THE HONORABLE SECRETARY OF DEPARTMENT OF SOCIAL WELFARE

DEPARTMENT OF HEALTH
MANILA, PHILIPPINES



A MI BEBE

A MI PAPA, SR. RAMIRO GARIBAY DELGADO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1900

1900

1900

1900

потому что это является наилучшим доказательством
нашего достоинства.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
50 EAST LAKE STREET, CHICAGO, ILLINOIS 60607
TEL: 773-709-3200 FAX: 773-709-9399
WWW.CHICAGO.PRESS.EDU

INDICE

INTRODUCCION GENERAL

CAPITULO PRIMERO

FENOMENOS CRITICOS. SITUACION EXPERIMENTAL

A. Introducci3n.....	1
B. Aspectos de los fen3menos cr3ticos en equilibrio.....	1
C. Aspectos de los fen3menos cr3ticos fuera de equilibrio.....	11
Referencias.....	22

CAPITULO SEGUNDO

LA ECUACION MAESTRA Y LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE

A. Introducci3n.....	23
B. La ecuaci3n maestra.....	23
C. Los coeficientes de transporte en t3rminos de las funciones de correlaci3n.....	27
D. El formalismo de Kawasaki. Modelos Cin3ticos de Ising...	32
E. Discusi3n.....	48
Ap3ndice 2 A.....	48
Ap3ndice 2 B.....	53
Ap3ndice 2 C.....	55
Referencias.....	57

CAPITULO TERCERO

LA TEORIA DEL ACOPLAMIENTO MODO-MODO

A. Introducci3n.....	58
B. El operador de proyecci3n y la ecuaci3n de Langevin generalizada.....	59
C. Ecuaciones cin3ticas para las variables gruesas.....	66
D. Los coeficientes de transporte renormalizados.....	78
Ap3ndice 3 A.....	83
Referencias.....	88

CAPITULO CUARTO
LA MEZCLA BINARIA

A. Introducción.....	89
B. La mezcla binaria.....	90
C. El término de renormalización $L_{ij}(t)$	92
D. Predicciones de la teoría sobre la viscosidad.....	98
E. Comportamiento de la constante de difusión.....	101
F. Conclusiones.....	109
Apéndice 4 A.....	112
Apéndice 4 B.....	124
Referencias.....	127

INTRODUCCION

Uno de los problemas fundamentales en la Mecánica Estadística lo constituye la descripción del comportamiento de los sistemas físicos que se encuentran fuera del equilibrio. Cualquier teoría que se desarrolle intentando resolver este problema debe poseer la característica de proporcionar expresiones para las propiedades de transporte del sistema, ya que éstas determinan la forma en la que el sistema se aproxima al equilibrio.

El interés en este campo se ve incrementado cuando el sistema físico posee un punto crítico. Este hecho proviene, en parte, de la similaridad en el comportamiento en la región crítica de sistemas tan diferentes que aparentemente no existe ninguna relación entre ellos. Tenemos, por ejemplo, que los fluidos simples presentan un comportamiento muy similar al de los sistemas magnéticos; también al comportamiento de sistemas que poseen una transición de fase superfluida, o al de una mezcla de dos líquidos.

Un objetivo del presente trabajo es mostrar las características más importantes de algunos sistemas que tienen un punto crítico. Esto es, mostrar la forma en que se comportan sus propiedades estáticas y dinámicas en la vecindad del punto crítico. El capítulo primero está dedicado a este propósito.

También pretendemos mostrar, en una forma clara y concisa, dos formalismos que describen a los procesos involucrados en la dinámica de los sistemas físicos. El primero de estos formalismos se conocen con el nombre de Modelos Cinéticos de Ising, siendo apropiado para la descripción, principalmente, de sistemas magnéticos. El estudio de los modelos cinéticos de Ising es el objetivo del segundo capítulo.

En el capítulo tercero se muestran los principales aspectos de la Teoría de Acoplamiento de Modos, que es el segundo de los formalismos mencionados. Esta teoría contiene como dos de sus objetivos principales, proporcionar ecuaciones cinéticas para las variables relevantes de los sistemas físicos, y expresiones

para los coeficientes de transporte de éstos.

Finalmente, en el cuarto capítulo se muestra que el comportamiento experimental de la viscosidad de la mezcla de dos fluidos se describe bien por los resultados que proporciona la teoría de Acoplamiento de Modos.

CAPITULO PRIMERO

SITUACION EXPERIMENTAL

A. INTRODUCCION

Un sistema físico que presenta un punto crítico exhibe un comportamiento singular en este estado y algunas de sus propiedades, tanto estáticas como dinámicas, se comportan anómalamente. Estos comportamientos anómalos se manifiestan en ocasiones como divergencias de cantidades físicas.

Las propiedades de los sistemas en la región crítica han sido objeto de numerosos estudios en las últimas décadas. El presente capítulo tiene por objetivo efectuar una breve revisión de los principales resultados experimentales en este tema, lo que permitirá introducirnos al muy vasto campo de los fenómenos críticos.

En la primera sección de este capítulo se revisan los comportamientos de las propiedades estáticas; en la segunda sección los de las propiedades dinámicas de algunos sistemas físicos. Con la primera intentamos entender un poco la naturaleza de los fenómenos críticos. Con la segunda se pretende plantear el problema esencial de este trabajo, a saber, la descripción de los procesos dependientes del tiempo que ocurren en la región crítica.

B. ASPECTOS DE LOS FENOMENOS CRITICOS EN EQUILIBRIO

Vamos a considerar un conjunto de sistemas físicos. En primer lugar, el caso más comunmente usado y probablemente más ampliamente estudiado es el fluido simple. Para este sistema la ecuación de estado $\rho = \rho(P, T)$ es una relación entre la densidad ρ , la presión P y la temperatura T del fluido. La ecuación de estado representa, geométricamente, a una superficie en el espacio $\rho - P - T$ tal que cada punto sobre ella es un estado de equilibrio. Ahora bien, para obtener una mejor visión consideremos la proyección de esta superficie en el plano $P - T$. La figura 1 representa tal proyección. Observemos en esta figura tres regiones correspondientes a tres fases conocidas: sólida, líquida y

NOU REPT
REVISTA DO ALIAN

gaseosa. Las curvas representan a los estados donde las fases coexisten en equilibrio. El punto P_t , intersección de las tres curvas, es aquel donde las tres fases coexisten simultaneamente y se denomina comunmente punto triple. Debe observarse que la curva de presión de vapor no se prolonga indefinidamente sino que termina en un punto de coordenadas (T_c, P_c) ; este es el punto crítico del sistema. Más allá de él no hay transición de fase y sólo existe una fase fluida (el gas muy denso llega a ser indistinguible del líquido).

También es útil considerar la proyección de la superficie P, ρ, PT en el plano P, ρ (figura 2).

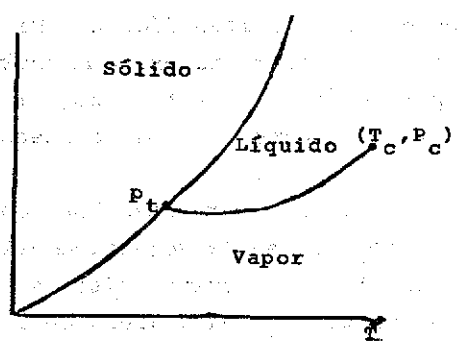


Fig. 1 Diagrama PT para un fluido simple. (Stanley 1)

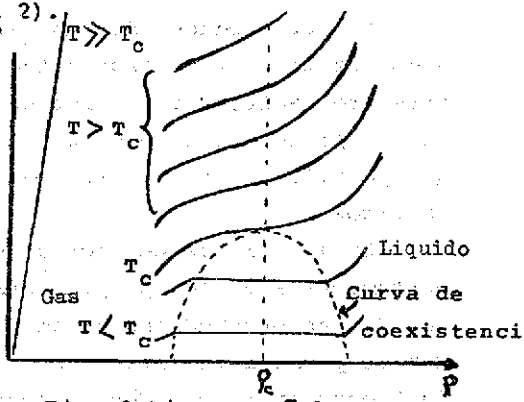


Fig. 2 Diagrama P, ρ para un fluido simple. (Stanley 1)

Observemos que a temperaturas inferiores a la temperatura crítica, $T < T_c$, existe una diferencia notable entre la densidad de líquido ρ_l y la del gas con que coexiste ρ_g , pero en la proximidad de T_c la diferencia disminuye hasta anularse.

Las curvas que aparecen en la figura 2 son isoterms y su forma revela el comportamiento global del sistema. Por ejemplo cuando la temperatura es muy superior a la temperatura crítica, $T >> T_c$, la isoterma es una recta; en cada uno de los puntos (estados) sobre la recta la relación entre la presión P y la densidad ρ es lineal lo que nos indica un comportamiento de gas ideal ($PV = \text{cte.}$). Manteniendo $\rho = \rho_c$ y $P = P_c$, y conforme la temperatura decrece, la curvatura que adquieren las isoterms se debe a una mayor interacción entre las partículas del fluido. Esto es, la longitud de correlación entre ellas crece cada vez más mientras el siste-

ma se aproxima al punto crítico, lo que se manifiesta en una fuerte dispersión de la luz incidente sobre el fluido, en los experimentos. Este último fenómeno se conoce con el nombre de opalescencia crítica: el fluido tiene una apariencia láctea.

Por otro lado, existe una cantidad muy importante para la descripción de los procesos que ocurren en la región crítica. Esta cantidad posee las características siguientes: adopta múltiples valores para temperaturas inferiores a la crítica y es cero para temperaturas superiores a ésta. Esta cantidad recibe el nombre de parámetro de orden del sistema. Su utilidad se verá con amplitud a partir del capítulo tercero; ahora sólo intentamos mostrar su comportamiento experimental para algunos sistemas. Por ejemplo, en el caso del fluido simple, al denotar con ρ_c la densidad del fluido en el punto crítico, definimos a $\rho - \rho_c$ como el parámetro de orden; y a lo largo de la curva de presión de vapor, éste toma los valores $\rho_l - \rho_c$ y $\rho_g - \rho_c$. Experimentalmente se encuentra que a temperaturas cercanas a T_c el parámetro de orden presenta un comportamiento que se rige por la relación siguiente (20):

$$\rho_l - \rho_c \sim (T_c - T)^\beta, \quad (1.1)$$

$$\rho_c - \rho_g \sim (T_c - T)^\beta.$$

Un aspecto muy importante de este problema radica en que la forma de las relaciones (1.1.) es común a diferentes fluidos simples y más relevante aún es el que el exponente β posee, aproximadamente, el mismo valor para esos diferentes fluidos.

Por otro lado, es interesante el comportamiento del parámetro de orden $\rho - \rho_c$ con respecto a las variaciones de la presión $P - P_c$ en la temperatura crítica T_c . Experimentalmente encontramos que la relación entre estas dos cantidades es del tipo siguiente (27):

$$\rho - \rho_c \sim (P - P_c)^{1/\delta}. \quad (1.2)$$

Esta última relación define al exponente δ y similarmente al caso las relaciones (1.1), la forma de (1.2) y el valor de δ no dependen de algún fluido en particular.

La compresibilidad isotérmica, $K_T = -\frac{1}{V} (\partial V / \partial P)_T$, es otra cantidad física que posee un comportamiento crítico ya que es divergente. Cerca del punto crítico su comportamiento está gobernado por:

$$\begin{aligned} K_T &\sim (T - T_c)^{-\gamma}, & T_c < T \\ K_T &\sim (T_c - T)^{-\gamma'}, & T_c > T \end{aligned} \quad (1.3)$$

Los exponentes γ y γ' poseen características similares a los dos ya definidos, β y δ , en lo que se refiere a su valor universal para diferentes fluidos.

Tenemos aún otros dos exponentes que describen los comportamientos divergentes de dos cantidades. Consideremos en primer lugar al calor específico c_V ; cerca del punto crítico esta cantidad se describe bien con las relaciones siguientes:

$$\begin{aligned} c_V &\sim (T_c - T)^{-\alpha'}, & T < T_c \\ c_V &\sim (T - T_c)^{-\alpha}, & T > T_c \end{aligned} \quad (1.4)$$

Finalmente el exponente crítico η queda definido en la relación siguiente, la cual describe la divergencia de la función de correlación de pares de partículas del fluido $G(r)$,

$$G(r) \sim |r|^{-(d-2+\eta)}, \quad (1.5)$$

donde d es un número cuyo valor es igual a la dimensión del sistema.

Como conclusión podemos apuntar los dos hechos siguientes: algunas funciones termodinámicas de los fluidos simples se comportan anómalamente (divergen) en el punto crítico; estos comportamientos anómalos se rigen por un conjunto de exponentes cuyos valores no dependen de las características particulares de algún fluido.

Como segundo ejemplo tenemos el caso de los ferromagnetos. En estos materiales la magnetización toma el papel de parámetro de orden y las características de su comportamiento, como en el caso de los fluidos, resultan ser de gran importancia para el entendimiento de los procesos que ocurren en el punto crítico de los ferromagnetos.

Consideremos la siguiente descripción cualitativa del comportamiento de la magnetización para diferentes temperaturas: la fuente de la magnetización es el espín de cada electrón de las capas electrónicas incompletas de los átomos constituyentes del material. A la temperatura cero todos los espines apuntan en una misma dirección y el sistema se encuentra en su estado de mínima energía. Si el material es isotrópico cualquier dirección para los espines es permisible.

Para temperaturas inferiores a la crítica existe una magnetización finita y se dice entonces que el material es ferromagnético. Luego conforme aumenta la temperatura las fluctuaciones térmicas tienden a desorientar a los espines, en tal forma que al alcanzar y luego sobrepasar la temperatura crítica el material se convierte en paramagnético.

También para temperaturas inferiores a la crítica existe un cierto orden en la dirección de los espines, lo que nos produce la magnetización mencionada, y por esta razón al estado ferromagnético se le llama la fase ordenada y por contraposición al paramagnético la fase desordenada.

El comportamiento del sistema magnético se rige por una ecuación de estado que relaciona a las siguientes variables: el campo magnético H , la magnetización M y la temperatura T . La ecuación de estado es entonces una funcional como $H=H(M,T)$. En el espacio HMT la ecuación de estados es representada por una superficie (estados de equilibrio) y su proyección en el plano HT la observamos en la figura 3.

En la figura 3 observamos que para $T=T_c$ (con $H=0$) el sistema posee un punto crítico.

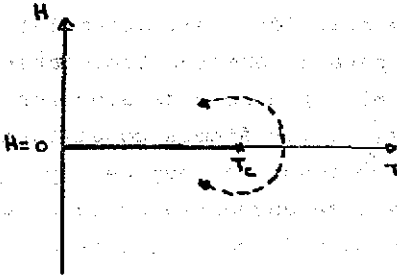


Fig. 3 Ferromagneto
Diagrama HT.
(Stanley 1)

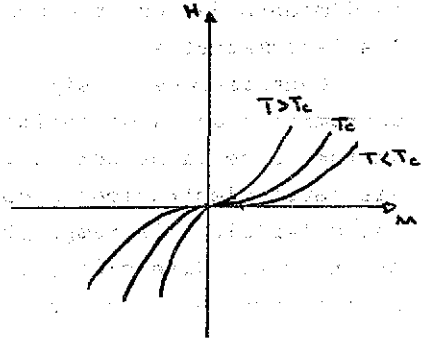


Fig. 4 Ferromagneto
Isotermas en el plano HM.
(Stanley 1)

En la figura 4 se muestra la proyección de la superficie HMT en el plano HM.

Por otro lado, experimentalmente se encuentra que para $T < T_c$ la magnetización es una función decreciente de la temperatura y cero en $T = T_c$ (con $H = 0$). Cuando la temperatura es muy cercana a T_c es una característica común de los materiales ferromagnéticos que la magnetización se describa con una ley como la siguiente (27):

$$M \sim (T_c - T)^{\beta} \quad (1.6)$$

La figura 5 muestra a la magnetización como función de la temperatura donde se ha aplicado un campo magnético pequeño. Las curvas a, b, c, se tomaron para 38 Oe, 21 Oe y 46 Oe respectivamente y la línea punteada es la extrapolación para $h = 0$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

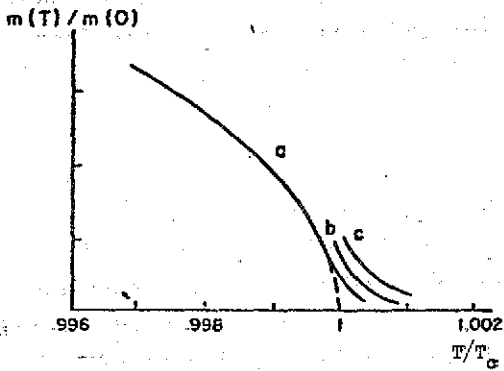


Fig. 5 Magnetización VS Temperatura en un cristal para T muy cerca de Tc. (1.b)

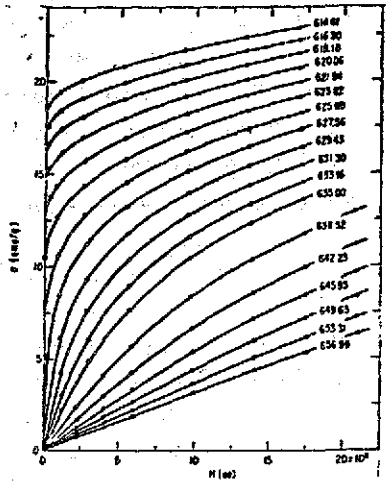


Fig. 6 Magnetización VS Campo Magnético (Kouvel 24).

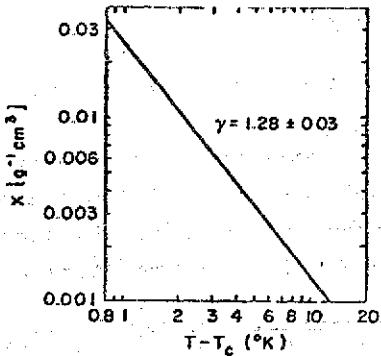


Fig. 7 Dependencia con la Temperatura de la susceptibilidad VS Temperatura (Lenderman 26) magnética del Niquel (Arajs 25)

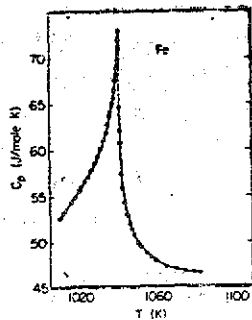


Fig. 8 Calor específico del Hierro

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

En la figura 6 podemos observar el comportamiento de la magnetización (por gramo) m en términos del campo magnético (correcto por demagnetización) h . Las curvas indican claramente la transición gradual entre los estados ferromagnéticos y paramagnéticos. En el caso presente se trata de una muestra de níquel para el que la temperatura crítica es aproximadamente 630°K .

Encontramos que para un valor muy pequeño del campo magnético h , y con $T=T_c$, la magnetización y el campo se relacionan en la forma simple siguiente:

$$m \sim h^{1/\delta} \quad (1.7)$$

Relación que define al exponente crítico δ .

Por otro lado, en los sistemas magnéticos la propiedad que tiene uno de los comportamientos más asombrosos es la susceptibilidad magnética isotérmica χ , ya que su valor diverge muy cerca del punto crítico. Esta divergencia está caracterizada por los exponentes críticos γ y γ' en la siguiente forma:

$$\chi \sim (T - T_c)^{-\gamma} \quad T > T_c, \quad (1.8)$$

$$\chi \sim (T_c - T)^{-\gamma'} \quad T < T_c.$$

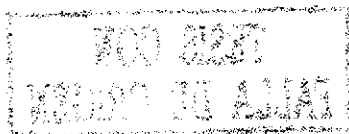
La figura 7 muestra algunos datos experimentales que ilustran la divergencia de χ .

Por último, en el caso de los ferromagnéticos, se observa una singularidad en el comportamiento del calor específico (campo constante) C_H . Esto lo vemos ilustrado en la figura 8, donde se grafica el calor específico en términos de la temperatura para $H=0$.

La singularidad en C_H está caracterizada por los exponentes α y α' :

$$C_H \sim (T - T_c)^{-\alpha} \quad T < T_c,$$

$$C_H \sim (T_c - T)^{-\alpha'} \quad T_c < T.$$



Una de las conclusiones más importantes que podemos obtener de los anteriores ejemplos es la siguiente: existe un comportamiento muy similar entre los fluidos y los ferromagnéticos en la región crítica, y los comportamientos de algunas de las cantidades físicas características de ambos tipos de sistemas están gobernados por un conjunto de exponentes críticos.

Existe otro hecho experimentalmente establecido pero no mostrado aquí, que nos indica que para otros sistemas físicos que poseen un punto crítico, se pueden generalizar las definiciones de los exponentes críticos, utilizando las variables apropiadas al caso correspondiente. Encontramos entonces que los valores de los exponentes críticos son independientes del sistema particular que se trate.

La tabla 1 muestra otros tipos de sistemas que poseen un punto crítico, así como el parámetro de orden correspondiente y además un ejemplo específico.

La tabla 2 muestra los valores experimentales de los exponentes críticos para algunos ejemplos de sistemas físicos.

De la discusión precedente se pueden resumir los siguientes aspectos:

- a) La existencia de una variable del sistema que toma múltiples valores en la llamada fase ordenada: el parámetro de orden.
- b) El comportamiento singular de varias de las cantidades termodinámicas.
- c) La universalidad de los exponentes críticos que caracterizan al comportamiento singular de las variables termodinámicas. La universalidad es en el sentido de que son los mismos valores para diferentes sistemas físicos.

TABLA 1. Ejemplos de puntos críticos. Referencias 1-a

Punto Crítico	Parámetro de Orden	Ejemplo	Tc (°K)
Líquido-gas	Densidad	H ₂ O	647.05
Ferromagneto	Magnetización	Fe	1044.0
Antiferromagneto.	Magnetización de Sublatic	FeF ₂	78.26
Mezcla binaria	Concentración	CCl ₄ -C ₇ F ₁₄	301.7
Aleación binaria	Densidad	Co-Zn	739

TABLA 2. Valores de los exponentes críticos para diferentes Sistemas 1.a

Material	Tc (°K)	α, α'	β	γ, γ'	δ	η
Fe	1044.0	$\alpha = \alpha' = 0.12$	0.34	$\gamma = 1.33$	--	0.07
Ni	631.6	$\alpha = \alpha' = 0.1$	0.33	$\gamma = 1.32$	4.2	----
CO ₂	304.1	$\alpha = 1/8$	0.344	$\gamma = \gamma' = 1.2$	4.2	----
Xe	298.7	$\alpha = \alpha' = 0.08$	0.344	$\gamma = \gamma' = 1.2$	4.4	----
CCl ₄ -C ₇ F ₁₄	301.7	-----	0.335	$\gamma = 1.2$	4	----
Co-Zn	739	-----	0.305	$\gamma = 1.25$	--	----

C. ASPECTOS DE LOS FENOMENOS FUERA DEL EQUILIBRIO

El enfoque en esta sección se hace sobre los fenómenos dependientes del tiempo que ocurren cerca de los puntos críticos. Debe indicarse que el estudio de estos aspectos se encuentran considerablemente rezagado respecto al estudio de los fenómenos que ocurren en el equilibrio.

El problema dinámico es un problema mucho más complicado que el estático. Teóricamente el problema estático consiste en encontrar la función de distribución de probabilidad de las configuraciones del sistema que se trate. Por ejemplo, en un sistema magnético nos interesa conocer la función de distribución de probabilidad de equilibrio de las configuraciones de espines. Con esto es posible conocer otras cantidades termodinámicas utilizando las herramientas de la mecánica estadística. Pero en el problema dinámico necesitamos conocer la evolución temporal de la función de la distribución, lo cual significa conocer la evolución de las configuraciones. También es necesario conocer la forma en que varían las cantidades físicas del sistema cuando éste es perturbado y, muy especialmente, conocer la forma en la que el sistema se relaja al equilibrio cuando las perturbaciones dejan de actuar.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La rapidez con la que se relaja un sistema a su equilibrio queda determinada por las propiedades de transporte. En este punto el objeto es mostrar el comportamiento experimental de estas propiedades.

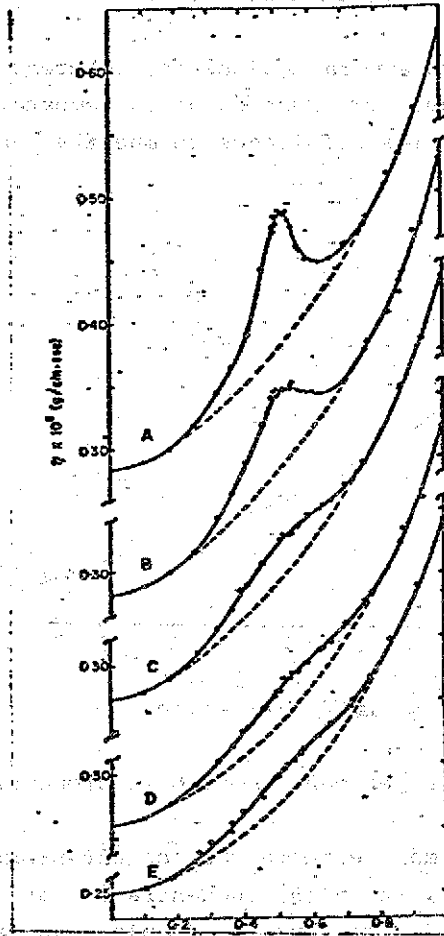
El comportamiento hidrodinámico de un fluido simple puede ser descrito al especificar los tres coeficientes de transporte para el sistema: la conductividad térmica, la viscosidad cortante y la viscosidad volumétrica. Algo similar ocurre para otros tipos de sistemas. El trabajo experimental muestra que los coeficientes de transporte se comportan anómalamente en la vecindad del punto crítico. La anomalía consiste, en algunos casos, en una manifiesta divergencia del valor del coeficiente de transporte en el punto crítico. En otros casos el valor del coeficiente permanece finito pero muestra una evidente diferencia con respecto a su comportamiento fuera de la región crítica. En cualquier forma, la anomalía es un hecho experimentalmente observado (Referencia 3,7,20,21).

C.1 LA MEZCLA BINARIA

Este es un ejemplo de un sistema físico al que se ha prestado bastante atención en el comportamiento de sus propiedades de transporte. Particularmente la viscosidad cortante (que es la accesible experimentalmente) ha sido objeto de amplios estudios. Este es un ejemplo claro y contundente del comportamiento anómalo de una propiedad de transporte.

La viscosidad de una mezcla de dos líquidos es probablemente la primera propiedad de transporte anómala observada. La figura 9 muestra un ejemplo; la viscosidad en función de la concentración. Se observa claramente el incremento anómalo, el cual es mayor conforme la temperatura es más cercana a T_c .

Otros trabajos experimentales muestran situaciones similares, entre los cuales se puede mencionar el de Reed (4) para el sistema binario isooctano-óxido perfluoroheptano, obteniendo la viscosidad cinemática como función de la concentración. En la -



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Fracción molar de nitroetano

Fig.9 Viscosidad de mezclas de 3-metilpenteno-nitroetano contra la fracción molar de nitroetano. a) $T=0.044$ C; b) $T=0.544$ C c) $T=3.5$ C d) $T=8.54$ C; e) $T=13.4$ C. (Leister 6).

concentración crítica se encuentra una cúspide, más pronunciada mientras más cerca se encuentra el sistema de la temperatura crítica.

Para el sistema anilina-ciclohexano, referencia (7), se ha estudiado la viscosidad como función de la temperatura en la concentración crítica. Los resultados se muestran en la figura 10.

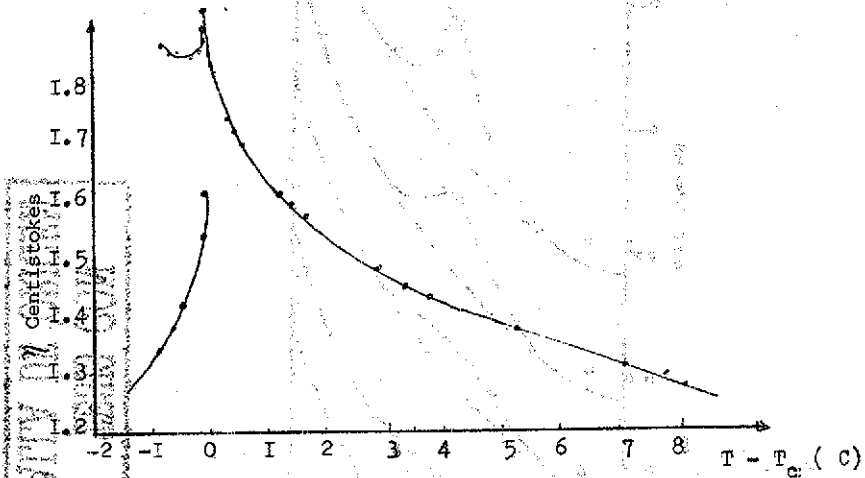


Fig. 10. Viscosidad VS. ΔT (Arcovito 7).

Nuevamente el experimento mostró la pronunciada anomalía de la viscosidad.

En un trabajo más reciente que los anteriormente mencionados y muy cuidadoso, Stein (9) encuentra el carácter anómalo de la viscosidad pero indica que la singularidad es muy débil. Es to rebate a algunos autores que indican una violenta divergencia de la viscosidad.

C.2 EL FLUIDO SIMPLE

Son relativamente pocas las investigaciones minuciosas sobre los coeficientes de transporte cerca del punto crítico en la transición gas-líquido, particularmente los trabajos detalla

dos muestran que la viscosidad del fluido no se comporta anormalmente en la región crítica, (Sengers Referencia (3)). En realidad debe decirse que no hay evidencia de un cambio violento en el comportamiento de la viscosidad, pero si hay indicios de ligeras desviaciones. Pero definitivamente es necesario más -- trabajo para conocer realmente el comportamiento de la viscosidad en el caso del fluido de una componente.

La conductividad térmica, en cambio, muestra una relevante anomalía en el punto crítico. La información más detallada ha sido obtenida del bióxido de carbono, como en el trabajo de A. Michels y J.V. Sengers (10) que se resume en la figura 11. Debe decirse que el bióxido de carbono se utiliza con frecuencia en las investigaciones de este campo ya que la temperatura crítica $T_c = 31^\circ \text{C}$ es muy accesible en el experimento. La figura muestra un comportamiento suave para temperaturas lejanas de T_c y una divergencia violenta en $T = T_c$.

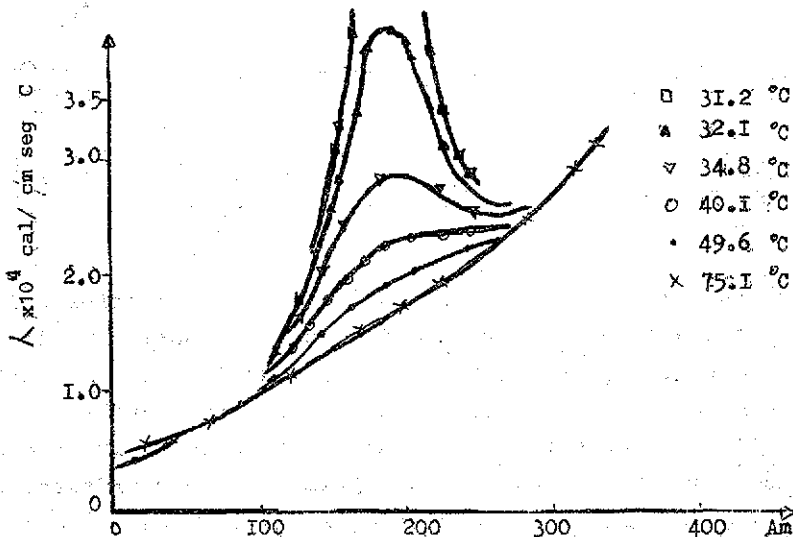


Fig. 11 Coeficiente de Conductividad Térmica de CO_2 VS. la densidad. (Michels 10).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Con respecto al trabajo de Michels y Sengers, las mediciones en 31.2°C , justo arriba de la temperatura crítica, se muestran en la figura 12. Por comparación se incluyen los valores a 32.1°C en esta misma figura.

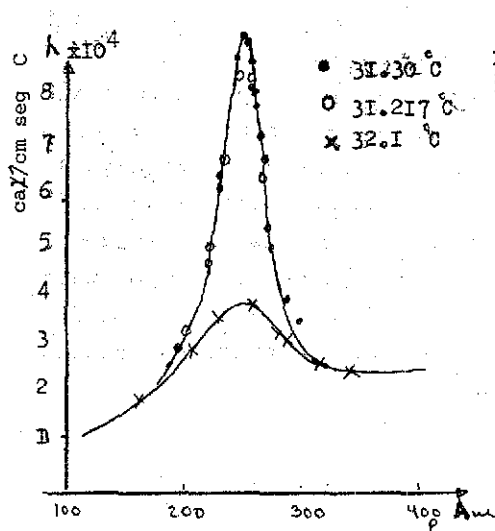


Fig. 12 Conductividad térmica de CO_2 cerca del punto crítico (Michels 10).

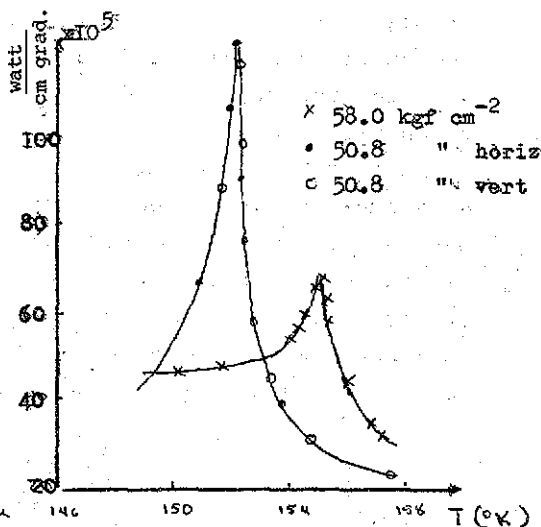


Fig. 13 Curvas isobáricas de la conductividad térmica en la región crítica. (Bailey 11).

Por otro lado el trabajo de Bailey y Kellmer, Referencia (11) muestran a la conductividad térmica como función de la temperatura para el Argón. La figura 13 muestra las curvas isobáricas en la región crítica referentes a este último trabajo.

Las curvas isobáricas de Bailey muestran un máximo que es más pronunciado conforme está más próximo el punto crítico. Sin embargo la precisión experimental no es muy buena, como lo deja ver Bailey, y por tanto no pueden establecerse conclusiones definitivas sobre estos máximos. Sin embargo sí se puede establecer como un hecho observado en el laboratorio el comportamiento



anormal de la conductividad térmica en el fluido simple.

C.3 LOS SISTEMAS MAGNETICOS

Los sistemas magnéticos son importantes ya que en el siguiente capítulo se discutirá un modelo que es particularmente aplicable a los ferromagnetos, los llamados modelos cinéticos de Ising.

Existe una menor cantidad de trabajos reportados en la literatura sobre los ferromagnetos en comparación con los existentes sobre fluidos o mezclas binarias, pero con todo, es posible observar las características de sus propiedades de transporte.

En los ferromagnetos se han investigado los comportamientos de la difusividad, la conductividad térmica y del coeficiente de atenuación sonora, D , K_t y α respectivamente. En el minucioso trabajo de Collins (15) se muestra que la difusividad varía en la siguiente forma:

$$D \sim \epsilon^{\mathcal{M}}, \quad T > T_c$$

siendo $\epsilon = |T - T_c| / T_c$

con $\mathcal{M} = 0.14$ lo cual nos indica que la difusividad tiende a cero cuando $T \rightarrow T_c$.

Por otro lado, la difusividad térmica D_t , la cual proporciona una medida de la difusión de electrones de conducción cerca del punto de Curie, o sea cerca del punto crítico, ha sido investigada por Fulkerson (17) obteniendo:

$$D_t \sim \epsilon^{0.45}, \quad T > T_c$$

$$D_t \sim \epsilon^{0.96}, \quad T < T_c$$

Pero debe indicarse que estas últimas mediciones se realizaron en el régimen hidrodinámico, esto es, no fueron realizados suficientemente cerca de la región crítica por lo que esto constituye un factor en contra de los resultados. La temperatura fue tal que $\epsilon \approx 0.02$ lo cual significa que la temperatura del sistema en el experimento se acercó cuando más a 15°C de la temperatura crítica.

En términos generales los datos sobre la conductividad térmica en la región crítica son muy escasos y por tanto no es posible llegar a conclusiones definitivas respecto al comportamiento tanto de la conductividad como de la conductividad térmica ya que las constantes de difusión en ambos caos tienden a cero cuando el ferromagneto se aproxima al punto crítico. Ambas constantes de difusión dependen inversamente de cantidades estáticas -- que divergen, esto es, la difusividad se puede expresar como

$$D \sim \frac{K}{\chi}$$

y la constante de difusión térmica como

$$D_T \sim \frac{K_T}{C}$$



donde K es la conductividad y K_T la conductividad térmica y χ la susceptibilidad magnética y C el calor específico. Estas dos últimas cantidades han sido suficientemente observadas experimentalmente y son divergentes en el punto crítico. En tonces se tiene la situación de que las difusividades se van a cero en la región crítica, pero no se puede afirmar si su comportamiento sólo está dominado por el comportamiento de χ o C o los coeficientes de transporte K y K_T se comporta también -- anormalmente. En el siguiente capítulo se verá que el formalismo llamado los modelos cinéticos de Ising proporciona expresiones para la conductividad.

Una situación similar a la anterior se presenta con el coeficiente de atenuación ultrasónica en lo que se refiere a la es casa información disponible, pero diferente en el sentido de que las pocas informaciones indican que la atenuación diverge en la temperatura de Curie (15) y (16).

C.4 DISCUSION

Las similitudes que presentan los diversos sistemas físicos en sus propiedades estáticas no la exhiben en sus propiedades - dinámicas. La universalidad observada en el comportamiento de - las primeras no se encuentra en las segundas.

Sin embargo es posible intentar una descripción paralela. La divergencia que muestran algunos coeficientes de transporte puede describirse con una simple ley algebraica, Sengers (3), Leister (6). En términos de la temperatura reducida ϵ se intenta mostrar que la divergencia de los coeficientes es proporcional a ϵ^{Θ} , definiendose al mismo tiempo el exponente crítico Θ . Por ejemplo, la viscosidad cortante en la mezcla binaria cerca del punto crítico sigue una ley como:

$$\eta \sim \epsilon^{-\alpha} \quad (1.9)$$

Aun cuando se hayan calculado valores teóricos para los ex-
ponentes, no todos los investigadores estan de acuerdo con que el coeficiente de transporte sigue una ley como la de arriba. El intento de seguir paralelamente al caso estático proviene del - hecho que las teorías de campo promedio y las de escalamiento - extendidas al caso dinámico predicen las divergencias del tipo de la ecuacion (1.9). Sin embargo hay una objeción muy importante: experimentalmente se observa que algunas anomalías no son tan - violentas como para describirse por leyes algebraicas sino que son más suaves y por tanto susceptibles de describirse por una relación logarítmica. Sengers muestra que para un conjunto de - mezclas binarias la viscosidad esta dada por

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

$$L_n \eta = A + B \epsilon + \phi L_n \epsilon. \quad (1.10)$$

Siendo A y B constantes y ϕ un parámetro.

Por otro lado, podríamos hablar de la parte anómala del coeficiente de transporte en la región crítica y estudiar sólo el comportamiento de esa parte, es decir, si L representa al coeficiente de transporte entonces

$$L = \Delta L + L_i \quad (1.11)$$

siendo L_i el coeficiente de transporte comportandose suavemente como lo hace lejos de la región crítica y ΔL la parte anómala. Esto es la desviación del comportamiento L_i de L . En esta forma, para el caso de la viscosidad de la mezcla binaria, tenemos por ejemplo:

$$\Delta \eta = \eta - \eta_i \quad (1.12)$$

Algunos investigadores asocian la ley algebraica a la parte anómala del coeficiente de transporte en la siguiente forma:

$$\Delta L \sim \epsilon^\theta$$

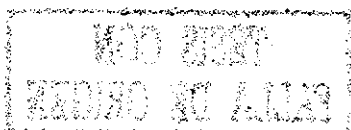
Sin embargo otros como Arcovito (7) concluyen que la ecuación descriptiva debe ser logarítmica ya que encuentra que, para el caso de la mezcla binaria, la parte anómala de la llamada viscosidad cinemática, $\nu = \eta/\rho$ (ρ es la densidad de la mezcla) se describe muy bien con la relación siguiente:

$$\Delta \nu = -A L_n \epsilon + B, \quad (1.13)$$

donde A y B son constantes.

La situación es similar en el caso de la conductividad del fluido simple. Sengers y Keyes (21) muestran que la parte anómala exclusivamente, se acopla a la ley algebraica siguiente:

$$\Delta k \sim \epsilon^\theta$$



Válida para $T > T_c$ con un valor del exponente crítico $\theta = -0.6$.

En síntesis, el análisis anterior conduce a algunas conclusiones importantes. Primera, una característica importantísima de las propiedades en el equilibrio es que las predicciones de los modelos teóricos se aplican muy bien a una amplia clase de sistemas. Además los detalles de las interacciones microscópicas tienen un efecto relativamente insignificante. Las predicciones teóricas se hacen principalmente sobre los exponentes críticos y sobre relaciones entre ellos: leyes de escalamiento (20).

Segundo, aún cuando las causas microscópicas sean las mismas o similares en el comportamiento anómalo tanto de las propiedades estáticas y dinámicas, estas últimas no se agrupan en un patrón simple de comportamiento. Esto significa que las propiedades dinámicas son más dependientes de las características propias de cada sistema. Por tanto los coeficientes de transporte quedan caracterizados por los exponentes críticos dinámicos sólo en parte. Aparentemente no existe universalidad en el caso dinámico.

REFERENCIAS

- 1.- Stanley E. "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena" 1971
 - 1.a.- Ma. S. "Modern Theory of Critical Phenomena" (1976)
 - 1.b.- Zemanky M.W. "Heat and Thermodynamics" (1968)
- 2.- Haller W.J. Chem. Phys. 42 (1965) 686.
- 3.- Sengers S.V. "Proc. Varenna Summer School on Critical Phenomena" (A.P.) 1971.
- 4.- Reed T.M. y Taylor T.E. J. Phys. Chem 63 (1959) 58
- 5.- Chu B. Y Schoenes F.S. Rev. Lett. 21 (1968) 6
- 6.- Leister H.M. et al. J. Chem Phys. 51 (1969) 3701
- 7.- Arcovito G. et al. O. Rev, Lett. 22 (1969) 1040
- 8.- Simmons J.H. et al. J. Chem. Phys. 53 (1970) 1165
- 9.- Stein A. et al. J. Chem. Phys. 55 (1971) 4265

- 10.- Michels A. y Sengers J.V. Physica 28 (1962) 1216
- 11.- Bailey B.J. y Kellner K. Physica 39 (1968) 444
- 12.- Kerrisk y Keller W.E. Phys. Rev. 177 (1969) 341
- 13.- Roder H.M. y Diller D.E. J. Chem. Phys. 52 (1970) 5928
- 14.- Ferrel R.A. et al. Phys. Rev. Lett. 18 (1967) 841
- 15.- Collins M.F. et al. Phys. Rev. 179 (1969) 417
- 16.- Craig P.P. y Goldberg J. App. Phys. 40 (1969) 964
- 17.- Fulkerson W.J. App. Phys. 37 (1966) 2639
- 18.- Neighbors J.R. et al. Phys. Rev. 173 (1968) 542
- 19.- Golding B. Phys. Rev. Lett. 20 (1968) 5
- 20.- L. Sengers J.M.H. Physica 73 (1974) 73
- 21.- Sengers J.V. Keyes P.H. Phys. Lett 26 (1971) 70
- 22.- Halperin B.I. y Hohenberg P.C. Phys. Rev. Lett. 19 (1967) 700
- 23.- G. Gorodetsky Solid Stat. Phys. Com. 4 (1966) 147
- 24.- J.S. Jouvel et. al. Phys. Rev. 136A (1964) 1626
- 25.- Arajs J. Appl. Phys. 36 (1965) 1136
- 26.- F.L. Lederman et. al. Phys. Rev. B9 (1974) 2981
- 27.- Kadamoff L.P. et. at. Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 395

CAPITULO SEGUNDO

LA ECUACION MAESTRA Y LOS COEFICIENTES DE
TRANSPORTE.

A. INTRODUCCION

En el capítulo anterior se exhibió el comportamiento anómalo de algunos coeficientes de transporte en la vecindad del punto crítico. En éste se expondrá la forma en que el problema de la descripción de dichas anomalías se ha abordado teóricamente.

Las expresiones para los coeficientes de transporte se obtendrán a partir de la llamada ecuación maestra, en el contexto de los llamados modelos cinéticos de Ising. En el apéndice A se muestra como se deriva esta ecuación a partir de principios básicos.

B. LA ECUACION MAESTRA

Se conoce de la experiencia cotidiana que cuando un sistema físico, que posee una gran cantidad de grados de libertad (muchas partículas) se abandona, no permitiendo ninguna interacción con el, tiende a alcanzar un estado de equilibrio, siendo éste independiente del estado inicial del sistema. En una gran cantidad de sistemas físicos se encuentra que la forma en que se produce el acercamiento al estado de equilibrio está descrita por ecuaciones diferenciales de primer orden.

Ahora bien, el problema de entender cómo los aspectos macroscópicos surgen de las leyes microscópicas es fundamental en la mecánica estadística, e involucra al problema de deducir un proceso de aproximación irreversible al equilibrio a partir de las leyes mecánicas, las cuales son simétricas en el tiempo.

Para describir el proceso de evolución al equilibrio de un sistema utilizaremos una ecuación del tipo siguiente:

$$\frac{d}{dt} P_i = \sum_j (w_{ij} P_j - w_{ji} P_i), \quad (2.1)$$

con la propiedad adicional que

$$w_{ij} = w_{ji} \quad (2.2)$$

donde P_i es la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado i y W_{ij} es la probabilidad de transición por unidad de tiempo de que el sistema pase del estado j al estado i .

La ecuación (2.1) se conoce como la ecuación maestra y su derivación a partir de principios básicos se muestra en el primer apéndice de este capítulo.

Ahora mostramos la forma en que se pueden obtener ecuaciones fenomenológicas a partir de la ecuación (2.1). Esto se lleva a cabo en una forma simple que además nos sirve como introducción al objetivo principal de este capítulo, a saber, el estudio de los Modelos Cinéticos de Ising.

Consideremos un sistema físico cerrado que posea un número muy grande de moléculas y se encuentre fuera del equilibrio. Entonces existen ciertas cantidades susceptibles de medición que denotamos por $\{Ar\}$, y a las que pedimos varíen lentamente en el tiempo en comparación con otros grados de libertad rápidamente fluctuantes. Además, al conjunto de valores numéricos de las variables $\{Ar\}$ lo denotamos como $\{ar\}$.

Ahora bien, al establecer la ecuación maestra (2.1) para un sistema físico como el descrito, se puede mostrar que las probabilidades P_i y W_{ij} que aparecen en (2.1) son funciones del conjunto $\{ar\}$ (apéndice A); además si consideramos sólo funciones suaves de las a 's nos encontramos con la posibilidad de expresar a la ecuación maestra en la forma siguiente (referencia 9):

$$\frac{dP(a)}{dt} = \int w(a, a') P(a') da' - \int w(a', a) da' . P(a), \quad (2.3)$$

esto es, hemos considerado al conjunto ar como un conjunto de variables continuas, similarmente a los conjuntos de probabilidades P_i y W_{ij} .

En esta forma el valor promedio de las variables A_r se expresa con la relación siguiente:

$$\langle A_r \rangle = \int a_r P(a) da. \quad (2.4)$$

Por simplicidad utilizamos en (2.3) una s3la variable a_i , entonces se puede desarrollar el lado derecho de (2.3) resultando que (2):

$$\frac{dP(a_i, \tau)}{d\tau} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial a_i} \right)^n \alpha_n(a_i) P(a_i, \tau), \quad (2.5)$$

donde el momento n -ésimo está definido con la relación siguiente:

$$\alpha_n(a_i) = \int (a_i' - a_i)^n w(a_i', a_i) da_i'. \quad (2.6)$$

Al cortar (2.5) en el 2do. término y volviendo a considerar al conjunto de m variables nuevamente, obtenemos una ecuaci3n de Focker-Plank.

$$\frac{dP}{dt} = \sum_{r=1}^m \frac{\partial(\eta_r P)}{\partial a_r} + \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\partial^2}{\partial a_r \partial a_s} (L_{rs} P), \quad (2.7)$$

donde

$$\eta_r = \alpha_1(a) = \int w(a, y) y_r dy, \quad (2.8)$$

$$L_{rs} = \alpha_2(a) = \frac{1}{2} \int w(a, y) y_r y_s dy. \quad (2.9)$$

En (2.8) y (2.9) se utiliz3 a la variable $y = a - a'$ la cual nos proporciona una indicaci3n de la magnitud del "salto" en la transici3n entre dos estados del sistema.

Ahora bien, la ecuación (2.7) puede reducirse siguiendo un conjunto de pasos algebraicos que no deseamos reproducir aquí, pero que se encuentran convenientemente ilustrados en la literatura (5); en tal forma que de (2.7) obtenemos

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\partial}{\partial a_r} L_{rs} \hat{G} \frac{\partial}{\partial a_s} (P/G), \quad (2.10)$$

donde \hat{G} representa el volumen del espacio fase correspondiente al estado del sistema donde las variables A_r poseen los valores a_r .

Con la expresión (2.10) es posible encontrar el valor promedio de una función de las variables macroscópicas $f(a_1, a_2, \dots)$ en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle f(a) \rangle &= \langle f(a) \dot{P}(a, t) \rangle \\ &= \left\langle \sum_r \sum_s \hat{G}^{-1} \frac{\partial}{\partial a_s} L_{rs} \hat{G} \frac{\partial}{\partial a_r} f \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Con objeto de poder aplicar esta ecuación se hace una aproximación (de Groot y Mazur):

$$G(a) = G(0) e^{-\frac{1}{2} g_{rs} a_r a_s}, \quad (2.12)$$

g_{rs} es un elemento de la matriz \hat{g} formada con las segundas derivadas de la entropía del sistema respecto a cada una de las variables A_r . (2.11) se reescribe como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle f(a) \rangle &= \left\langle \sum_{r,s} L_{rs} \frac{\partial}{\partial a_r} \frac{\partial}{\partial a_s} f \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{r,s,p} L_{rs} g_{sp} a_p \frac{\partial}{\partial a_r} f \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Consideremos el caso particular $f(a) = a_m$. De la ecuación (2.13) se llega directa y fácilmente a

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle a_m \rangle = \sum_{s,p} L_{ms} g_{sp} \langle a_p \rangle. \quad (2.14)$$

La ec. (2.14) es una ecuación para la evolución temporal de los valores promedios de las cantidades físicas del sistema. Tiene la forma de las ecuaciones fenomenológicas:

$$\frac{d}{dt} a_n = \sum_s L_{ns} \chi_s = \sum_{s,p} -L_{ns} g_{sp} a_p. \quad (2.15)$$

Los coeficientes L_{ns} son los mismos en las ecuaciones (2.14) y (2.15). La identificación nos conduce a una forma sencilla de calcular los coeficientes de Onsager. Los segundos momentos L_{rs} están dados en la ecuación (2.9). La que reexpresada en el lenguaje "original" tiene la forma:

$$L_{rs}(i) = \frac{1}{2} \sum_j \omega_{ij} (A_j^r - A_i^r)(A_j^s - A_i^s). \quad (2.16)$$

La ec. (2.16) o la ec. (2.9) puede utilizarse en el cálculo de los coeficientes de transporte, con las reservas necesarias dadas las aproximaciones involucradas en su derivación.

En esta forma, la relación (2.14) representa a las ecuaciones fenomenológicas y la expresión (2.16) a los coeficientes de transporte. Ambas expresiones se obtuvieron de la ecuación maestra. Esta característica de la ecuación maestra es muy importante y será utilizada un poco más adelante en este capítulo.

Ahora debemos considerar otro aspecto del problema, muy importante para nuestros propósitos. Este aspecto es el referente a la importancia de las funciones de correlación en la descripción de los coeficientes de transporte.

C. LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE EN TERMINOS DE LAS FUNCIONES DE CORRELACION.

El reconocimiento de la importancia de las funciones de correlación en fenómenos como las transiciones de fase y los que ocurren en la región crítica, ha significado un avance sustancial

en la teoría de los sistemas fuera de equilibrio, al menos hasta hace algunos años. En particular, el uso de las funciones de correlación ha sido de importancia especial en la obtención de los coeficientes de transporte. Por esta razón resulta interesante indicar algunos aspectos relevantes de ese problema.

La derivación de fórmulas para los coeficientes de transporte está basada en el trabajo de Kubo (1 y 2). Después Zwanzig (10) ha efectuado una revisión del trabajo de Kubo y aquí se muestra una síntesis de los resultados de Zwanzig; los que serán convenientemente utilizados en la sección D de este capítulo.

Entonces consideremos n variables de un sistema: las variables de "interés". Estas pueden concebirse como los componentes del vector $\bar{a}(t)$. Las leyes de transporte describen el comportamiento temporal de los promedios $\langle \bar{a}(t) \rangle$ observados en experimentos repetidos. Las cantidades \bar{a} representan a las desviaciones de las variables respecto a sus valores en el equilibrio.

La ecuación

$$\frac{d\bar{a}_i(t)}{dt} = - \sum_{j=1}^n \int_0^t dt' K_{ij}(t, t') \bar{a}_j(t-t'), \quad (2.17)$$

es más general que la forma markoffiana de las leyes lineales de transporte:

$$\frac{d\bar{a}_i(t)}{dt} = - \sum_{j=1}^n M_{ij} \bar{a}_j(t), \quad (2.18)$$

M_{ij} son los coeficientes fenomenológicos. Los coeficientes de Onsager son combinaciones lineales de estos. K_{ij} es la forma no markoffiana de M_{ij} .

Con objeto de obtener expresiones para los coeficientes de transporte procedemos de la siguiente forma:

Considerar la transformada de Laplace de $\bar{a}_i(t)$ y de $K_{ij}(t)$:

$$\alpha_i(z) = \int_0^{\infty} dt e^{-zt} \bar{a}_i(t), \quad (2.19)$$

$$y \quad M_{ij}(z) = \int_0^{\infty} dt e^{-zt} K_{ij}(t), \quad (2.20)$$

al transformar (2.17) se obtiene

$$z \alpha_i(z) - a_i(0) = - \sum_j M_{ij}(z) \alpha_j(z), \quad (2.21)$$

la cual proporciona a α_i :

$$\alpha_i(z) = \sum_j \left(\frac{1}{z + \hat{M}(z)} \right)_{ij} a_j(0). \quad (2.22)$$

La transformada de Laplace inversa de (2.12) es la solución de la ecuación (2.17). Obtenemos los coeficientes de transporte multiplicando (2.22) por $a_k(0)$ y promediando sobre la distribución inicial de valores $a(0)$,

$$\langle \alpha_i(z) a_k(0) \rangle = \sum_j \left(\frac{1}{z + \hat{M}(z)} \right)_{ij} \langle a_j(0) a_k(0) \rangle, \quad (2.23)$$

el promedio del lado derecho puede calcularse (3), resultando:

$$\langle a_j(0) a_k(0) \rangle = K_B (\hat{g})_{jk}^{-1}. \quad (2.24)$$

La matriz \hat{g} ya ha sido utilizada en la ecuación (2.12).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El lado izquierdo de (2.23) con ayuda de (2.19) es

$$\langle \alpha_i(z) \alpha_k(0) \rangle = \int_0^{\infty} dt e^{-zt} \langle \bar{\alpha}_i(t) \alpha_k(0) \rangle, \quad (2.25)$$

el integrando involucra dos tipos de promedios, el primero se toma sobre la distribución de valores de $\alpha_i(t)$ que se observan en repetidos experimentos y es condicional a los valores iniciales $\alpha_i(0)$. El segundo se efectúa sobre la distribución inicial de valores, ambos se combinan en uno solo:

$$\langle \bar{\alpha}_i(t) \alpha_k(0) \rangle = \langle\langle A_i(t) A_k(0) \rangle\rangle, \quad (2.26)$$

donde $\langle\langle \rangle\rangle$ denota el promedio en el espacio fase en equilibrio y $A_i(t)$ es la función fase al tiempo t cuyo valor numérico es $\alpha_i(t)$. Ahora utilizamos la identidad

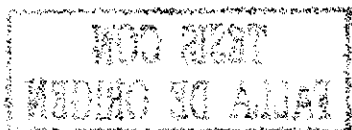
$$\langle\langle A_i(t) A_k(0) \rangle\rangle = \langle\langle A_i(0) A_k(0) \rangle\rangle - \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle\langle \dot{A}_i(0) \dot{A}_k(t_2) \rangle\rangle, \quad (2.27)$$

la cual después de sustituirla en (2.26) y ésta a su vez en (2.25) nos define a las cantidades $L_{ik}(z)$ (7):

$$L_{ik}(z) = \frac{1}{K_B} \int_0^{\infty} dt e^{-zt} \langle\langle \dot{A}_i(0) \dot{A}_k(t) \rangle\rangle. \quad (2.28)$$

Finalmente llamando a $\langle \alpha_i(z) \alpha_k(0) \rangle = R_{ik}$, después de integrar y utilizando notación de matrices, la ecuación (2.25) se expresa como:

$$\hat{R}(z) = \hat{z}^{-1} K_B \hat{g}^{-1} - \hat{z}^{-2} K_B \hat{L}(z). \quad (2.29)$$



La ecuación (2.23) con forma matricial aparece como:

$$\hat{R}(z) = (\hat{z} + \hat{M})^{-1} K_0 \hat{q}^{-1}, \quad (2.30)$$

lo que nos proporciona, junto con (2.29), una relación entre las matrices \hat{L} y \hat{M} .

Ahora, vamos a suponer que el proceso es lento, entonces necesitamos introducir un parámetro de lentitud p en la matriz de los coeficientes, tal que nos especifique con su valor la rapidez o lentitud del proceso. Esto es, para procesos muy lentos vamos a considerar que $p \rightarrow 0$, entonces:

$$\hat{M}(z) = p \hat{m}(z, p). \quad (2.31)$$

Luego, con ayuda de (2.31), reescribimos la ecuación más importante para nuestros propósitos, esto es (2.23):

$$\langle a_i(z) a_k(0) \rangle = \sum_j \left(\frac{1}{\hat{z} + p \hat{m}(z, p)} \right)_{ij} \langle a_j(0) a_k(0) \rangle$$

Resumiendo, hemos obtenido a las cantidades $L_{ik}(z)$, que representa a los coeficientes de transporte en términos de las correlaciones de las derivadas temporales de las variables A_i del sistema.

Por otro lado, es necesario restringirnos a cierto tipo de procesos; éste es aquel que ocurre "muy lentamente" y en tiempos muy largos. Estas características son las que poseen los procesos que realizan los sistemas en su comportamiento hidrodinámico, y de aquí observamos su importancia. Entonces las características mencionadas se introducen bajo la forma de las dos condiciones siguientes: $p \rightarrow 0$ y $z \rightarrow 0$, y obtenemos entonces que la matriz de los coeficientes buscados es

$$\hat{m}(0,0) = \lim_{z \rightarrow 0} \lim_{p \rightarrow 0} \hat{L}(p, z). \quad (2.32)$$

Ahora bien, es necesario indicar que, analíticamente, el orden de obtención de los límites que aparecen en (2.32) es muy importante puesto que si se invierte este orden se encuentra que esta expresión se hace cero (ver ref. 2).

Con la herramienta representada por las ecuaciones (2.23), (2.31) y (2.32) nos introducimos a estudiar a los llamados modelos cinéticos de Ising, los que resultan de utilidad para representar cierto tipo de sistemas magnéticos.

D. EL FORMALISMO DE KAWASAKI

este método de atacar el problema de proporcionar expresiones para los coeficientes de transporte se basa en las ecuaciones (2.28) y (2.31) que son resultados exactos, lo que significa una característica ventajosa de la teoría. Ahora bien, el desarrollo de esta teoría es como se indica en los siguientes párrafos.

Kawasaki se basa en la ecuación maestra expresada en la forma (2.33). Esta describe a un sistema que se relaja al equilibrio. Las consideraciones básicas son las siguientes: sea un sistema aislado con energía total fija. Seleccionemos un conjunto de variables A_1, \dots, A_n que son las "más relevantes" para la descripción de la evolución del sistema; su número y naturaleza dependen específicamente del sistema que se trate, y la teoría no especifica ninguna elección a priori. las primeras derivadas del conjunto A_i deben ser funciones suaves del tiempo, es decir, se trata de cantidades que varían lentamente. Esta es una condición necesaria para que sea válida la utilización de la ecuación maestra, (Van Kampen (4)). La elección de sólo unas cuantas variables implica que el estado del sistema se encuentra definido "gruesamente". Por otro lado, un estado del sistema está descrito por un conjunto de probabilidades $P(\alpha)$; siendo $P(\alpha)$ la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado α . Entonces la evolución temporal de estas probabilidades está gobernada por la ecuación maestra expresada como sigue:

$$\frac{dP_\alpha(t)}{dt} = \sum_{\beta} T_{\alpha\beta} P_\beta(t), \quad (2.33)$$

$$T_{\alpha\beta} = G^{-1}(\alpha) G^{-1}(\beta) (\omega_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \omega_{\gamma\alpha}). \quad (2.34)$$

Aquí $G(\alpha)$ es el número de estados microscópicos contenidos en el estado α (volumen del espacio fase). $\omega_{\alpha\beta}$ denota a la probabilidad de transición por unidad de tiempo del paso del sistema desde el estado β al estado α .

Para el manejo del problema la notación de Kadanoff y Swift (15) es muy conveniente, por ejemplo, el estado α se representa por el vector $|\alpha\rangle$. La base es un conjunto ortonormal y completo:

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| = \hat{1},$$

$\hat{1}$ es el operador identidad. Un estado estadístico al tiempo t se representa como sigue:

$$|\rho(t)\rangle = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(t) G^{-\frac{i}{\hbar}}(\alpha) |\alpha\rangle. \quad (2.35)$$

La ecuación maestra (2.33) se reescribe en estos términos:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\rho(t)\rangle = -\hat{T} |\rho(t)\rangle. \quad (2.36)$$

Los elementos de la matriz de transición \hat{T} están dados en la ecuación (2.34). En la notación presente:

$$T_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{T} | \beta \rangle.$$

Es importante tomar en cuenta la paridad de las funciones A_i bajo la operación de inversión en el tiempo. Consideramos que las ecuaciones de movimiento dependen de un conjunto de parámetros ϕ_i . Al introducir la inversión temporal en las ecuaciones de movimiento todas las ϕ_i cambian su signo. Si además el Hamiltoniano es invariante bajo la operación señalada, excepto por el cambio de signo de los ϕ_i entonces

$$G(\alpha^*, \{\phi_i\}) = G(\alpha, \{-\phi_i\}). \quad (2.37)$$

Esto es, existe para cada estado otro estado con exactamente la misma energía total el cual se obtiene de él tras la inversión temporal.

Se cumple entonces que:

$$T_{\beta\alpha} = T_{\alpha^*\beta^*}, \quad (2.38)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

donde α^* denota el estado obtenido a partir del estado α después de la operación de inversión temporal. Entonces es posible establecer la condición de balance detallado para ω en la forma:

$$\omega_{\beta\alpha}(\{\phi_i\})G(\alpha, \{\phi_i\}) = \omega_{\alpha\beta^*}(\{\phi_i\})G(\beta, \{\phi_i\}). \quad (2.38)$$

Aun más si la probabilidad de transición $\beta^* \rightarrow \alpha^*$, donde los signos de los parámetros $\{\phi_i\}$ se han invertido, es la misma de la transición $\beta \rightarrow \alpha$ sin cambio de signo, se cumple que

$$T_{\beta\alpha^*}(\{\phi_i\}) = T_{\alpha\beta}(\{\phi_i\}).$$

Además:

$$\omega_{\alpha\beta^*}(\{\phi_i\}) = \omega_{\alpha\beta}(\{\phi_i\}).$$

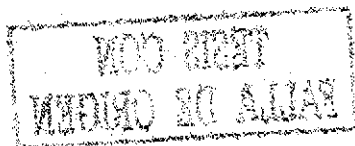
Entonces la ecuación (2.38) se reduce al caso siguiente:

$$T_{\beta\alpha} = T_{\alpha\beta}. \quad (2.39)$$

La matriz \uparrow es simétrica. En términos de $\hat{\omega}$ se expresa la simetría como:

$$\omega_{\beta\alpha} G(\alpha) = \omega_{\alpha\beta} G(\beta). \quad (2.39')$$

El caso particular de la ecuación (2.39) o (2.39') corresponde a la situación en que todas las variables A_i no cambian su signo bajo la inversión en el tiempo.



Por otro lado, para poder calcular promedios se introduce la notación siguiente: el estado de equilibrio $|P_e\rangle$ está dado por

$$|P_e\rangle = \sum_{\alpha} P_e(\alpha) G^{-\frac{1}{2}}(\alpha) |\alpha\rangle, \quad (2.40)$$

$P_e(\alpha)$ es la probabilidad de que el sistema este en el estado α en equilibrio. Se cumple entonces que

$$P_e(\alpha) = G(\alpha) / G_T, \quad (2.41)$$

con $G_T = \sum_{\alpha} G(\alpha)$ el número total de estados.

Si denotamos al vector especial $|1\rangle$, definido por:

$$|1\rangle = \sum_{\alpha} G^{\frac{1}{2}}(\alpha) |\alpha\rangle, \quad (2.42)$$

entonces el estado de equilibrio se reescribe así:

$$|P_e\rangle = G_T^{-1} |1\rangle. \quad (2.40')$$

Ahora, sea \hat{X} una matriz diagonal en el espacio vectorial que estamos manejando. \hat{X} representa a una cantidad física cuyo valor en el estado α es X_{α} elemento de la matriz \hat{X} . El promedio de \hat{X} en el estado $|P\rangle$ es entonces:

$$\langle\langle \hat{X}, P \rangle\rangle = \langle 1 | \hat{X} | P \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} X_{\alpha}. \quad (2.43)$$

Utilizando la ecuación maestra (2.36), La rapidéz de cambio del promedio de encuentra en la forma que sigue:

$$\frac{d}{dt} \langle\langle \hat{X}, P \rangle\rangle = \langle 1 | \hat{X} \hat{T} | P(t) \rangle. \quad (2.44)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El promedio de \hat{X} también lo obtenemos en la siguiente forma:

$$\langle\langle \hat{X}, \hat{P}(t) \rangle\rangle = \langle\langle \hat{X}(t), \hat{P}(0) \rangle\rangle, \quad (2.45)$$

siendo

$$\hat{X}(t) = e^{-t\hat{T}} \hat{X} e^{t\hat{T}}, \quad (2.46)$$

(2.45) es útil para establecer expresiones de las funciones de correlación de dos cantidades física en el equilibrio,

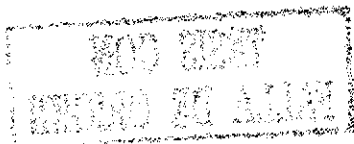
$$\langle\langle \hat{X}(t) \hat{Y}(0) \rangle\rangle = \sum_{\alpha} \langle \hat{X} e^{t\hat{T}} | \alpha \rangle \langle \hat{Y} | \alpha \rangle \rho_{\alpha}(\alpha). \quad (2.47)$$

Esta significa que debemos tomar, al tiempo $t=0$, el estado $|\alpha\rangle$ donde \hat{Y} tiene el valor $\langle \hat{Y} | \alpha \rangle$; al tiempo t el estado es $e^{-t\hat{T}} |\alpha\rangle$ y \hat{X} tiene el valor $\langle \hat{X} e^{t\hat{T}} | \alpha \rangle$. Para obtener la función de correlación multiplicamos estos promedios y se promedia sobre todos los estados iniciales $|\alpha\rangle$ con funciones de peso $\rho_{\alpha}(\alpha)$. La ecuación (2.47) se puede reescribir con ayuda de (2.40') en la forma:

$$\langle\langle \hat{X}(t) \hat{Y}(0) \rangle\rangle = \langle \hat{X}(t) \hat{Y}(0) | \rho_{\alpha} \rangle = \langle\langle \hat{X}(t) \hat{Y}(0), \rho_{\alpha} \rangle\rangle, \quad (2.48)$$

Esta expresión es la más relevante en nuestro desarrollo.

En el presente contexto, las propiedades de transporte se obtienen sobre las siguientes consideraciones: los procesos que ocurren en el acercamiento del sistema hacia su estado de equilibrio son procesos de cierto conjunto de variables C_j ; siendo éstas funciones del conjunto de variables relevantes A_i . El comportamiento temporal de las variables C_j está gobernado por una ley de transporte del tipo de la ecuación markoffiana



(2.18). El promedio en el equilibrio de c_j vale cero. Luego, denotando por \bar{c}_j al promedio de c_j fuera del equilibrio, la Ley lineal de transporte, expresada matricialmente es

$$\frac{d}{dt} \bar{c}(t) = -\rho \hat{m} \bar{c}(t).$$

Los elementos de \hat{m} son funciones de los coeficientes de transporte. La ecuación (2.23) en el contexto del modelo actual tiene esta forma:

$$\langle\langle \hat{c}(z) C^*(0) \rangle\rangle = (\hat{z} + \rho \hat{m})^{-1} \langle\langle C(0) C^*(0) \rangle\rangle.$$

La matriz $\hat{c}(t)$ se obtiene a partir de la matriz $C(t)$:

$$\hat{c}_j = \int_0^{\infty} e^{-zt} c_j(t) dt.$$

Ahora bien, es más útil la matriz \hat{m}' definida por:

$$\hat{m}'(z, \rho) = \hat{z} \hat{m}(z, \rho) \cdot (\hat{z} + \rho \hat{m}(z, \rho))^{-1}. \quad (2.49)$$

En el apéndice 2.B se muestran que en términos de las funciones de correlación, \hat{m}' esta dada por:

$$\hat{m}'(z, \rho) = \hat{\rho}^{-1} \hat{z} (\hat{1} - z \langle\langle \hat{c}(z) C^*(0) \rangle\rangle \langle\langle C C^* \rangle\rangle),$$

C^* se obtiene con los elementos complejos conjugados de C .

El límite hidrodinámico como fue indicado en la sección anterior se obtiene después de los procesos de límite $\rho \rightarrow 0$ y $\hat{z} \rightarrow 0$ esto es,

$$\hat{m}'(0, 0) = \lim_{\hat{z} \rightarrow 0} \lim_{\rho \rightarrow 0} \hat{m}'(z, \rho). \quad (2.49')$$

Una simplificación más es conveniente. Observemos que la matriz \hat{m}' se puede reescribir en la siguiente forma:

$$\hat{m}'(z, p) = \hat{L}(z, p) \ll C C^* \gg^{-1}.$$

La matriz \hat{L} tiene la forma siguiente:

$$\hat{L}(z, p) = -\hat{p}' \ll C \cdot \hat{z} \hat{T} \cdot (\hat{z} - \hat{T})^{-1} \cdot C^* \gg, \quad (2.50)$$

En el límite hidrodinámico ésta tiene por elementos a los coeficientes de Onsager. Su expresión se obtuvo con ayuda de la ecuación (2.48).

Existe un problema difícil: conocer a $\hat{L}(z, p)$ implica conocer a la matriz de transición \hat{T} . Es decir, conocer a los elementos $\omega_{\alpha\beta}$. Entonces es claro que tendremos tantas expresiones de los coeficientes de transporte como formas de $\omega_{\alpha\beta}$ se adopten. Es claro también que se elegirán las formas de $\omega_{\alpha\beta}$ que más se apequen al sistema considerado, con todo, el problema de la elección de $\omega_{\alpha\beta}$ subsiste.

En vista de lo anterior es necesario efectuar una simplificación del resultado (2.50)

Se derivará en seguida una expresión que proporciona una cota superior a los elementos de \hat{L} . Esto es, un límite a los valores de los coeficientes de transporte. Con esto se simplifica la tarea matemática, pero surge otro problema, a saber, si el límite es finito entonces los coeficientes no son divergentes. Por tanto, quedan excluidos automáticamente aquellos que divergen en el punto crítico.

Consideremos un conjunto de vectores $|v\rangle$ que diagonalizan a la matriz \hat{T} , esto es, sea la ecuación de eigen valores:

$$\hat{T}|v\rangle = -\lambda|v\rangle. \quad (2.51)$$

El eigen-valor $-\lambda$ es real y λ es positivo. En términos de la base $|\alpha\rangle$ se tiene que $|\nu\rangle$ se expresa así:

$$|\nu\rangle = \sum_{\alpha} a_{\nu\alpha} |\alpha\rangle, \quad (2.52)$$

$a_{\nu\alpha}$ es un complejo en general. El conjunto $|\nu\rangle$ es ortonormal y completo.

En términos de tal conjunto de vectores se obtiene una representación espectral para la matriz \hat{L} :

$$L(z, \rho) = \int_0^{\infty} \frac{z}{z+\lambda} n(\lambda, \rho) d\lambda. \quad (2.53)$$

La densidad espectral $n(\lambda, \rho)$ se define de acuerdo con la relación siguiente:

$$n(\lambda, \rho) = \sum_{\nu} \bar{p}_{\nu}^{-1} G_{\nu}^{-1} \lambda \delta(\lambda - \lambda_{\nu}) \langle \nu | \rho \rangle \langle \nu | \rho^* \rangle. \quad (2.54)$$

Para los procesos muy lentos ($\rho \rightarrow 0$), (2.53) es simplemente

$$L(z, 0) = \int_0^{\infty} \frac{z}{z+\lambda} n(\lambda, 0) d\lambda. \quad (2.53')$$

En el límite $z \rightarrow 0$ esta ecuación representa al coeficiente de transporte. Para evitar que en el límite la matriz se anule se pide que la función densidad espectral posea un pico pronunciado en $\lambda = 0$. Esto se logra con una función delta:

$$n(\lambda, 0) = 2L' \delta(\lambda) + n'(\lambda, 0), \quad (2.55)$$

$n'(\lambda, 0)$ es una función no negativa de λ .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por otro lado, en el límite de altas frecuencias $z \rightarrow \infty$ la matriz de los coeficientes es simplemente

$$\hat{L}(\infty, \rho) = -\bar{\rho}' \langle\langle C \cdot \hat{T} C^* \rangle\rangle = -\bar{\rho}' \langle\langle \dot{C} \cdot C^* \rangle\rangle, \quad (2.56)$$

\dot{C} es la derivada temporal de C . Por tanto $\hat{L}(\infty, \rho)$ describe la variación inicial de la función de correlación de C . Es decir para tiempos muy pequeños

$$\langle\langle C(t) C^*(0) \rangle\rangle \simeq \langle\langle C \cdot C^* \rangle\rangle - t \bar{\rho}' \hat{L}(\infty, \rho). \quad (2.57)$$

Resulta evidente que la función $\eta'(\nu, 0)$ que aparece en (2.55) es la responsable del comportamiento transitorio entre la matriz $\hat{L}(\omega, \rho)$ y la matriz \hat{L} .

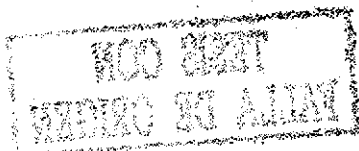
Consideremos los elementos de la diagonal $L_{ii}(z, \rho)$. De la ecuación (2.54) se observa que $\eta_{ii}(\nu, \rho)$ es no negativa. Por tanto $L_{ii}(z, \rho)$ es una función creciente de frecuencia. Es decir, si $z = i\omega$ se cumple que

$$L_{ii}(\omega_1, \rho) \leq L_{ii}(\omega_2, \rho), \text{ si } \omega_1 < \omega_2. \quad (2.58)$$

Por tanto, es claro que siempre se tendrá la situación siguiente:

$$L_{ii}(z, \rho) \leq L_{ii}(\infty, \rho). \quad (2.59)$$

En el apéndice 2.C se muestra que la matriz $\hat{L}(\infty, \rho)$ es la aproximación en el equilibrio local de la matriz $\hat{L}(z, \rho)$.



El resultado expresado en la desigualdad (2.59) es la meta de nuestro desarrollo. Su ventaja radica en que es más fácil calcular $\hat{L}(\infty, \rho)$. No podemos conocer a los coeficientes de transporte pero si límites a sus valores. Ahora bien, sus elementos pueden considerarse en un cierto sentido como los coeficientes de transporte "instantaneos" iniciales, puesto que como se mencionó $\hat{L}(\infty, \rho)$ describe la variación inicial de la función de correlación de C .

Es importante hacer una observación: el resultado (2.59) se basa en la hermiticidad de \hat{L} .

Consideremos a modo de ejemplo un sistema de espines en una malla, (Ising tradicional). El objetivo inmediato es mostrar la aplicabilidad de los resultados derivados y encontrar expresiones para los coeficientes de transporte en este modelo en particular.

En el sistema de espines en una malla se pide que la energía total y la magnetización total se conserven. Estas cantidades están dadas en el par de ecuaciones siguientes:

$$\bar{M} = \sum_r S_r \quad (2.60)$$

$$\bar{H} = - \sum_{r,r'} S_r S_{r'} \quad (2.61)$$

la llamada densidad de magnetización queda definida como:

$$m(\vec{r}) = S_r - \langle\langle S_r \rangle\rangle \quad (2.62)$$

Es necesario hacer una breve discusión sobre la matriz de transición y de algunos otros aspectos. Por ejemplo, se requiere que la solución en el equilibrio de la ecuación maestra sea en el estado α ,

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$P_{\alpha} = \exp(-\beta H_{\alpha} + h M_{\alpha}) / Z, \quad (2.63)$$

con

$$Z(\beta, h) = \sum_{\alpha} \exp(-\beta H_{\alpha} + h M_{\alpha}),$$

aquí β es el inverso de la temperatura y h un campo magnético; lo que significa que el estado

$$|P_{\alpha}\rangle = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \bar{H} + h \bar{M}) |\alpha\rangle, \quad (2.64)$$

debe ser una solución independiente del tiempo, lo cual se verifica fácilmente considerando que los operadores \bar{M} y \bar{H} conmutan con \hat{T} .

Sea ω la probabilidad por unidad de tiempo de que cualquier par de vecinos próximos más cercanos de espines intercambien su valor $S_x \leftrightarrow S_{x'}$.

El modelo se describe con el operador

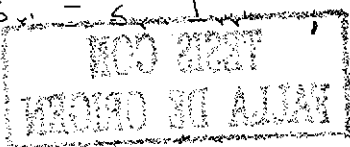
$$\hat{T} = \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} \hat{T}_{\vec{r}, \vec{r}'}, \quad (2.65)$$

donde
$$\hat{T}_{\vec{r}, \vec{r}'} = \omega (\hat{I}_{\vec{r}, \vec{r}'} - \hat{1}) \Delta. \quad (2.66)$$

El operador $\hat{I}_{\vec{r}, \vec{r}'}$ representa al proceso de intercambio y posee las propiedades siguientes

$$\hat{I}_{\vec{r}, \vec{r}'} S_x = S_{x'} \hat{I}_{\vec{r}, \vec{r}'},$$

$$\hat{I}_{\vec{r}, \vec{r}'} S_{x'} = S_x \hat{I}_{\vec{r}, \vec{r}'}$$



$$[\hat{I}_{r r'}, s_{r'}] = 0 \quad \text{s.} \quad \bar{r}_1 \neq \bar{r} \text{ y } \bar{r}'$$

El símbolo Δ delimita a los intercambios permitidos

$$\Delta = \delta(U_r, U_{r'}) \frac{1}{2} (1 - s_r s_{r'}) \quad (2.67)$$

U_r es la "energía potencial" para un espín en el sitio \bar{r} :

$$U_r = \sum_{r' > r} s_{r'}$$

la notación $r' > r$ indica que la suma se efectúa sobre aquellos valores de r' que son vecinos más cercanos de \bar{r} . La conservación de la energía requiere que $U_r = U_{r'}$.

En forma similar a la magnetización se define la densidad de energía

$$E(\bar{r}) = -\frac{1}{2} U_r s_r + \ll \frac{1}{2} U_r s_r \gg \quad (2.68)$$

Tanto la densidad de energía como la de magnetización obedecen leyes de conservación locales:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle |m(\bar{r})| \rho(t) \rangle + \nabla \cdot \langle |j^m(\bar{r})| \rho(t) \rangle = 0$$

(2.69)

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle |E(\bar{r})| \rho(t) \rangle + \nabla \cdot \langle |j^e(\bar{r})| \rho(t) \rangle = 0$$

j^m y j^e son las corrientes de magnetización y la de energía respectivamente. Las leyes de conservación locales son exactas, pero no pueden utilizarse sin una solución para el estado fuera

de equilibrio del sistema. Por esta razón se emplea una aproximación de equilibrio local en la cual el estado fuera de equilibrio se expresa con la relación

$$|\rho(t)\rangle = - \sum_{\vec{r}} [\delta\beta(\vec{r}, t) \epsilon(\vec{r}) - \delta h(\vec{r}, t) m(\vec{r})] |\rho_{eq}\rangle, \quad (2.70)$$

$\delta\beta(\vec{r}, t)$ y $\delta h(\vec{r}, t)$ representan desviaciones del inverso de la temperatura y del campo magnético de sus valores en el equilibrio.

Expresando al estado $|\rho(t)\rangle$ como un desarrollo de los eigen-estados de la matriz de transición como sigue

$$|\rho(t)\rangle = \sum_{\nu} a_{\nu}(t) |\nu\rangle, \quad (2.71)$$

entonces la ecuación maestra (2.36) permite expresar los coeficientes del desarrollo:

$$a_{\nu}(t) = e^{-\lambda t} a_{\nu}(0), \quad (2.72)$$

siendo λ , como antes, un eigen valor de \hat{T} .

El estado dado por (2.70) se emplea como un eigen estado - aproximado de \hat{T} . Suponemos que la perturbación tiene vector de onda \vec{q} y eigen valor λ . $|\rho(t)\rangle$ se reescribe como

$$|\rho(t)\rangle = \rho_{eq} e^{-\lambda t} [|m, \vec{q}\rangle \delta h - | \epsilon, \vec{q}\rangle \delta\beta], \quad (2.73)$$

en donde se han utilizado las expresiones siguientes:

$$\delta h(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}'} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} m(\vec{r}') | \rangle,$$

$$|m, \bar{q}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} e^{i\bar{q} \cdot \vec{r}} m(\vec{r}) | \rangle$$

$$|\epsilon, \bar{q}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} e^{i\bar{q} \cdot \vec{r}} \epsilon(\vec{r}) | \rangle$$

N es el número de sitios de la malla y P_{eq} es la matriz de densidad en el equilibrio. La ecuación maestra adquiere la forma siguiente:

$$\begin{aligned} -\lambda P_{eq} \{ |m, \bar{q}\rangle \delta h - |\epsilon, \bar{q}\rangle \delta \beta \} \\ = \hat{T} P_{eq} \{ |m, \bar{q}\rangle \delta h - |\epsilon, \bar{q}\rangle \delta \beta \} \end{aligned} \quad (2.74)$$

multiplicando por $\langle m, \bar{q} |$ se forma la conservación de espín y por $\langle \epsilon, \bar{q} |$ la de la energía. Los resultados son las dos ecuaciones siguientes:

$$-\lambda (\chi_{mm} \delta h - \chi_{m\epsilon} \delta \beta) = -q^2 [L_{mm} \delta h - L_{\epsilon m} \delta \beta], \quad (2.75a)$$

$$-\lambda (-\chi_{\epsilon m} \delta h + \chi_{\epsilon\epsilon} \delta \beta) = -q^2 [-L_{m\epsilon} \delta h + L_{\epsilon\epsilon} \delta \beta], \quad (2.75b)$$

en donde se han utilizado las notaciones

$$\chi_{mm} = \langle m, \bar{q} | P_{eq} | m, \bar{q} \rangle, \quad (2.76a)$$

$$-q^2 L_{mm} = \langle m, \bar{q} | T P_{eq} | m, \bar{q} \rangle, \quad (2.76b)$$

los miembros izquierdos de las ecuaciones (2.75) son derivadas respecto al tiempo debido a las ecuaciones (2.69); por ejemplo, en la primera de ellas se tiene la derivada respecto al tiempo de la magnetización producida por variaciones en el campo magnético δh y en la temperatura $\delta \beta$. Las cantidades χ son derivadas termodinámicas, χ_{mm} es la susceptibilidad, χ_{ee} es el calor específico, χ_{me} es la derivada de la magnetización respecto a la temperatura. Todas calculadas del comportamiento en el equilibrio del modelo de Ising, entonces todas divergen en el punto crítico. El lado derecho involucra precisamente a los coeficientes de transporte del modelo. L_{mm} es el coeficiente de transporte de difusión de espines, χ_{ee} es la conductividad térmica en nuestra aproximación al equilibrio local.

Estamos interesados en la difusividad de espines. La ecuación (2.76b) nos dice que

$$-q^2 L_{mm} = \frac{w}{2N} \sum_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \cdot \langle |S_r, \Delta(\hat{I}_{r,r'} - \hat{1})S_{r_2} | P_{eq} \rangle. \quad (2.77)$$

Esta ecuación se ha obtenido con las definiciones del vector $|m, \vec{q}\rangle$ y de la matriz de transición \hat{T} . La suma sobre \vec{r}_1, \vec{r}_2 involucran sólo los términos tales que $\vec{r}_1 = \vec{r} \circ \vec{r}'$ y $\vec{r}_2 = \vec{r} \circ \vec{r}'$.

En tres dimensiones la expresión resultante para el coeficiente de transporte es

$$L_{mm} = w \ll \frac{1}{2} (1 - S_r S_{r'}) \delta(u_r, u_{r'}) \gg. \quad (2.78)$$

El aspecto más relevante de la ecuación (2.77), radica en que el valor de L_{mm} es finito lo cual se deduce por que tanto el operador Δ como S_j son acotados. En realidad nos basta con pensar en el operador Δ ya que de su definición, ecuación (2.76), observamos que solamente se cumple una de las dos siguientes alternativas:

$$\Delta = \begin{cases} 1 & \text{si } \begin{cases} \hat{I} \hat{H} \hat{I} = H \\ S_r = -S_{r'} \\ \vec{r} \text{ y } \vec{r}' \text{ son vecinos próximos más cercanos} \end{cases} \\ 0 & \text{otra situación} \end{cases}$$

Observamos aún otra situación. Si el campo magnético es cero y la temperatura es mayor que la crítica, entonces existe una completa simetría entre espines hacia arriba y espines hacia abajo entonces χ_{ms} y χ_{me} son cero y las ecuaciones (2.75) se convierten en

$$-S \chi_{mm} \delta h = -q^2 \chi_{mm} \delta h,$$

$$-S \chi_{ee} \delta \beta = -q^2 \chi_{ee} \delta \beta,$$

las cuales indican una relajación difusiva con difusividades

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$D_S = L_{mm} / \chi_{mm} ,$$

$$D_T = \chi_{cc} / \chi_{cc} . \quad (2.79)$$

Ambas difusividades se van a cero conforme divergen la susceptibilidad y el calor específico en el punto crítico.

DISCUSION

La ecuación (2.78) es la expresión del coeficiente de difusión de espines. El promedio involucrado es finito puesto que el operador Δ es acotado. Por tanto, el modelo es bueno describiendo la difusión de espines en un aislante o en una aleación binaria, donde no hay comportamiento anómalo.

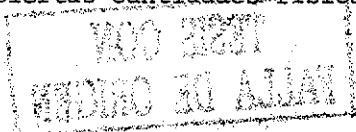
Para cualquier otro sistema, que se represente por el modelo, será válida la desigualdad (2.59). Esto significa que el modelo no será adecuado para la descripción de sistemas que poseen coeficientes de transporte divergentes, como es el caso de la conductividad térmica de un fluido simple.

Lo relevante del formalismo de Kawasaki es la expresión de la cota al coeficiente de transporte, ecuación (2.73). Sin embargo lo importante para nosotros es encontrar expresiones analíticas para los coeficientes de transporte. Es necesario entonces un enfoque diferente del problema. Este nuevo enfoque constituye el objetivo del siguiente capítulo.

APENDICE 2.A

A continuación mostramos la derivación de la ecuación maestra, a partir de principios básicos (5,6).

Consideramos un sistema cerrado con las siguientes características: el sistema posee un número muy grande de moléculas iguales, y no se encuentra en equilibrio. Esto significa que existen ciertas cantidades físicas susceptibles de medición



llamadas A, B, etc, tales que sus derivadas \dot{A} , \dot{B} , etc son diferentes de cero. Tales cantidades varían lentamente con el tiempo. Por otro lado, la medición de una cantidad A involucra una incertidumbre $\Delta A \gg \delta A$, donde δA es el valor de la incertidumbre cuántica. El sistema está perfectamente aislado, no hay interacción con el exterior, sólo se permite un campo de fuerzas constante en el interior. El sistema se describe con un Hamiltoniano H , el cual contiene todas las coordenadas y momentos de las moléculas pero no el tiempo. Los eigen valores y los eigen estados de H se denotan por E_n y ϕ_n . Cualquier estado del sistema le corresponde la descripción siguiente:

$$\Psi(t) = \sum_n a_n \phi_n e^{-\frac{itE_n}{\hbar}} \quad (A.1)$$

Los coeficientes a_n constantes están sujetos a la condición de normalización $\sum_n |a_n|^2 = 1$.

El conjunto de eigen valores E_n se puede ordenar en la siguiente forma: $0 < E_1 < E_2 < \dots$

El espectro de energía es muy denso debido al gran número de moléculas. Es posible, entonces, tomar grupos $\{\Delta E\}_N$ del conjunto de eigen valores que contienen muchos E_n sucesivos. El intervalo de valores cubierto por cada grupo es del orden de la imprecisión experimental ΔE . Estos grupos se denominan -capas de energía. Experimentalmente se distinguen capas pero no los niveles dentro de ellas. La medición macroscópica o "gruesa" de energía corresponde a una matriz diagonal cuyos elementos para toda ϕ_n de una capa $\{\Delta E\}_N$ son iguales a algún valor intermedio E_n . Este operador se denota por $\{E\}$.

Sea \hat{A} un operador que varía lentamente, en el sentido de que $\Delta A \gg \dot{A} \Delta t$ donde Δt es el tiempo requerido en una medición. Los elementos A_{nm} de \hat{A} en la representación de ϕ_n sólo son apreciables en una "cinta" delgada a lo largo de la diagonal principal. Observemos esto en la siguiente forma:

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

$$-i\chi(A)_{nm} = (EA - AE)_{nm} = (E_n - E_m)A_{nm}. \quad (\text{A.2})$$

Por otro lado $(E_n - E_m)A_{nm} \sim \delta E \delta A$. Denotando δE y δA las incertidumbres cuánticas, una medida "natural" de la distancia de A_{nm} a la diagonal principal es $|E_n - E_m|$. Cuando la distancia es del orden del espesor de una capa de energía

$$|E_n - E_m| \sim \Delta E, \quad (\text{A.3})$$

entonces A_{nm} es pequeña comparada con la imprecisión experimental ΔA , ya que $\Delta A \Delta B \gg \delta A \delta B$. Por tanto es plausible despreciar estos elementos de matriz. El operador resultante (mutilado) es la suma directa de submatrices A^N cada una de las cuales opera en una capa de energía particular $\{\Delta E\}_N$. En esta aproximación A conmuta con $\{\Delta E\}$.

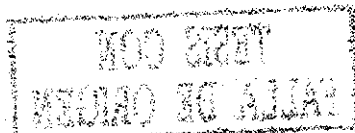
Sea una capa de energía particular $\{\Delta E\}_N$. Los eigen vectores pertenecientes a esta capa se denotan por ϕ_{Nr} . Sea χ_λ un conjunto ortonormal de vectores obtenido en la forma siguiente

$$\chi_\lambda = \sum_r \phi_{Nr} \langle N, r | \lambda \rangle. \quad (\text{A.4})$$

La transformación unitaria que conecta al conjunto ϕ_{Nr} con el conjunto χ_λ se puede elegir en tal forma que es diagonal en la representación :

$$A_{\lambda 0}^N = \langle \chi_\lambda | A^N | \chi_0 \rangle = A_\lambda \delta_{\lambda 0}. \quad (\text{A.5})$$

Colectamos los eigen valores A_λ en grupos $\{\Delta A\}_\lambda$ correspondientes a la incertidumbre experimental ΔA . Las celdas A se llaman a estos grupos y se les atribuye un valor A_λ de A . El operador definido en esta forma es la variable gruesa $\{A\}$.



Las celdas A son subespacios lineales del espacio de Hilbert. Todos los vectores en cada celda A son eigen vectores de los operadores gruesos $\{E\}$ y $\{A\}$ con eigen valores ϵ_A y A_A . Cuando no se involucra otro observable estas celdas son completamente análogas a las celdas de la mecánica estadística clásica. $\{E\}$ y $\{A\}$ son las funciones de grano grueso del espacio fase.

Considerar una segunda cantidad física B . Es posible seguir el procedimiento anterior que nos conduce a un conjunto de eigen de valores B_x de B en una representación donde este operador es diagonal: Sea ω_x un conjunto de valores donde B tiene su forma diagonal; ω_x se conecta con χ_A de (A.4) por una transformación unitaria:

$$\omega_x = \sum_G \chi_{AG} \langle AG | x \rangle. \quad (\text{A.6})$$

En tal forma que

$$\langle \omega_x | B^{NA} | \omega_\beta \rangle = B_x \delta_{x\beta}. \quad (\text{A.7})$$

Observemos que el procedimiento ya no sólo depende de la capa de energía $\{\Delta E\}_N$ sino también de la celda $\{\Delta A\}_A$.

Los eigen valores B_x se colectan en grupos $\{\Delta B\}_r$ correspondientes a la imprecisión experimental ΔB de B . Los vectores ω_x de cada celda B generan un subespacio del espacio de Hilbert para el cual los operadores gruesos $\{E\}$, $\{A\}$ $\{B\}$ están simultáneamente definidos con la misma precisión con la que pueden medirse.

Para un número cualquiera de operadores A, B, C , etc. se continúa en la misma forma hasta llegar finalmente a las celdas fase.

Denotemos las celdas con J y sean los valores de los operadores en la celda J -ésima A_J, B_J, C_J , etc. En cada -

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

celda se puede elegir un sistema ortonormal $\xi_{J\ell}$ donde ℓ varía desde 1 hasta G_J que es el número dimensional de la celda. Existe una relación entre el conjunto $\xi_{J\ell}$ y el conjunto

ϕ_n :

$$\phi_n = \sum_{J\ell} \xi_{J\ell} \langle J^\ell | n \rangle, \quad (A.8)$$

$$\xi_{J\ell} = \phi_n \langle n | J\ell \rangle.$$

El estado microscópico está dado por la ecuación (A.1). Su aspecto macroscópico o "grueso" se obtiene con el siguiente desarrollo:

$$\Psi(t) = \sum_{J\ell} b_{J\ell}(t) \xi_{J\ell}. \quad (A.9)$$

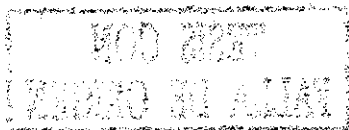
Esto es evidente puesto que el estado se expresa en términos de las celdas fase J donde están definidos los operadores gruesos.

Van Kampen (6) muestra que el estado grueso queda descrito completamente con los parámetros $P_J(t)$ definidos en la siguiente forma:

$$P_J(t) = \sum_{\ell} \overline{|b_{J\ell}(t)|^2}. \quad (A.10)$$

Aquí la barra indica un promedio sobre un intervalo Δt (posiblemente del orden de la duración de una medición sobre el sistema).

El conjunto de parámetros satisface una ecuación de valores iniciales. Por tanto el conjunto es suficiente para determinar el comportamiento grueso del sistema. La ecuación (A.9) establece un enlace entre la descripción microscópica (ecuación A.1) y la macroscópica contenida en la misma, via la ecuación (A.10).



Vankampen (5,6) discute condiciones formales que deben satisfacer los P_J , obteniendo que su evolución está gobernada por la ecuación siguiente:

$$\dot{P}_J = \sum_{J'} P_{J'} W_{JJ'}, \quad (\text{A.11})$$

$W_{JJ'}$ es la probabilidad de transición entre las celdas fase J y J' .

$W_{JJ'}$ satisface la relación de simetría,

$$W_{JJ'} G_{J'} = W_{J'J} G_J,$$

G_J es el volumen de la celda fase J . Esta relación implica, en una forma directa, pero no trivial que no se muestra aquí, las relaciones de simetría de los coeficientes de transporte de Onsager.

Considerando $J \neq J'$ la ecuación (A.11) se reexpresa como sigue:

$$\frac{dP_J}{dt} = \sum_{J' \neq J} (P_{J'} W_{JJ'} - P_J W_{J'J}). \quad (\text{A.12})$$

Esta ecuación tiene la forma de la ecuación (2.1), pero la identificación total se hace mas adelante.

La ecuación determina a los números P_J a partir de sus valores iniciales; pero las P_J son probabilidades. Por tanto no hay una descripción determinista del sistema.

APENDICE 2.B

El objetivo de este apéndice es mostrar que la matriz de los coeficientes puede escribirse como

$$\hat{M}(z, p) = \hat{p}^{-1} \hat{z} (1 - z \langle\langle \hat{C}(z) \hat{C}^*(0) \rangle\rangle \langle\langle \hat{C} \hat{C}^* \rangle\rangle^{-1}),$$

partiendo de la ecuación (2.23). Esta última ecuación es exacta

ta y su derivación se basó en consideraciones fundamentales; y aquí la reproducimos:

$$\langle\langle \hat{C}(z) C^*(0) \rangle\rangle = (\hat{z} + \rho \hat{m}(z, \rho))^{-1} \langle\langle C(0) C^*(0) \rangle\rangle,$$

luego:

$$\langle\langle \hat{C}(z) C^*(0) \rangle\rangle \langle\langle C(0) C^*(0) \rangle\rangle^{-1} \hat{z} +$$

$$\langle\langle \hat{C}(z) C^*(0) \rangle\rangle \langle\langle C(0) C^*(0) \rangle\rangle \rho \hat{m}(z, \rho) = \hat{1},$$

$$\hat{m}(z, \rho) = -\rho^{-1} [\hat{z} - (\langle\langle \hat{C}(z) C^*(0) \rangle\rangle \langle\langle C(0) C^*(0) \rangle\rangle^{-1})^{-1}], \quad (B.1)$$

volviendo a introducir la misma ecuación, implica

$$\hat{m}(z, \rho) = -\rho^{-1} [\hat{z} - (\hat{z} + \rho \hat{m}(z, \rho))], \quad (B.2)$$

multiplicando por la izquierda por la matriz \hat{z} , por la derecha por $(\hat{z} + \rho \hat{m}(z, \rho))^{-1}$ y utilizando la ecuación (2.49) que define a $\hat{m}(z, \rho)$ se obtiene de (B.2) que

$$\hat{m}'(z, \rho) = -\rho^{-1} \hat{z} (\hat{z} \langle\langle \hat{C}(z) C^*(0) \rangle\rangle \langle\langle C(0) C^*(0) \rangle\rangle^{-1} - \hat{1}),$$

finalmente se tiene la ecuación buscada:

$$\hat{m}(z, \rho) = \rho^{-1} \hat{z} (\hat{1} - \hat{z} \langle\langle \hat{C}(z) C^*(0) \rangle\rangle \langle\langle C(0) C^*(0) \rangle\rangle^{-1}).$$

APENDICE 2.C

Se muestra que la matriz $\hat{L}(\infty, \rho)$ dada por la ecuación (2.56) es la matriz de los coeficientes de transporte obtenido en la aproximación del equilibrio local.

Consideremos cualquier proceso de relajación que ocurre muy lentamente, entonces, la distribución de probabilidad que describe tal proceso varía también muy lentamente. Puede considerarse que tales procesos ocurren en una serie de pasos de estados de equilibrio local en los cuales un conjunto de variables macroscópicas tiene el mismo conjunto de valores promedio como en los verdaderos estados fuera de equilibrio. Tales estados de equilibrio local se construyen como sigue: sea un conjunto de variables macroscópicas C_i relacionadas con el proceso de relajación que se trate y tales que su valor promedio en el equilibrio es cero. Sea $b_i(t)$ el "campo" conjugado correspondiente a C_i . En el caso del modelo de Ising, si C_i es el Hamiltoniano, b_i es el recíproco de la temperatura. La distribución de probabilidad $P_L(t)$ en el estado de equilibrio local está dada por:

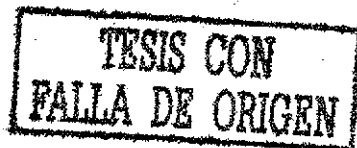
$$P_L(\alpha, t) = \text{Const.} \exp \left[- \sum_i b_i(t) C_i^*(\alpha) \right]. \quad (C.1)$$

Es importante saber que los $b_i(t)$ se escogen de tal manera que los promedios de las variables C_i son los mismos en el estado de equilibrio local que en el verdadero estado fuera de equilibrio con distribución de probabilidad $P_L(\alpha, t)$.

Consideramos sólo desviaciones pequeñas del estado de equilibrio real, lo cual significa considerar b_i 's pequeñas, entonces la distribución de probabilidad se reescribe:

$$P_L(\alpha, t) \approx \left[1 - \sum_i b_i(t) C_i^*(\alpha) \right] P_e(\alpha), \quad (C.2)$$

ahora bien, las b_i 's se obtienen fácilmente en la siguiente forma:



$$\bar{c}_i(t) = \langle\langle c_i, p(t) \rangle\rangle = - \sum_j \langle\langle c_i, c_j^* \rangle\rangle b_j(t), \quad (C.3)$$

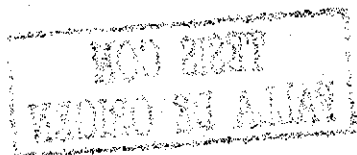
simplemente se multiplicó por c_i y se promedió la ecuación - (C.2). Con el valor de $b_j(t)$ obtenido de (C.3), sustituyendo en (C.2) y utilizando notación matricial, la ley macroscópica es

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \bar{c}(t) &= \langle\langle \dot{c}, p(t) \rangle\rangle = \langle\langle \dot{c} c^* \rangle\rangle \langle\langle c c^* \rangle\rangle^{-1} \bar{c}(t) \\ &= -\rho \hat{m}^t \bar{c}(t), \end{aligned}$$

la matriz \hat{m}^t tiene como elementos los de la matriz \hat{m} definida en la ecuación (2.45) pero en el equilibrio local. Entonces para la matriz cinética, esto es, la matriz de los coeficientes de transporte, se observa la siguiente forma:

$$\hat{L}^t = -\rho^{-1} \langle\langle \dot{c} c^* \rangle\rangle, \quad (C.4)$$

lo cual confirma lo establecido en la ecuación (2.56); esto es $\hat{L}(\infty, \rho) = \hat{L}^t$. (C.4) sólo requiere la evaluación de promedios en el equilibrio.



REFERENCIAS

- 1.- Kubo R. J. Phys. Soc. Jap. 12,570 (1957)
- 2.- Kubo R., Yokota M. J. Phys Soc. Jap. 12,1203 (1957).
- 3.- De Groot y VanKampen N.G. Physica 20,39 (1954)
- 4.- Van Kampen N.G. Physica 20,603 (1954)
- 5.- VanKampen N.G. Physica 23,707 (1957)
- 6.- VanKampen N.G. Physica 23,816 (1957)
- 7.- Van Hove L. Physica 21,517 (1955)
- 8.- Zwanzing R. Phys. Rev. 124,983 (1961)
- 9.- VanKampen N.G. Can. J. Phys. 39,551 (1961)
- 10.- Zwanzing R. J. Chem. Phys. 40,2527 (1964)
- 11.- Glauber R. J. Math. Phys. 4,294 (1963)
- 12.- Kawasaki K. Phys. Rev. 145,224 (1966)
- 13.- Kawasaki K. Phys. Rev. 148,375 (1966)
- 15.- Kadanoff L.P. Swift. J. Phys. Rev. 165,310 (1968)
- 16.- Kawasaki K. Kinetics of Ising Models en "Phase Transitions and Critical Phenomena" (Domb C. y Green M.S. ed)
A.P. 1976.

QUESTION 1

1.1. The following table shows the number of people who visited the National Museum in London in each year from 1990 to 2000. The number of people is given in thousands.

Year	Number of people (in thousands)
1990	120
1991	130
1992	140
1993	150
1994	160
1995	170
1996	180
1997	190
1998	200
1999	210
2000	220

1.2. The following table shows the number of people who visited the British Museum in each year from 1990 to 2000. The number of people is given in thousands.

Year	Number of people (in thousands)
1990	100
1991	110
1992	120
1993	130
1994	140
1995	150
1996	160
1997	170
1998	180
1999	190
2000	200

1.3. The following table shows the number of people who visited the Victoria and Albert Museum in each year from 1990 to 2000. The number of people is given in thousands.

Year	Number of people (in thousands)
1990	80
1991	90
1992	100
1993	110
1994	120
1995	130
1996	140
1997	150
1998	160
1999	170
2000	180

1.4. The following table shows the number of people who visited the Natural History Museum in each year from 1990 to 2000. The number of people is given in thousands.

Year	Number of people (in thousands)
1990	60
1991	70
1992	80
1993	90
1994	100
1995	110
1996	120
1997	130
1998	140
1999	150
2000	160

CAPITULO TERCERO

LA TEORIA DEL ACOPLAMIENTO MODO-MODO

A. INTRODUCCION

El objetivo del capítulo es mostrar una teoría, recientemente desarrollada, que ha resultado exitosa en el tratamiento de las anomalías de los coeficientes de transporte. La teoría se basa en un análisis cuidadoso de los procesos más importantes por los que atraviesa un sistema en el punto crítico.

De los eventos que se suceden en la región crítica, el más relevante es la aparición de fluctuaciones muy grandes en el valor o valores del parámetro de orden en tal forma que la longitud de correlación de las fluctuaciones críticas es una cantidad divergente.

Las grandes fluctuaciones se manifiestan en forma de singularidades matemáticas en un conjunto de variables termodinámicas, así como en diferentes coeficientes de transporte.

Ahora bien, con objeto de obtener una mejor visión de los mecanismos de las anomalías de las leyes macroscópicas, debe considerarse lo que realmente sucede en la región del espacio con las dimensiones de la longitud de correlación de las fluctuaciones, y sobre la escala de tiempo de su decaimiento.

Considerando nuestros propósitos, la consecuencia más importante de la de fluctuaciones críticas es que las leyes macroscópicas ordinarias, como es el caso de las hidrodinámicas, fallan. La existencia de tiempos y longitudes característicos y el quebrantamiento de las leyes están ligados entre sí.

Para visualizar mejor esto, consideramos una analogía: la situación de los gases diluidos. Hay tres regímenes con tres longitudes y tres tiempos característicos. Primero, la longitud es el diámetro molecular; el tiempo es la duración de la colisión entre dos moléculas. Segundo, longitud: camino libre medio; tiempo: lapso entre colisiones. Tercero: longitud macroscópica

sobre la que la densidad, velocidad local o la temperatura cambian apreciablemente. Los tres regímenes se describen respectivamente por los tres tipos de ecuaciones siguientes: ecuación de Liouville, ecuación de Boltzmann y ecuaciones hidrodinámicas clásicas. Ahora, en nuestro problema el primer régimen corresponde a movimientos aleatorios rápidos a escala microscópica. El segundo corresponde a una situación donde se tienen cambios mucho más lentos de las fluctuaciones que ocurren sobre la escala del rango de correlación; a éste se le llama el régimen crítico. El tercero corresponde al régimen hidrodinámico donde se observan sólo movimientos macroscópicos.

Las ecuaciones cinéticas que gobiernan al régimen crítico deben tener validez en el hidrodinámico donde deben poder usarse para calcular coeficientes de transporte, análogamente a como se usa la ecuación de Boltzmann.

La derivación de ecuaciones cinéticas, irreversibles en el tiempo, desde ecuaciones mecánicas básicas, involucra, necesariamente, la clasificación de las diferentes clases de movimientos que tienen diferentes escalas de tiempo.

Por lo anterior, el primer paso es la descripción de un mecanismo matemático que extraiga las variables relevantes, del sistema; para después desarrollar ecuaciones cinéticas para estas variables y obtener finalmente expresiones para los coeficientes de transporte.

B. EL OPERADOR DE PROYECCION Y LA ECUACION DE LANGEVIN GENERALIZADA.

Para lograr nuestro propósito de extraer las variables relevantes de un sistema, vamos a introducir una herramienta conocida como el operador de proyección (2,3). Pero antes debemos decir algunas palabras sobre la llamada ecuación de Langevin del movimiento Browniano de una partícula.

Consideremos una partícula de masa M la cual está inmersa en un fluido. Es fluido a su vez está constituido de partículas de masa m para la que se cumple que $M \gg m$. Además el flui-

do se encuentra en equilibrio térmico a una temperatura T .

En condiciones como las anteriores descritas se encuentra que la partícula de masa M describe un movimiento estocástico (caótico). Este movimiento debe ser descrito, para el caso de una dimensión, por una ecuación del tipo siguiente:

$$M \frac{dv}{dt} = -\gamma v + F(t), \quad (3.1)$$

donde $v(t)$ es la velocidad de la partícula al tiempo t , $-\gamma v$ es el término proveniente de la fricción dinámica entre la partícula y el fluido y $F(t)$, la llamada fuerza fluctuante, representa la influencia de las colisiones que ocurren entre las moléculas del fluido y la partícula pesada. Esta fuerza es de naturaleza estocástica.

Dado que la ecuación (3.1) es una ecuación diferencial estocástica, no puede resolverse hasta no indicar ciertas condiciones que debe satisfacer $F(t)$. Estas condiciones se introducen como dos suposiciones básicas del modelo representado por (3.1), a saber,

$$\langle F(t) \rangle = 0, \quad (3.2)$$

donde $\langle \rangle$ denota un promedio sobre un ensamble apropiado de sistemas idénticos, y

$$\langle F(t) v(0) \rangle = 0, \quad t > 0. \quad (3.3)$$

La ecuación (3.3) establece que la fuerza y la velocidad no están correlacionadas. Esto significa que existe un intervalo de tiempo ΔT tal que en él, $v(t)$ sufre un cambio despreciable, mientras que F lleva a cabo varias fluctuaciones.

De las condiciones (3.2) y (3.3) puede mostrarse que el proceso estocástico experimentado por la partícula de masa M es un proceso Gaussiano. (15, ref. citadas ahí).
 Ahora bien de las ecuaciones (3.2) y (3.3) es fácil demostrar (16) que el proceso estocástico sufrido por la partícula de masa M es Gaussiano,

$$\langle F(t) F(t') \rangle = B \delta(t - t'). \quad (3.4)$$

La constante B está relacionada con el coeficiente de fricción γ a través del conocido teorema de fluctuación-disipación (15):

$$\gamma = B (k_B T)^{-1}, \quad (3.5)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

La ecuación (3.5) establece que la intensidad de la fuerza fluctuante, medida a través de B , está relacionada con la disipación de la energía de la partícula, en tal forma que si se conoce la primera, la otra puede conocerse también, y recíprocamente.

En este modelo de la partícula Browniana sólo se han tomado en consideración los efectos instantáneos de las colisiones entre la partícula y las moléculas. Esta restricción desaparece al incluir un término de memoria el cual conduce a una ecuación de Langevin del tipo siguiente

$$M \frac{d^2 x}{dt^2} = - \int_0^t \gamma(t-t') v(t') dt' + F(t), \quad (3.6)$$

donde $\gamma(t-t')$ es el término de memoria. En esta forma se requiere el conocimiento de todas las interacciones que ocurrieron en los instantes t' anteriores a t .

Si F de (3.6) satisface las condiciones (3.2) y (3.3) se puede probar un teorema fluctuación-disipación generalizado (16):

$$\langle F(t) \cdot F(t') \rangle = C \chi(t-t'). \quad (3.7)$$

Ahora bien, si definimos la función de autocorrelación de la velocidad por $C(t) = \langle v(0) v(t) \rangle$ entonces las ecuaciones (3.3) y (3.7) nos conducen a una ecuación cerrada para esta cantidad:

$$M \frac{dC}{dt} = - \int_0^t \chi(t-t') C(t') dt', \quad (3.8)$$

la cual puede resolverse si se posee algún conocimiento sobre la naturaleza de $\chi(t-t')$.

Por otro lado, es muy importante el hecho de que la evolución temporal de la variable dinámica v puede considerarse como la superposición de dos contribuciones. La primera de ellas es una contribución sistemática proveniente del término de memoria, y la segunda, es una contribución estocástica proveniente de los efectos microscópicos contenidos en F . Estos efectos microscópicos también influyen en la contribución sistemática, vía la función de memoria, ecuación (3.7).

Entonces, para tiempos "suficientemente" largos, si los efectos microscópicos decaen rápidamente, el término de memoria también lo hace rápidamente, en tal forma que la evolución del sistema está gobernada por las ecuaciones macroscópicas de transporte "ordinarias". Estas ideas nos indican la conveniencia de sustraer o "proyectar" fuera del conjunto de variables dinámicas de un sistema a aquellas que decaen lentamente, separando las así de las que decaen rápidamente. La influencia de estas últimas variables sobre la evolución temporal de las primeras sólo se manifiesta a través del teorema fluctuación-disipación. Esta separación constituye la motivación física subyacente en el método que se discute a continuación.

Consideremos un sistema clásico de muchas partículas. Sea $A_1, \dots, A_n, B_1, \dots, B_m$ el conjunto completo de variables dinámicas necesarias para especificar el estado del sistema al tiempo t . Supondremos que el conjunto de funciones fase $A_1(\Gamma), \dots, A_n(\Gamma)$, donde $\Gamma \equiv (\bar{q}, \bar{p})$ contiene todas las funciones de variación lenta; principalmente aquellas funciones cuyo efecto sobre la evolución, a largo plazo, del sistema no se pierde, determinando así el comportamiento macroscópico de éste. En esta forma las constantes o cuasiconstantes de movimiento deben estar incluidas en este conjunto (15). Sin embargo, la forma de seleccionar las variables lentas no está bien definida.

Suponemos que el conjunto de variables lentas determinan un espacio de Hilbert en el que se define un producto escalar

$$(A_i, A_j) = \int d\Gamma \omega(\Gamma) A_i(\Gamma) A_j(\Gamma), \quad (3.9)$$

donde $\omega(\Gamma)$ es una métrica arbitraria (15). Si en particular $\omega(\Gamma)$ es la función de distribución en equilibrio $\rho_{eq}(\Gamma)$ entonces el producto escalar es simplemente el promedio en equilibrio estandar de la mecánica estadística $\langle \rangle_{eq}$.

Por definición los dos subespacios generados por los conjuntos $\{A\}$ y $\{B\}$ son ortogonales entre sí.

Ahora definimos un operador de proyección en tal forma que al actuar sobre una función de fase arbitraria, $f(\Gamma)$, "extrae" la componente de ésta perteneciente al espacio-A. Entonces este operador de proyección P está definido por

$$P f(\Gamma) = \sum (f(\Gamma), A_i) A_i. \quad (3.10)$$

Ahora, por convenir a nuestros propósitos, nos restringimos al caso en que $\omega(\Gamma) = \rho_{eq}(\Gamma)$ y además denotamos con $A \equiv (A_1, \dots, A_n)$ al vector cuyas componentes son las variables lentas, entonces

$$P f(\Gamma) = \langle f A^\dagger(0) \rangle \langle A(0) A^\dagger(0) \rangle^{-1} A, \quad (3.11)$$

en donde hemos utilizado que $A(0) = A(\Gamma, 0)$ y que A^\dagger es el vector adjunto de A .

En la expresión (3.11) la matriz $\langle A(0) A^\dagger(0) \rangle$ se encarga de que se cumpla la condición de normalización, esto es,

$$P A = A. \quad (3.12)$$

Ahora bien la evolución temporal de cada una de las variables A_i está gobernada por la ecuación de Liouville, la que en notación vectorial es

$$\frac{dA}{dt} = i L A, \quad (3.13)$$

aquí $A \equiv A(0)$ y $iL = \{ \cdot, H \}$ es el operador de Liouville, $\{ \cdot \}$ denota al paréntesis de Poisson.

La ecuación (3.13) se transforma en una ecuación que es semejante, pero no igual, a una de Langevin como la indicada en la relación (3.6). La forma en que se efectúa la transformación se muestra en la literatura, por ejemplo referencia 4, y referencias citadas en [15]. Entonces la ecuación de Langevin generalizada, como se le ha llamado, es la siguiente:

$$\frac{dA}{dt} = i \Omega A - \int_0^t K(t-t') A(t') dt' + F(t), \quad (3.14)$$

donde $i\Omega$ es una matriz dada por

$$i\Omega = \langle \dot{A} A^\dagger \rangle \langle A A^\dagger \rangle^{-1}, \quad (3.15)$$

y $F(t)$ está definida como

$$F(t) = \exp[i(1-P)Lt](1-P)LA. \quad (3.16)$$

En (3.14), K es una matriz cuyas propiedades dependen de F a través de una relación del tipo del teorema fluctuación-disipación, (3.7),

$$K(t-t') = \beta \chi^{-1} \langle F(t) F^\dagger(t') \rangle, \quad (3.17)$$

donde χ es una matriz definida por

$$\chi = \beta \langle A A^\dagger \rangle, \quad (3.18)$$

$\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B es la constante de Boltzmann.

Ahora debemos enfatizar el significado físico de las cantidades que hemos definido. Por una parte, el término $F(t)$ dado en (3.16) contiene todos los efectos dinámicos que poseen una variación rápida; además $F(t)$ es una cantidad que pertenece al subespacio de las variables rápidas, debido a la actuación del operador $1-P$. Este hecho se puede expresar con la relación siguiente:

$$\langle F(t) A^\dagger(0) \rangle = 0, \quad t > 0, \quad (3.19)$$

además se encuentra fácilmente que

$$\langle F(t) \rangle = 0. \quad (3.20)$$

Algo similar ocurre con la matriz de memoria $K(t)$ cuya dependencia temporal proviene de la función de correlación de F , (3.17), se espera que K sea un término de muy "corta duración".

Por otro lado, el término $\xi \Omega$ depende solamente de propiedades del sistema en el equilibrio.

Ahora bien, la asignación del nombre de ecuación de Langevin generalizada a (3.14) carece de significado físico, ya que esta ecuación es formalmente equivalente a (3.13); lo cual significa que contiene toda la dinámica para el conjunto de variables lentas $\{A\}$. Estas variables son funciones de fase y no estocásticas, además \bar{F} tampoco es un término estocástico, como lo es \bar{V} en (3.6). Por tanto la identificación de la ecuación (3.14) con una ecuación diferencial estocástica no es inmediata.

Lograr una identificación como la indicada en el párrafo anterior requiere de hipótesis adicionales además de un análisis más cuidadoso de la descripción que se pretenda dar.

En la próxima sección planteamos las bases de la llamada teoría de acoplamiento de modos. Donde estas bases a su vez se establecen en la ecuación de Langevin generalizada que acabamos de ver.

C. ECUACIONES CINÉTICAS PARA LAS VARIABLES GRUESAS DE UN SISTEMA

En la dinámica de los procesos que ocurren en la región crítica interesa tratar con cantidades que varían lentamente en el tiempo; estas variables constituyen un conjunto completo y se denominan variables gruesas del sistema $\{Q\}$. Ellas representan propiedades gruesas de este sistema y su evolución es lenta comparada con aquellos grados de libertad que varían rápidamente. Esto significa que bajo una separación completa de escalas de tiempos, durante un corto lapso en el cual las variables gruesas se modifican ligeramente, los otros grados de libertad pasan a través de todos sus valores posibles, que son compatibles con los valores de las variables gruesas. En este sentido las derivadas respecto al tiempo de las variables gruesas, en un tiempo t cualquiera, están determinadas por los valores del conjunto $\{Q\}$ en ese tiempo. Por tanto, puede establecerse una identificación entre $\{Q\}$ y las variables involucradas en las ecuaciones macroscópicas de movimiento.

En general no existe una separación completamente definida que distinga a las variables gruesas de aquellas que no lo son; lo cual se refleja en el grado de "fingra" de la descripción del sistema.

Se denota con A_j la función de fase de la variable gruesa Q_j . Se derivan ecuaciones cinéticas para las funciones de fase.

Consideramos un sistema aislado y el baño térmico. Las constantes de movimiento poseen valores definidos. Por otro lado, x denota un punto en el espacio fase. Conforme el punto x se mueve con el tiempo, la función de fase $X(x)$ también cambia con el tiempo, lo mismo que el conjunto de variables dinámicas

$\{A_i(x)\}$. Las variables dinámicas $A_i(x)$ varían muy lentamente en tal forma que mientras $X(x)$ varía muy rápidamente el conjunto $\{A_i(x)\}$ prácticamente permaneció inalterado. En tonces el promedio de $X(x)$ solamente depende de $\{A_i(x)\}$

El promedio temporal de $X(x)$ se reemplaza por un promedio en aquella región del espacio fase donde los valores de $\{A_i(x)\}$ están fijos (si el sistema es Ergódico). Esto significa que el promedio es una funcional del conjunto de variables lentas y se denota por $\langle X, \{A_i(x)\} \rangle$: Esta funcional se expresa como sigue:

$$\langle X, \{A_i(x)\} \rangle = \int dx \pi_j (A_j(x) - A_j(x')) / \omega, \quad (3.21)$$

donde

$$\omega = \omega(\{A_i(x)\}) = \int dx' \pi_j \delta(A_j(x) - A_j(x')). \quad (3.22)$$

La ecuación (3.21) no es mas que el promedio en el equilibrio, pero restringido donde las variables dinámicas han fijado sus valores.

En esta forma (3.21) no es más que una proyección de la función de fase X :

$$\langle X, \{A(x)\} \rangle = P X, \quad (3.23)$$

donde P es el operador de proyección, análogo a 1 utilizado en la sección anterior.

La ecuación (3.21) no es útil por ser una expresión puramente formal. Entonces es conveniente introducir un conjunto ortogonal de funciones $\phi_n(\{A\})$ para proporcionar expresión a $P X$. Haciendo que $\phi_0 = 1$ se tiene lo siguiente:

$$P X = \langle X \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \langle X \phi_n^* \rangle \phi_n(\{A(x)\}). \quad (3.24)$$

Las funciones ϕ_n forman un conjunto completo de polinomios, lo cual se expresa así:

$$\langle \phi_m^*(\{A\}) \phi_n(\{A\}) \rangle = \int P_e(\{a\}) \phi_m^*(\{a\}) \phi_n(\{a\}) da = \delta_{nm}. \quad (3.25)$$

Aquí la función de distribución de probabilidad en equilibrio de las variables gruesas $\{a\}$, P_e está dado por

$$P_e(\{a\}) = \omega(\{a\}) / \int \omega(\{a\}) da. \quad (3.26)$$

El conjunto de polinomios ϕ_n satisface una condición de completitud, como puede verse demostrado en la referencia (12). Dicha condición se expresa en la siguiente relación:

$$\int (A(x) - A(x')) = \sum_n P_e^{\frac{1}{2}}(\{A(x)\}) P_e^{\frac{1}{2}}(\{A(x')\}) \phi_n \phi_n^*. \quad (3.27)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con el conjunto de relaciones 3.24-3.27 se tiene una base para el formalismo que se pretende desarrollar.

El punto de partida es la ecuación de Liouville. Para cualquier función de fase $\bar{X}(t)$ se cumple que su evolución temporal está gobernada por el operador de Liouville L definido en la sección anterior

$$\bar{X}(t) = e^{itL} \bar{X}(0).$$

En particular la relación anterior es válida para las funciones de fase de las variables gruesas A . En el apéndice 3.A se muestra que la derivada respecto al tiempo de las funciones de fase A está dada por la expresión siguiente:

$$\frac{dA(t)}{dt} = \mathcal{V}(\{A(t)\}) + \int_0^t ds \sum_j \bar{P}_j^i(\{A(t-s)\}) \frac{\partial K_j^o(s, \{A(t-s)\})}{\partial A_j^*(t-s)} P_j. \quad (3.28)$$

Esta es una expresión exacta para el vector de estado A . Aquí $\mathcal{V}(\{A\})$ es el promedio de \dot{A} en el estado de equilibrio local, el que se especifica fijando los valores $A_j = \alpha_j$. $\mathcal{V}(\{A\})$ es una matriz columna cuyo elemento j -ésimo es:

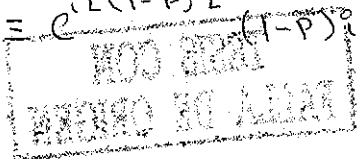
$$v_j(\{A\}) = \langle \dot{A}_j, \{A\} \rangle. \quad (3.29)$$

Por otro lado K_j^o , es el kernel de memoria representado por una matriz columna cuyo i -ésimo elemento K_{ij}^o tiene la forma siguiente

$$K_{ij}^o(t, \{A\}) \equiv \langle \beta_i(t) \beta_j^*(0), \{A\} \rangle. \quad (3.30)$$

Estando definido el término "fluctuante" con la expresión

$$\beta_j(t) \equiv e^{it(1-P)L} (1-P) L A_j. \quad (3.31)$$



Esta cantidad está definida en un subespacio ortogonal al de las variables dinámicas $\{A\}$ en tal forma que para cualquier función $F(\{A\})$ se cumple lo siguiente:

$$\langle F(\{A\}) \rho_1^+(z) \rangle = 0. \quad (3.32)$$

Esto significa físicamente que $\rho_1^+(z)$ representa un movimiento del que los movimientos colectivos lentos de las variables gruesas se han excluido, a través del proyector $(1 - \mathcal{P})$. En este sentido puede pensarse en $\rho_1^+(z)$ como representante de una fuerza aleatoria que actúa sobre A_j y que varía a escalas de tiempo microscópicas. Resulta interesante notar que $\rho_1^+(z)$ tiene la misma forma del término fluctuante $\rho(t)$ que aparece en la ecuación de Langevin generalizada y que está expresado en la ecuación (3.16).

Por otro lado, puesto que la ecuación (3.28) no es lineal en A , deberán conocerse todas las funciones de correlación que involucran más de dos términos ρ , esto es, $\langle \rho_{j_1}(t_1) \rho_{j_2}(t_2) \dots \rho_{j_n}(t_n), \{A\} \rangle$. Esto debe ser así para tener una información estadística completa del conjunto de variables dinámicas dada una condición inicial. Se postula, entonces, que $\rho_{j_i}(t)$ obedece a un proceso Gaussiano:

$$\langle \rho_{j_1}(t_1) \rho_{j_2}(t_2) \dots \rho_{j_n}(t_n), \{A\} \rangle = \sum \prod_{u=1}^n \langle \rho_{j_u}(t_u) \rho_{j_{u'}}(t_{u'}), \{A\} \rangle, \quad (3.33)$$

$\{u'\}$ se obtiene de $\{u\}$ permutando $j_{u_1} j_{u_2} \dots$ y sumando sobre todas las permutaciones.

Con la interpretación adscrita a $\rho_{j_i}(t)$, la ecuación (3.30) tiene la forma del teorema fluctuación-disipación. Además, puesto que $\rho_{j_i}(t)$ tiene un tiempo de correlación muy pequeño, $K_{j_i}^0$ decae muy rápidamente. Esto permite introducir la hipótesis Markoffiana en tal forma que resulta

$$K_{j_i}^0(t, \{A\}) = 2 K_B L_{j_i}^0(\{A\}) \delta(t), \quad (3.34)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y L_i^0 queda definido como sigue:

$$L_i^0(\{A\}) = \frac{1}{k_B} \int_0^{\infty} \langle f_i(t) f_i^*(0), \{A\} \rangle dt. \quad (3.35)$$

La introducción de la hipótesis Markoffiana significa que (3.39) depende de las variables A al tiempo común t .

El paso siguiente consiste en una simplificación de (3.39), la simplificación que se pretende es la siguiente: transformar (3.28) en una ecuación que sea semejante a la ecuación de Langevin generalizada, en tal forma que se tenga un término lineal en A no Markoffiano más un término aleatorio que dependa sólo de las variables rápidas, el cual juega el papel de fuerza fluctuante.

Sin embargo surge un problema básico en la teoría. Kawasaki (12) efectúa una identificación entre los conjuntos $\{A\}$ y $\{a\}$. Esto es, considera el conjunto $\{A\}$ como el conjunto de variables aleatorias $\{a\}$. Pero esto es un punto controversial ya que la identificación no es trivial, debido a que los dos conjuntos son físicamente ajenos entre sí.

Pero observar que al sustituir la ecuación (3.34) en la ecuación (3.34) en la expresión (3.25) se obtiene

$$\frac{dA(t)}{dt} = v(\{A(t)\}) + k_B \sum_j \frac{\partial}{\partial A_j^*} L_j^0(\{A\}) + k_B \sum_j \tilde{P}_e^i(\{A\})$$

$$\left(\frac{\partial P_e(\{A(t)\})}{\partial A_j^*} \right) L_j^0(\{A\}) + f(t). \quad (3.36)$$

Definiendo la entropía del sistema siguiente:

$$S(\{A(t)\}) = k_B L_n P_e(\{A(t)\}). \quad (3.37)$$

La fuerza termodinámica sobre A_3 se define en términos de la entropía:

$$F_x(\{A\}) = - \frac{\partial S(\{A\})}{\partial A_x}$$

En esa forma (3.36) puede reducirse a la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \frac{dA_3}{dt} = v_3(\{A(t)\}) - \sum_l \dot{L}_{3l}(\{A(t)\}) F_l(\{A(t)\}) \\ + k_B \sum_l \frac{\partial}{\partial A_l} \dot{L}_{3l}(\{A\}) + F_3(t). \end{aligned} \quad (3.38)$$

Entonces, la identificación de A_3 con a_3 radica en la consideración de que el conjunto $\{a\}$ satisface la ecuación -- (3.38). Pero eso significa tener una ecuación de movimiento en el espacio- a .

Sin embargo el espacio- a debe ser tal que cualquier ecuación de movimiento debe ser escrita en términos de operadores y demás herramienta definida en el espacio- a no en el espacio fase (13).

Si se supone que $\{a\}$ se describen mediante un proceso estocástico Gaussiano y Markoffiano tal que obedezca una ecuación como 3.38 entonces el término fluctuante debe ser diferente al que aparece en (3.38), porque el proyector involucrado debe estar definido en el espacio- a no en el espacio fase.

Es posible mostrar que puede escribirse (3.38) para las variables $\{a\}$ pero el término fluctuante $F_3^a(t)$ en el espacio- a se relaciona con $F_3(t)$ en la siguiente forma:

$$F_3^a(t) = \int F_3(t) \delta(A(x,t) - a) da. \quad (3.38)$$

Por otro lado, la ecuación (3.38) no es todavía aplicable por desconocerse las formas explícitas de funciones del conjunto $\{A_j\}$. Por tanto es conveniente simplificarla. Para lo cual considerar la relación de completitud de las funciones ϕ :

$$\delta(A - A') = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\{A\}) \phi_n^*(\{A\}) \phi_n(\{A'\}). \quad (3.40)$$

La que al utilizarse en la expresión para U_j , ecuación (3.29), conduce a

$$U_j(\{A\}) = \frac{1}{W(\{A\})} \int dx \sum_n P_n(\{A\}) \phi_n^*(\{A\}) \phi_n(\{A'\}) A_j. \quad (3.41)$$

Luego, si el primer término del desarrollo es $\phi_0 = 1$ y el lineal tiene la forma siguiente

$$\phi_{1j} = \frac{1}{\sqrt{\chi_j}} A_j, \quad (3.42)$$

siendo

$$\chi_j = \langle |A_j|^2 \rangle, \quad (3.43)$$

entonces U_j se reescribe como sigue:

$$U_j(\{A\}) = \frac{1}{W(\{A\})} \int dx P_0(\{A\}) \frac{1}{\sqrt{\chi_j}} A_j^* \dot{A}_j(x) \phi_{0j}(\{A'\}) + \frac{1}{W(\{A\})} \sum_{n'} \int dx P_{n'}(\{A\}) \phi_{n'}^*(\{A\}) \phi_{n'}(\{A'\}). \quad (3.44)$$

Esta ecuación se separa en dos partes, primero definiendo la matriz $\omega_{j\ell}$ en la siguiente forma:

$$\omega_{j\ell} = \langle A_j, A_\ell \rangle = -i k_B T \frac{\langle A_j, A_\ell \rangle}{\chi_\ell}, \quad (3.45)$$

e indicando que $v_j'(\{A\})$ contiene todos los términos no lineales, $v_j(\{A\})$ se reescribe como sigue

$$v_j(\{A\}) = \sum_\ell i \omega_{j\ell} A_\ell + v_j'(\{A\}). \quad (3.46)$$

Además de ésta es necesario la simplificación del segundo y tercer término de (3.36). Estos términos pueden escribirse de la siguiente forma

$$P_\ell(\{A\})^{-1} \frac{\partial}{\partial A_\ell^*} L_{j\ell}^0(\{A\}) P_\ell(\{A\}) \quad (3.47)$$

$$= - \sum_\ell \frac{A_\ell}{\chi_\ell} L_{j\ell}^0 - \sum_\ell \sum_n \phi_n(\{A\}) \left(\frac{\partial \phi_n^*}{\partial A_\ell^*} \right) L_{j\ell}^0(\{A\}) P_\ell(\{A\}) \partial A_\ell^*$$

Esto es, se ha separado el término lineal.

Finalmente utilizando (3.44) y (2.46) en la ecuación cinética se obtiene:

$$\frac{dA_j}{dt} = \sum_\ell (i \omega_{j\ell} - \frac{k_B}{\chi_\ell} L_{j\ell}^0) A_\ell + f_j + U_j(\{A\}), \quad (3.48)$$

donde todos los términos no lineales se han agrupado en $U_j(\{A\})$:

$$U(\{a\}) \equiv v_j^i(\{A\}) - \sum_u \sum_l \Phi_u(\{A\}) \left(\frac{\partial \Phi_u^*}{\partial A_l^*} \right) L_{je}^0(\{A\}) P_e(\{A\}) \delta A^l. \quad (3.49)$$

Como hipótesis de la teoría se establece que el conjunto de variables gruesas $\{a\}$ satisface una ecuación como (3.48), es to es, se tiene que

$$\frac{da_j}{dt} = \sum_l (i\omega_{jl} - \frac{k_B}{\chi_l} L_{je}^0) a_l + f_j^a + U_j(\{a\}). \quad (3.50)$$

Para fines prácticos no interesa la diferencia que hay entre f_j^a y f_j , entonces por comodidad se usará en adelante el símbolo f_j para indicar el término fluctuante.

La ecuación (3.50) toma la forma de las ecuaciones macroscópicas linealizadas de movimiento de las variables a_j , cuando se desprecian los términos no lineales U_j y se promedia fuera del equilibrio. En ese caso L_{je}^0 toma el lugar del coeficiente de Onsager. La ecuación tiene la siguiente apariencia

$$\frac{d}{dt} \bar{a}_j(t) = \sum_l (i\omega_{jl} - \frac{k_B}{\chi_l} L_{je}^0) \bar{a}_l(t). \quad (3.50')$$

Ahora bien, L_{je}^0 no es el coeficiente que se observa directamente, debido a que los términos no lineales contenidos en $U(\{a\})$ deben contribuir en alguna medida a su valor. L_{je}^0 tiene la forma siguiente:

$$L_{je}^0 = \frac{1}{k_B} \int_0^\infty \langle f_j(t) f_e^*(0) \rangle dt, \quad (3.51)$$

f_j contiene sólo a las fluctuaciones aleatorias de rápidas. Entonces L_{je}^0 es sólo una parte del coeficiente de Onsager -- "Real", el que se denota por

Por tanto, se desprenden dos consecuencias importantes: primero, L_{je}^0 no se ve efectuado por las fluctuaciones críticas (fluctuaciones de onda larga). Segunda, las contribuciones adicionales al coeficiente de Onsager provienen de aquellos términos que dan lugar al acoplamiento entre modos (no lineales) ec. (3.49).

La primera consecuencia tiene una implicación importante, ya que sirve de base a una hipótesis fundamental de la teoría: L_{je}^0 es finito en el punto crítico si es finito en cualquier otra situación.

En adelante L_{je}^0 se denomina el coeficiente de Onsager desnudo.

Por otro lado, la ecuación cinética (3.50) contiene una serie infinita en las variables gruesas, por eso no es prácticamente utilizable. En vías de su simplificación, se considera que los efectos importantes del acoplamiento de modos están contenidos en los primeros términos de $U_j(\lambda a)$. Entonces (3.50) se simplifica considerablemente si se restringe al acoplamiento de dos modos solamente:

$$\frac{da_j}{dt} = \sum_k (i\omega_{jk} - \frac{k_B L_{je}}{\chi_k}) a_k + \frac{1}{2} \sum_{l,m} i \Omega_{j,lm} \phi_{2,l,m}(\lambda a) + f_j \quad (3.52)$$

$\phi_{2,l,m}$ es un elemento del conjunto ortonormal de la forma

$$\phi_{2,j,kl}(\lambda a) = (a_j a_l - \sum_m \langle A_j A_l A_m^+ \rangle \chi_m^{-1} a_m - \langle A_j A_l \rangle) \times (\chi_j \chi_l)^{\frac{1}{2}} \quad (3.53)$$

El término $\Omega_{j,lm}$ tiene la expresión siguiente (12):

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

$$\Omega_{j,lm} = -k_B T \langle \{A_j, [A_l^*, A_m^*]\} \rangle (\chi_l \chi_m)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.54)$$

definiendo

$$[A_j, A_l^*] = A_j A_l - \sum_u \langle A_j A_l A_u^* \rangle \chi_u^{-1} A_u \quad (3.55)$$

Ahora, se elige el conjunto $\{A_j\}$ como las componentes de Fourier de las variables densidad de un sistema, $A_\alpha(\vec{r})$ en tal forma que se tiene

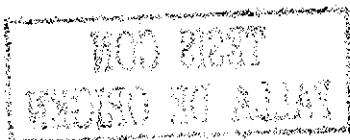
$$A_j = A_{\alpha\vec{k}} = \int \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r}) A_\alpha(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.56)$$

es decir, $j = (\alpha, \vec{k})$ especifica el tipo de variables y el vector de onda \vec{k} .

Considerando que α_j es la variable gruesa asociada a A_j , dada en (3.56) se tiene que en el límite hidrodinámico el segundo término de (3.53) es despreciable debido a que $\alpha_j \approx O(\chi_j^{\frac{1}{2}})$. Por tanto, finalmente la ecuación cinética adquiere la forma simplificada siguiente:

$$\frac{d}{dt} = \sum_l (i\omega_{jl} - \frac{k_B T}{\chi_l} L_{jl}^e) a_l + \frac{i}{2} \sum_{l,m} \Omega_{j,lm} (\chi_l \chi_m)^{-\frac{1}{2}} (a_l a_m - \langle a_l a_m \rangle) + f_j \quad (3.57)$$

En las referencias (12) y (14) se muestra que, sobre argumento macroscópico, puede obtenerse una ecuación enteramente similar a (3.57) excepto por el término fluctuante. En otras palabras, una ecuación que involucra acoplamiento no lineales de modos es obtenible de la hidrodinámica macroscópica.



La ecuación (3.57) es la meta de esta sección. En la próxima, se utiliza para obtener las contribuciones adicionales a los coeficientes de transporte, provenientes del acoplamiento de modos.

D. LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE RENORMALIZADOS

Puesto que la ecuación cinética (3.57) involucra términos no-lineales y puesto que sirve de base para la deducción de cantidades físicas de interés, como lo son los coeficientes de transporte, es de esperarse entonces que éstos resulten afectados por dichos términos no-lineales. A los coeficientes obtenidos a partir de (3.57) se les denominará coeficientes de transporte renormalizados.

Un punto de partida lo constituyen las funciones de correlación de dos variables gruesas. Se llama propagador de las variables a_j, a_l a la siguiente cantidad:

$$G_{jl}(t) = \langle a_j(t) a_l^*(0) \rangle / \chi_l, \quad (3.58)$$

donde χ_l está definido como $\chi_l = \langle |a_l|^2 \rangle$. (3.59)

El objetivo inmediato es derivar una expresión para el propagador G_{jl} utilizando la ecuación cinética (3.57).

El procedimiento es el siguiente: se multiplica (3.57) por $a_n^*(0)$ y se olvidan momentáneamente los términos no-lineales U_j . Se obtiene una expresión para el propagador desnudo G_{jlm}^0 :

$$\frac{d}{dt} G_{jlm}^0(t) = \sum_l (i\omega_{jl} - \frac{\kappa_B}{\chi_l} L_{jl}^0) G_{jlm}^0. \quad (3.60)$$

Esta es idéntica a la ecuación macroscópica para (3.50').

El paso siguiente es escribir una ecuación integral para a_j^0 utilizando al propagador $G_{j,m}^0$ como función de Green; don de a_j^0 es una variable que satisface una ecuación como (3.57) pero sin términos no lineales. Esto es,

$$\frac{d}{dt} a_j^0(t) = \sum_l (i\omega_{jl} - \frac{\kappa_l}{\lambda_l} L_{le}^0) a_l^0 + f_j(t). \quad (3.61)$$

Entonces se tiene

$$a_j^0(t) \equiv \sum_l G_{jl}^0(t) a_l^0(0) + \int_0^t ds \sum_l G_{jl}^0(t-s) f_l(s). \quad (3.62)$$

Ahora bien, da_j^0/dt y da_j/dt difieren por los términos no lineales involucrados en la segunda, entonces se considera el segundo término de (3.57) como un término inhomogéneo de la ecuación diferencial y por tanto la solución formal tiene la apariencia siguiente:

$$a_j(t) = a_j^0(t) - \frac{i}{2} \sum_{l,m} \int_0^t G_{jl}^0(t-s) \Omega_{j,lm} (\lambda_l \lambda_m)^{-\frac{1}{2}} (a_l a_m - \langle a_l a_m \rangle), \quad (3.63)$$

multiplicando por $a_l^*(0)$ se obtiene finalmente una expresión para el propagador $G_{jl}(t)$:

$$G_{jl}(t) = G_{jl}^0(t) - \frac{1}{2} \sum_{nm} ds \Omega_{j,nm} (\lambda_n \lambda_m)^{-\frac{1}{2}} G_{jl}^0(t-s) \times \langle a_n(s) a_m(s) a_l^*(0) \rangle, \quad (3.64)$$

aquí se hizo cero el término $\langle a_n a_m \rangle \langle a_l^*(0) \rangle$.

Deben hacerse las siguientes consideraciones. Dado que el segundo término de (3.62) involucra a $\{j_i(t)\}$ se requiere una información estadística completa de este término fluctuante, pero puesto que es una cantidad microscópica en naturaleza, no es simplemente obtenible esta información. Entonces se supondrá que tanto a_j como $f_j(t)$ obedece una distribución Gaussiana a cualquier tiempo t . Esta suposición debe ser restringida y en la referencia (12) se hace una discusión amplia sobre ella.

Consideramos por comodidad que las matrices ω_{je} y L_{je} son diagonales; esto es, $\omega_{je} = \omega_j \delta_{je}$ y $L_{je} = L_j \delta_{je}$.

Por comodidad de notación, también, se define la siguiente cantidad:

$$V_{j, nm}^{\mu} = \Omega_{j, nm} (\chi_n \chi_m)^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.65)$$

Entonces al obtener la derivada respecto al tiempo del propagador G_{je} se tiene que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} G_{je}(t) &= (i\omega_j - \frac{k_B}{\chi_l} L_j^0) G_{je}(t) \\ &+ \frac{i}{2} \sum_{n, m} V_{j, nm}^{\mu} \langle a_m(t) a_n(t) a_i^{\dagger}(0) \rangle. \end{aligned} \quad (3.66)$$

Posteriormente, se usa (3.63) para efectuar una interacción en el segundo término de (3.66).

Como ejemplo considerar a primer orden, la interacción, el promedio que aparece en (3.66) se escribe como sigue:

$$\begin{aligned} \langle a_m(t) a_n(t) a_i^{\dagger}(0) \rangle &= \langle [a_m^{\circ}(t) - \frac{i}{2} \sum_{rs} \int_0^t dt' e^{i(\omega_m - \frac{k_B}{\chi_l} L_m^0)(t-t')} \\ &\times V_{m, rs}^{\mu} (a_r^{\circ}(t') a_s^{\circ}(t') - \langle a_r a_s \rangle)] [a_n^{\circ}(t) - \frac{i}{2} \sum_{\nu, \gamma} \int_0^t dt' \\ &e^{i(\omega_n - \frac{k_B}{\chi_l} L_n^0)(t-t')} V_{n, \nu\gamma}^{\mu} (a_{\nu}^{\circ}(t') a_{\gamma}^{\circ}(t') - \langle a_{\nu} a_{\gamma} \rangle)] a_i^{\dagger}(0) \rangle. \end{aligned} \quad (3.67)$$

Para las expresiones de $\alpha_j^{\circ}(t)$ se utiliza la expresión (3.62). Después de sustituir se reduce la expresión resultante considerando que los promedios de productos que involucran términos impares de $\alpha_j^{\circ}(0)$ son igual a cero y teniendo en cuenta además que (14):

$$\langle a_m^{\circ}(t) a_r^{\circ}(t) a_s^{\circ}(t) a_i^{\circ}(0) \rangle \quad (3.68)$$

$$= \langle a_m a_i^{\dagger} \rangle \langle a_r a_s^{\dagger} \rangle = \delta_{me} G_m \chi_e^{-1} \delta_{rs} G_r \chi_r^{-1}.$$

Entonces el término de orden más bajo que no se anula en el desarrollo es

$$-\frac{1}{2} \sum_{rs} \int_0^t dt' G_u^{\circ}(t-t') \chi_{u,rs}^{\dagger} [\delta_{ue} \delta_{rs} \chi_e \chi_r G_m^{\circ}(t) G_r^{\circ}(t') - \delta_{ue} \chi_e G_m^{\circ}(t)] - \frac{e}{2} \sum_{uv} \int_0^t dt' G_u^{\circ}(t-t') \chi_{u,uv}^{\dagger}$$

$$[\delta_{ue} \delta_{uv} \chi_e \chi_r G_u^{\circ}(t) G_r^{\circ}(t') - \delta_{ue} \chi_e G_u^{\circ}(t)]. \quad (3.69)$$

Después reordenar y sustituir esta expresión en (3.66) se encuentra finalmente que

$$\frac{d}{dt} G_{jk}(t) = (i\omega_j - \frac{\kappa_{jk}}{\chi_i} L_j) G_{jk}(t) - \frac{1}{2} \sum_k \int_0^t \mathcal{L}_{jk}(t) G_{jk}(t-t') dt', \quad (3.70)$$

donde la cantidad \mathcal{L}_{jk} queda definida en la siguiente forma:

$$\mathcal{L}_{jk}(t) = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \chi_{j,nn}^{\dagger} \chi_{m,mm}^{\dagger} \chi_n \chi_m G_n(t) G_m(t). \quad (3.71)$$

Esta última expresión es la más relevante dados nuestros propósitos y para mostrarlo debe observarse lo siguiente: puesto que \mathcal{L} decae muy rápidamente en comparación con se hace una aproximación Maekoffiana,

$$\int_0^t \mathcal{L}_{jk}(t') G_{kl}(t-t') dt' \rightarrow \int_0^{\infty} \mathcal{L}_{jk}(t') G_{kl}(t) dt'$$

Con esto la ecuación (3.70) toma la forma:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} G_{je}(t) &= (i\omega_j - \frac{\kappa_B}{\chi_k} L_{jj}^0) G_{je}(t) \\ &- \sum_k \int_0^{\infty} \mathcal{L}_{jk}(t') dt' G_{kl}(t), \end{aligned} \quad (3.72)$$

definiendo

$$L_{je} \equiv L_{je}^0 \delta_{je} + \Delta L_{je}, \quad (3.73)$$

$$\Delta L_{je} \equiv \int_0^{\infty} \mathcal{L}_{je}(t') dt'. \quad (3.74)$$

Con esto (3.72) tiene finalmente la apariencia,

$$\frac{d}{dt} G_{je}(t) = i\omega_j G_{je}(t) - \frac{\kappa_B}{2} \sum_k \frac{L_{jk}}{\chi_k} G_{kl}(t), \quad (3.75)$$

vemos entonces que el término $\mathcal{L}_{je}(t)$ es una contribución a los coeficientes de Onsager, que proviene de las interacciones no lineales entre los modos del sistema.

Para un sistema particular se parte de la expresión (3.71), este término conduce a la renormalización de los coeficientes de Onsager.

APENDICE 3.A

Derivación de la ecuación (3.28)

Considerar la identidad siguiente, válida para dos operadores cualquiera L y L_0 .

$$\frac{d}{dt} e^{itL} = e^{itL} iL_0 + \int_0^t ds e^{i(t-s)L} iL_0 e^{is(L-L_0)} \quad (A.1)$$

$$+ e^{it(L-L_0)} + \exp[it(L-L_0)] i(L-L_0),$$

L representará al operador de Liouville y L_0 su parte "proyectada" definida por la siguiente expresión

$$L_0 \bar{X}(x) \equiv P L \bar{X}(x), \quad (A.2)$$

donde \bar{X} es una función de fase cualquiera.

Tomando en cuenta que $A(t)$ es una matriz columna cuyo j -ésima componentes $A_j(t)$, se tiene que $A(t) = e^{itL} A(0)$.

Entonces aplicando el operador (A.1) a $A(0)$ se encuentra lo siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= e^{itL} i P L A(0) + \int_0^t ds e^{i(t-s)L} i P L e^{is(L-P)L} i(1-P) L A \\ &+ e^{it(1-P)L} i(1-P) L A(0). \end{aligned} \quad (A.3)$$

Definiendo la fuerza "fluctuante" sobre $A(t)$ en la siguiente forma:

$$f(t) = e^{i t(1-p)} i(1-p) L A(0), \quad (\text{A.4})$$

entonces (A.3) adquiere la forma

$$\frac{dA(t)}{dt} = e^{i t L} i p L A(0) + \int_0^t ds e^{i(t-s)L} i p L f(s) + f(t). \quad (\text{A.5})$$

La reducción de (A.5) se hace en base al conjunto ortonormal de funciones $\phi_n(\{A\})$. Recordando que $\langle \bar{X}, \{A\} \rangle = \mathcal{P} X$ se encuentra que el primer término del lado derecho de (A.5) se reexpresa como sigue

$$e^{i t L} i p L A(0) = \mathcal{P} \dot{A}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \dot{A}, \phi_n^* \rangle \phi_n(\{A\}). \quad (\text{A.6})$$

A continuación se utiliza la relación de completitud, reescrita como

$$\delta(A - A') = \sum_{n=0}^{\infty} \rho_n(\{A\}) \phi_n(\{A\}) \phi_n^*(\{A'\}),$$

entonces (A.6) viene a ser

$$\sum_{n=0}^{\infty} \langle \dot{A}, \phi_n^* \rangle \phi_n(\{A\}) = \langle \dot{A}, \delta(A - A(t)) \rangle \bar{\rho}_e^{-1} \quad (\text{A.7})$$

$$\equiv \mathcal{V}(\{A\});$$

debe notarse que también se satisface

$$\mathcal{U}(\{A\}) = \langle \dot{A}, \{A\} \rangle. \quad (\text{A.8})$$

Por otro lado, es conveniente reducir el integrando que aparece en (A.5), se tiene

$$\begin{aligned} e^{i(t-s)L} \{P L f\} &= e^{i(t-s)L} \sum_{n=0}^{\infty} \langle iL f(s), \phi_n^* \rangle \phi_n(\{A\}) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \langle iL f(s), \phi_n^* \rangle \phi_n(\{A(t-s)\}), \quad (\text{A.9}) \end{aligned}$$

donde se ha usado que el operador exponencial actuó sobre $\phi_n(\{A\})$.

Extrayendo el promedio que aparece en (A.9)

$$\begin{aligned} \langle iL f(s), \phi_n^*(\{A\}) \rangle &= -\langle f(s) (1-P^+) iL \phi_n^*(\{A\}) \rangle \\ &= -\langle f(s), [(1-P) iL \phi_n(\{A\})]^* \rangle, \quad (\text{A.10}) \end{aligned}$$

aquí se ha utilizado lo siguiente:

$$P^+ X = (P X^*)^+,$$

también $\langle iL X, Y \rangle = -\langle X, iL Y \rangle$.

Además puesto que se cumple que

$$iL\phi_u(\{A\}) = \sum_j \frac{\partial}{\partial A_j} \phi_u(\{A\}) \dot{A}_j,$$

entonces

$$(1-P) iL\phi_u(\{A\}) = \sum_j f_j(0) \frac{\partial}{\partial A_j} \phi_u(\{A\}). \quad (\text{A.11})$$

Por tanto con (A.10) y (A.11), la ecuación (A.9) se puede reexpresar como sigue:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \langle f(s), [(1-P) iL\phi_u(\{A\})]^n \rangle \phi_u(\{A(t-s)\}) \\ = \sum_j \langle f(s) f_j^*(0) \frac{\partial}{\partial A_j} \delta(A-A(t)) \mathcal{P}_e^{-1}(\{A(t)\}) \rangle \end{aligned}$$

se usó la relación completez

$$\begin{aligned} = - \sum_j \mathcal{P}_e^{-1}(\{A(t-s)\}) \frac{\partial}{\partial A^*(t-s)} \langle f(s) f_j^*(0) \delta(A-A(t)) \rangle \\ = - \mathcal{P}_e^{-1}(\{A(t-s)\}) \sum_j \frac{\partial}{\partial A^*(t-s)} \langle f(s) f_j^*(0), \{A\} \rangle \mathcal{P}_e(\{A(t-s)\}). \end{aligned}$$

(A.13)

Finalmente sustituyendo las expresiones (A.8) y (A.13) en (A.5) se llega al resultado esperado

$$\frac{dA}{dt} = v(\{A\}) + \sum_j \int ds \rho_e(\{A(t-s)\}) \frac{\partial}{\partial A_j^*(t-s)} K_j^0(s; \{A(t-s)\}) \rho_e + f(t), \quad (\text{A.14})$$

$K_j^0(s, \{A\})$ es una matriz cuyo elemento i -ésimo es

$$K_{ij}^0 = \langle f_i(s) f_j^*(0); \{A(t)\} \rangle. \quad (\text{A.15})$$

REFERENCIAS

- 1.- Zwanzing R. Referencia 2.8
- 2.- Zwanzing R. Referencia 2.10
- 3.- Mori H. Prog. Theor. Phys. 33 (1965) 423
- 4.- Fixman M. J. Chem Phys. 36 (1962)
- 5.- Kawasaki K. Phys. Rev. 150 (1966) 291
- 6.- Kawasaki K. Ann Phys. 61 (1970), 1
- 7.- Kawasaki K. Prog. Theo. Phys. 39 (1968) 285
- 8.- Kawasaki K. Prog. Theo. Phys. 40 (1968) 285
- 9.- Kawasaki K. Prog. Theo. Phys. 40 (1968) 706
- 10.- Kawasaki K. Phy. Lett. 26A (1968) 543
- 11.- Kawasaki K. en Referencia 1.3
- 12.- Kawasaki K. en "Phase transitions and Critical Phenomena"
Vol. 5A.
- 13.- García-Colín L. S. Stat. Phys. 20 (1979) 19
- 14.- L. García-Colín. En "Problemas en Física Estadística en Sis
temas Fuera de Equilibrio" ESFM, IPN 1978.
- 15.- García-Colín L. Kinam 1 (1a 7a) 107
- 16.- Kubo R. Rep. Prog. Phys. 29 (1966) 255.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

NOU BRET
KROU BI ALIAT

CAPITULO CUARTO
 TRATAMIENTO DE LA VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS BINARIAS
 CON LA TEORIA DE ACOPLAMIENTO DE MODOS.

A. INTRODUCCION

La expresión (3.66) del capítulo precedente contiene la información pertinente para conocer la evolución temporal de las funciones de correlación de las variables gruesas. Sin embargo es difícil manipularla para obtener cantidades físicas de interés, puesto que involucra la evaluación de promedios de productos de tres variables, además de las contribuciones no lineales provenientes de los coeficientes de acoplamiento. Usualmente el problema que representa el tratamiento de (3.66) se aborda con un método perturbativo, el cual utiliza técnicas de diagramas. En la literatura (Ref. 13,3) se encuentra ilustrado y aplicado este método en algunos sistemas como son el fluido simple, el ferromagneto de Heisenberg, la mezcla binaria, etc.

El presente trabajo tiene como uno de los objetivos principales mostrar la accesibilidad de un tratamiento del problema - que hace innecesario el uso de las técnicas de diagramas. Esto es un método algebraico útil, sin complicaciones en su lenguaje, que nos permite manejar la ecuación (3.66). Debe indicarse que en realidad este método nos ha conducido ya a la ecuación (3.75) como uno de sus resultados. Es decir, su aplicación ha comenzado desde el final del capítulo tercero; ahora pretendemos continuar aplicándolo. Sin embargo, esencialmente el camino es el -- mismo que el seguido en la literatura.

El resultado es muy importante puesto que a partir de él es posible obtener la corrección a los coeficientes de transporte debida al acoplamiento no lineal entre modos. Entonces como paso inmediato se presenta la aplicación de los resultados de la teoría a un problema específico.

Independientemente del ejemplo que se seleccione como ilustración, la evaluación de la expresión (3.71) involucra los dos problemas siguientes:

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

- 1.- La evaluación de los coeficientes de acoplamiento
- 2.- La evaluación de las funciones de correlación

Cada uno de estos problemas representa una tarea algebraica laboriosa, en tal forma que ni el método basado en técnicas de diagramas ni el método algebraico que pretendemos mostrar aquí conducen a recetas fácilmente aplicables.

B. LA MEZCLA BINARIA

El ejemplo que se ha seleccionado para mostrar la aplicabilidad de los resultados de la teoría de acoplamiento de modos es la mezcla de dos fluidos.

Se ha elegido a la mezcla binaria, principalmente porque posee un coeficiente de transporte que muestra un comportamiento anómalo pronunciado en el punto crítico. (Ver figura 9). Además existe una información considerablemente amplia sobre el tema.

Por otro lado, las mezclas binarias presentan las siguientes características: para temperaturas mayores a la temperatura crítica T_c , las concentraciones de ambas componentes están unívocamente determinadas. Sin embargo, cuando $T < T_c$ se tiene una separación física del fluido en dos regiones en las que las concentraciones de los componentes poseen valores diferentes. Lo anterior nos indica que la concentración de cualquiera de los componentes posee las características asociadas con el parámetro de orden. Por tanto, se elige la concentración como parámetro de orden y es entonces una variable gruesa (3).

El conjunto de variables gruesas se completa con la entropía local y la velocidad local. Así el conjunto de las tres variables gruesas mencionadas es el apropiado para la descripción de movimientos difusivos en el sistema (3).

Ahora bien, estrictamente tomaremos como variable gruesa a la q -ésima componente de la densidad microscópica correspondiente $X(\vec{r}, t)$ esto es,

$$X_q = \int X(\vec{r}, t) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (4.1)$$

Entonces la concentración, la entropía y la velocidad transversal se definen en las siguientes expresiones:

$$c_{\bar{q}} = \frac{1}{\rho} [(1-c) M_{1\bar{q}} - c M_{2\bar{q}}], \quad (4.2)$$

$$S_{\bar{q}} = \frac{1}{T} [E_{\bar{q}} - h_1 M_{1\bar{q}} - h_2 M_{2\bar{q}}], \quad (4.3)$$

$$V_{\bar{q}}^{T\alpha} = \frac{1}{\rho} \sum_j (\bar{p}_j - \frac{\bar{q}}{f} (\bar{q} \cdot \bar{p}_j)) \bar{e}^{i\bar{q} \cdot \bar{x}_j} \quad (4.4)$$

En las definiciones (4.2)-(4.4) se tiene que M_1 y M_2 son las masas de los componentes; $c = M_1/M_2$ la fracción de masa del primer componente; $M = M_1 + M_2$. $\rho = M/V$ es la densidad de la mezcla y h_1 y h_2 son las entalpías molares. E es el valor promedio de la energía en el equilibrio, en tal forma que

$$E_{\bar{q}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} e^{-i\bar{q} \cdot \bar{x}_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi_{ij} e^{-i\bar{q} \cdot \bar{x}_i} - \delta_{\bar{q},0} E, \quad (4.5)$$

donde m es la masa de molécula y, las sumas se realizan sobre el número de moléculas; ϕ_{ij} es el potencial intermolecular similarmente, N es el valor promedio del número de partículas en el equilibrio,

$$N_{\bar{q}} = \sum_i e^{-i\bar{q} \cdot \bar{x}_i} - \delta_{\bar{q},0} N. \quad (4.6)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En esta forma queda definido el sistema que se estudiará - en las secciones siguientes.

C. EL TÉRMINO $\delta_{ij}(t)$.

El paso siguiente en el desarrollo de nuestro problema consiste en evaluar explícitamente el término $\delta_{ij}(t)$, dado en la ecuación (3.71), para el sistema definido en la sección anterior.

Conforme a lo arriba indicado, la evaluación de $\delta_{ij}(t)$ involucra los cálculos de los coeficientes de acoplamiento de modos y de los propagadores. Estos cálculos se muestran en detalle en los apéndices A y B. A continuación se reproducen los resultados obtenidos.

En primer lugar mostramos las expresiones de los coeficientes de acoplamiento y posteriormente se analizan sus comportamientos en la región crítica.

Ahora bien, puesto que la cantidad que interesa es la parte anómala de la viscosidad entonces en $\delta_{ij}(t)$ debemos considerar que $i=j \rightarrow v_{\bar{q}}^{T\alpha}$

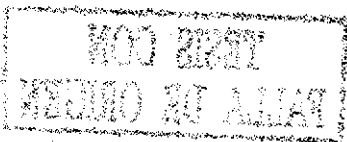
Por otro lado, al considerar la transformada de Fourier de la densidad a_j , los términos cuadráticos generan contribuciones que van como

$$\sum_{\bar{k}} a'_{\bar{k}} a''_{\bar{q}-\bar{k}}.$$

En tal forma que los coeficientes de acoplamiento tienen una dependencia en los vectores de onda como se indica a continuación (referencia 4):

$$v_{\alpha}, a'_{\alpha} \rightarrow v^{\alpha}(a_{\bar{q}}, a'_{\bar{k}}, a''_{\bar{q}-\bar{k}}).$$

Entonces, debido a las dos últimas consideraciones y a la forma de δ_{ij} , (3.71), observamos que solamente es necesario calcular los siguientes coeficientes de acoplamiento:



$$\begin{aligned} & \sqrt{(U_{\bar{q}}^{T\alpha}, S_{\bar{R}}, S_{\bar{q}-R})}, \sqrt{(U_{\bar{q}}^{T\alpha}, U_{\bar{R}}^{T\beta}, U_{\bar{q}-R}^{T\gamma})}, \sqrt{(U_{\bar{q}}^{T\alpha}, S_{\bar{R}}, C_{\bar{q}-R})}, \\ & \sqrt{(U_{\bar{q}}^{T\alpha}, C_{\bar{R}}, C_{\bar{q}-R})}, \sqrt{(U_{\bar{q}}^{T\alpha}, U_{\bar{R}}^{T\beta}, S_{\bar{q}-R})}, \sqrt{(U_{\bar{q}}^{T\alpha}, U_{\bar{R}}^{T\beta}, C_{\bar{q}-R})}. \end{aligned}$$

En el apéndice 4.A se muestra que los dos últimos coeficientes son nulos y los cuatro primeros tienen las expresiones siguientes:

$$\begin{aligned} & \sqrt{(U_{\bar{q}}^{T\alpha}, S_{\bar{R}}, S_{\bar{q}-R})} = -\frac{1}{\rho^2 V} \left[(k_{\alpha} - \frac{q_{\alpha}}{q^2} \bar{q} \cdot R) T \left(\frac{1}{c_p(k)} + \frac{1}{c_p(\bar{q}-R)} \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{V k_B \rho c_p(k) c_p(\bar{q}-R)} \sum_{\beta, \gamma} (\delta_{\alpha\gamma} - \frac{q_{\alpha} q_{\gamma}}{q^2}) \right. \\ & \left. \cdot q_{\beta} \left[\langle P_{\bar{q}-R}^{\beta\gamma} S_{R\bar{q}} \rangle + \langle P_{\bar{R}}^{\beta\gamma} S_{-R} \rangle \right] \right], \quad (4.7) \end{aligned}$$

$$\sqrt{(U_{\bar{q}}^{T\alpha}, U_{\bar{R}}^{T\beta}, U_{\bar{q}-R}^{T\gamma})} = \frac{-1}{V} \left(q_{\beta} \delta_{\alpha\gamma} + q_{\gamma} \delta_{\alpha\beta} - \frac{2q_{\alpha} q_{\beta} q_{\gamma}}{q^2} \right), \quad (4.8)$$

$$\sqrt{(U_{\bar{q}}^{T\alpha}, S_{\bar{R}}, C_{\bar{q}-R})} = \frac{1}{\rho^2 c_p(k) \chi_c(\bar{q}-R) V^2}$$

$$\sum_{\beta, \gamma} (\delta_{\alpha\gamma} - \frac{q_{\alpha} q_{\gamma}}{q^2}) q_{\beta} \langle P_{\bar{q}-R}^{\beta\gamma} C_{R-\bar{q}} \rangle, \quad (4.9)$$

$$V(U_{\vec{q}}^{\alpha}, C_{\vec{q}}) = \frac{k_B T}{\rho V} \left(k_x - \frac{q_x}{q^2} \vec{q} \cdot \vec{k} \right) \left(\frac{1}{\chi_c(k)} - \frac{1}{\chi_c(\vec{q}-\vec{k})} \right). \quad (4.10)$$

En las expresiones (4.7)-(4.10), V , ρ , T son el volumen, la densidad y la temperatura de la mezcla; $C_q(\vec{q})$ es el calor específico de la mezcla dependiente del vector de onda \vec{q} . χ_c se define por

$$\chi_c(\vec{q}) \equiv \langle |C_{\vec{q}}|^2 \rangle / V. \quad (4.11)$$

Finalmente, $P_{\vec{k}}^{\alpha\beta}$ es el tensor de presión (expresión microscópica) dado en la ecuación (A.5) del apéndice A.

Procedemos ahora al análisis de cada uno de los coeficientes (4.7)-(4.10). Las expresiones (4.7) y (4.9) involucran dos promedios que deben evaluarse para hacer más explícitos a los coeficientes de acoplamiento. En base a las referencias (5) y (6) se puede mostrar que

$$\langle P_{\vec{k}}^{\alpha\beta} S_{-\vec{k}} \rangle = k_B \left[E_0 + P(k) - \frac{k_x}{k_\beta} (h_1 M_0^1 + h_2 M_0^2) \right], \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} \langle P_{\vec{k}}^{\alpha\beta} C_{-\vec{k}} \rangle &= \frac{k_B T}{\rho} \frac{k_\alpha}{k_\beta} [(1-C) M_0^1 - C M_0^2] \\ &= k_B T \frac{k_\alpha}{k_\beta} \langle C_{R=0} \rangle. \end{aligned} \quad (4.13)$$

En (4.12) y (4.13) se tiene que \bar{E}_0 es el valor de la energía en $\bar{k}=0$; $P(\bar{k})$ es la presión dependiente del vector de onda \bar{k} , $M_0 = m, N_0$ es la masa del componente uno, análogamente M_0^2 en $\bar{k}=0$.

Basándonos en las expresiones (4.2) y (4.6) se encuentra fácilmente que el valor promedio de la concentración cuando $q \neq 0$ es nulo, esto es $\langle C_0 \rangle = 0$; por tanto de la expresión (4.13) vemos que $\langle R_{\bar{k}}^{\alpha\beta} C_{-\bar{k}} \rangle = 0$. Se sigue inmediatamente que el coeficiente de acoplamiento $\sqrt{V}(U_{\bar{q}}^{\alpha}, S_{\bar{q}}, S_{\bar{q}-\bar{R}})$, (4.9) es cero. Este coeficiente no está involucrado en la expresión final de $\delta_{ij}(t)$.

Analicemos al coeficiente (4.7). Este representa al acoplamiento de los modos correspondientes a la velocidad y la entropía, sin embargo experimentalmente (ver referencia 1.3) no se observa comportamiento anómalo en el coeficiente de transporte mixto correspondiente a la difusión térmica. Esto constituye un criterio para pensar que $\sqrt{V}(U_{\bar{q}}^{\alpha}, S_{\bar{q}}, S_{\bar{q}-\bar{R}})$ no tiene influencia en el comportamiento de $\delta_{ij}(t)$; esto es, que no existe un acoplamiento "intenso" entre los modos de la velocidad y la entropía. Por tanto (4.7) debe ser despreciable frente a los coeficientes que representan acoplamientos intensos entre diferentes modos. Predicción indicada por el buen comportamiento de (4.12).

Otro argumento que corrobora al criterio anterior se basa directamente en el comportamiento de ciertas cantidades físicas en el punto crítico. Explícitamente nos referimos a que el coeficiente (4.7) depende del calor específico $C_p(\bar{q})$, y esta cantidad tiene un comportamiento divergente en el punto crítico. La teoría de escalamiento extendida al caso dinámico (16) predice un comportamiento gobernado por la relación siguiente:

$$C_p \approx \xi^{\alpha/\nu} \quad (4.14)$$

donde ξ es la longitud de correlación del parámetro de orden (en el caso presente la concentración), y α y ν son exponentes críticos ya introducidos en el primer capítulo. Por tanto una observación de la expresión (4.7) nos indica que el coeficiente $\sqrt{V}(U_{\bar{q}}^{\alpha}, S_{\bar{q}}, S_{\bar{q}-\bar{R}})$ se anula en el punto ---



crítico. Puesto que nos interesa precisamente el comportamiento de $\delta_{ij}(t)$ cerca del punto crítico, entonces es suficiente el último argumento para pensar que el coeficiente de acoplamiento en cuestión no ejerce ninguna influencia sobre $\delta_{ij}(t)$.

Ahora procedemos a analizar el coeficiente (4.8). Este proviene del acoplamiento entre los modos correspondientes a los diferentes componentes de la velocidad. Nuestro interés aquí, como en el caso del coeficiente precedente, consiste en evaluar el peso de (4.8) en $\delta_{ij}(t)$. Para esto debemos considerar que en la región crítica la amplitud de las fluctuaciones de la velocidad local transversal, $\langle |v_q^{T\alpha}|^2 \rangle$ decae a cero mucho más rápidamente que la amplitud de las fluctuaciones de la concentración. Por tanto, el sumando que involucra a $\sqrt{v_q^{T\alpha}, v_q^{T\beta}, v_q^{T\gamma}}$ en la expresión de $\delta_{ij}(t)$ es prácticamente nulo. Es decir (4.8) no está involucrado en $\delta_{ij}(t)$.

Existe otro argumento para reafirmar el último criterio expresado. Debido a la forma del coeficiente (4.8), encontramos que en el límite $q \rightarrow 0$, (4.8) se hace cero. Ahora, puesto que interesa precisamente el comportamiento de δ_{ij} en dicho límite, vemos entonces que en efecto el coeficiente (4.8) no influye en la renormalización de la viscosidad de la mezcla.

En resumen, hemos argumentado que los coeficientes de acoplamiento (4.7) y (4.8) no están involucrados en la expresión final de $\delta_{ij}(t)$. Esta independencia proviene de que la intensidad de acoplamiento entre los diferentes modos de (4.7) y (4.8) es muy débil (13), aún cuando la región crítica posee la característica de que en ella el acoplamiento entre modos es más intenso que en otra región cualquiera (13).

El único coeficiente de acoplamiento de modos necesario para el cálculo de la renormalización de la viscosidad es el expresado en la ec. (4.10).

La siguiente etapa del desarrollo consiste en evaluar al propagador asociado con el coeficiente (4.10). Según la expresión (3.71) para $\delta_{ij}(t)$, el propagador que necesitamos evaluar es $G_{ca}(t)$, es decir, la función de correlación del -

parámetro de orden. Los cálculos involucrados en la evaluación de $G_{c\bar{q}}(t)$ se muestran detalladamente en el apéndice B de este capítulo.

Se encuentra así que el propagador $G_{c\bar{q}}(t)$ tiene la forma siguiente:

$$G_{c\bar{q}}(t) = \exp(-t \Gamma_{c\bar{q}}), \quad (4.15)$$

donde

$$\Gamma_{c\bar{q}} = \frac{k_B T}{(2\pi)^3} \int q^2 d\bar{k} \sin \theta \frac{\langle |c_{\bar{q}-\bar{k}}|^2 \rangle}{\langle |c_{\bar{q}}|^2 \rangle} \frac{1}{k^2 \eta_k}. \quad (4.16)$$

Con las expresiones (4.10), (4.15) y (4.16) podemos escribir la expresión buscada para $\rho_{ij}(t)$; el resultado es el siguiente:

$$\rho_{U_{\bar{q}}^{T_x} U_{\bar{q}}^{T_x}}(t) = \frac{1}{2} \frac{k_B T}{\rho} [k^2 - \frac{(\bar{q} \cdot \bar{k})^2}{q^2}] \chi_{\bar{k}} \chi_{\bar{q}-\bar{k}} \left(\frac{1}{\chi_{\bar{k}}} - \frac{1}{\chi_{\bar{q}-\bar{k}}} \right) \exp[-t(\Gamma_{c\bar{q}} + \Gamma_{c_{\bar{q}-\bar{k}}})], \quad (4.17)$$

donde se ha utilizado la definición siguiente:

$$\chi_{\bar{k}} = \frac{\langle |c_{\bar{k}}|^2 \rangle}{V}.$$

Ahora estamos en posibilidad de conocer la forma en que se modifica la viscosidad cuando el sistema se encuentra en la vecindad del punto crítico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

D. PREDICCIONES DE LA TEORIA DE ACOPLAMIENTO DE MODOS SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD.

Con objeto de describir el comportamiento de la parte anómala de la viscosidad debemos utilizar la ecuación (3.74) del capítulo anterior. Esta ecuación tiene la forma siguiente:

$$\Delta l = \int_0^{\infty} ds \, l_{ij}(s). \quad (3.74)$$

Para adaptarla al problema que se está atacando, simplemente debemos utilizar la expresión (4.17) que se ha deducido, esto es,

$$\Delta \eta_q(\bar{k}) = \int_0^{\infty} ds \, l_{00}(s). \quad (4.19)$$

Introduciendo (4.17) en (4.19) e integrando (sólo el propagador (4.15) depende explícitamente del tiempo) se obtiene que:

$$\begin{aligned} \Delta \eta_q(k) = & \frac{k_B T Y^3}{2\rho} \left[k^2 - \frac{(\bar{q} \cdot \bar{k})^2}{q^2} \right] \left(\frac{1}{\chi_{\bar{k}}} - \frac{1}{\chi_{\bar{q} \cdot \bar{k}}} \right)^2 \\ & \times \chi_{\bar{k}} \chi_{\bar{q} \cdot \bar{k}} \left(\frac{1}{\Gamma_{c\bar{q}} + \Gamma_{c\bar{q} \cdot \bar{k}}} \right). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Después de reexpresar el paréntesis rectangular y sumar sobre \bar{k} obtenemos finalmente que

$$\Delta \eta_q = \frac{k_B T}{2\rho q^2 (2\pi)^3} \int d^3k \, k^2 \sin^2 \Theta \chi_k \chi_{\bar{q} \cdot \bar{k}} \left(\frac{1}{\chi_k} - \frac{1}{\chi_{\bar{q} \cdot \bar{k}}} \right) \left(\frac{1}{\Gamma_{c\bar{q}} + \Gamma_{c\bar{q} \cdot \bar{k}}} \right), \quad (4.21)$$

donde Θ es el ángulo entre el vector \bar{q} y el vector \bar{k} y las demás cantidades son conocidas.

La ecuación (4.21) representa a la corrección que debe hacerse a la viscosidad para obtener una buena descripción de ésta en el punto crítico.

A continuación se muestra la forma en que se manejan los resultados (4.16) y (4.21) para obtener información confrontable con el experimento.

En primer lugar vamos a tratar de dar una explicación de la forma característica de la curva que muestra al comportamiento de la viscosidad como función de la concentración (figura 9). Esto es, específicamente se pretende explicar la existencia de la cuspide que muestra la viscosidad en la vecindad del punto crítico. El procedimiento es como sigue:

Consideremos, como hipótesis, que χ_k tiene la forma indicada a continuación (Ornstein-Zernicke).

$$\chi_k = \frac{C \xi^2}{(1 + k^2 \xi^2)}, \quad (4.22)$$

donde C es una constante. Entonces la fórmula (4.16) se transforma en (ref. 13).

$$\Gamma_{c_f} = \frac{k_B T}{6 \pi \eta \xi^3} K_0 \left(q \xi \right), \quad (4.23)$$

donde

$$K_0(x) \equiv \frac{3}{4} (1 + x^2 + (x^3 - x^{-1}) \frac{1}{2} \tan^{-1} x). \quad (4.24)$$

Ahora bien, la forma de la ecuación (4.21) en el límite $q \rightarrow 0$ (longitud de onda grande) es la siguiente:

$$\Delta \eta = \frac{k_B T}{15 (2\pi)^2} \int_0^{k_m} dk k^4 \left(\frac{\partial \ln \chi_k}{\partial k} \right) \Gamma_{c_k}^{-1}, \quad (4.25)$$

k_m es un número de onda de corte menor al inverso de alguna distancia macroscópica. Entonces, introduciendo la forma Ornstein Zernicke de χ_{cq} y usando la expresión (4.23) de $\Gamma_{c q}^{-1}$ se encuentra que el integrando de la expresión (4.25) se comporta de la siguiente manera (13):

$$k^4 \left(\frac{\partial \text{Lu} \chi_{c q}}{\partial k} \right) \Gamma_{c q}^{-1} =$$

a) $\frac{64 \eta}{k_B T} k^{-1}$ si $k \gg \frac{1}{\xi}$

b) $\frac{24 \pi \eta}{k_B T} k^4 \xi^5$ si $k \ll \frac{1}{\xi}$.

Observamos entonces que las contribuciones provenientes de $k \gg 1/\xi$ dominan el comportamiento de la integral (4.25), y se obtiene que

$$\Delta \eta \approx \frac{16 \eta}{15 \pi^2} \int_{\frac{1}{\xi}}^{k_m} \frac{dk}{k} = \frac{16 \eta}{15 \pi^2} \text{Lu} (k_m \xi). \quad (4.26)$$

La longitud de correlación ξ posee un comportamiento especificado por una relación algebraica (Cap. primero):

$$\xi \sim \epsilon^\nu, \quad (4.27)$$

donde $\epsilon = |T - T_c| / T_c$ y ν es un exponente crítico.

La adopción de la forma (4.27) de ξ permite expresar a $\Delta \eta$ en términos de la temperatura:

$$\Delta \eta \approx \frac{-16 \eta \nu}{15 \pi^2} \text{Lu} \epsilon. \quad (4.28)$$

La divergencia logarítmica que muestra (4.28) está de acuerdo con algunas observaciones experimentales (P. ej. ref. 7. Cap. 1). Sin embargo, podemos mostrar que esta divergencia es sólo aparente. Puesto que $\Delta \eta = \eta - \eta^0$, donde η^0 es la vis-

cosidad desnuda, entonces de (4.28) se obtiene inmediatamente que

$$\eta = \left(1 + \frac{16\nu}{15\pi^2} \ln \epsilon\right)^{-1} \eta_0. \quad (4.29)$$

Un análisis de esta ecuación nos indica que η se hace negativa justo en $T = T_c$. Entonces la divergencia de (4.28) es aparente porque para $\epsilon < \epsilon_0$ donde

$$\epsilon_0 \approx \exp(-15\pi^2/16\nu) \approx 10^{-12}, \quad (4.30)$$

la forma (4.28) (como también 4.29) debe "quebrarse" en algún lugar cuando ϵ se aproxima a ϵ_0 . Claramente esto sucede muy cerca del punto crítico. Por tanto η es finito en el punto crítico, y el mismo argumento explica la existencia de la cúspide observada en la figura 9.

La conclusión obtenida del análisis anterior constituye un resultado satisfactorio de la teoría, debido a la adecuada explicación de un hecho experimental. Pero es posible obtener mayor información de las ecuaciones (4.23) y (4.24), pero antes es conveniente introducir algunos conceptos necesarios para este propósito.

E. COMPORTAMIENTO DE LA CONSTANTE DE DIFUSION

En los experimento de dispersión de luz en las mezclas binarias, cerca del punto crítico, se obtiene un espectro que tiene la siguiente constitución: una componente central, muy intensa, conocida como la línea de Rayleigh. Además, se tiene el doblete de Brillouin que son dos componentes mucho más débiles y que están situadas simétricamente respecto a la componente central (19,14,17,18). La aparición en el espectro de la línea de Rayleigh se debe al decaimiento difusivo de las fluctuaciones

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

de la concentración; y la anchura de la línea es esencialmente igual a la rapidez de decaimiento de las fluctuaciones i.e. $\Gamma_{c\varphi}$. Por tanto, la expresión (4.23), o alguna derivada de ella, es directamente confrontable con el experimento, en términos de la línea de Rayleigh.

Ahora bien, en este punto es pertinente hacer una generalización que nos permitirá confrontar la teoría no solamente en el régimen crítico, especificado por la condición $\xi \gg \frac{1}{q}$ sino también en el régimen hidrodinámico $q\xi \ll \frac{1}{q}$ (longitud de onda mucho mayor que la longitud de correlación). La generalización mencionada se refiere al hecho de que en la expresión (4.16) se ha despreciado un término proveniente de la contribución del coeficiente de Ousager desnudo L^0 a $\Gamma_{c\varphi}$. Este término no es relevante en el régimen crítico y por esta razón no había sido tomado en cuenta en el análisis del comportamiento de $\Delta\eta$. Se tiene entonces que la rapidez de decaimiento de las fluctuaciones de la concentración toma la forma siguiente, con la corrección mencionada:

$$\Gamma_{c\varphi} = Bq^2\xi^{-2}(1 + q^2\xi^2) + \frac{k_0T}{6\pi\eta\xi^3} K_0(q\xi), \quad (4.31)$$

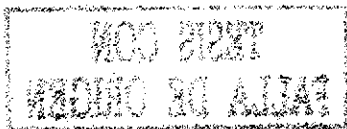
B es una constante. Observemos que $\Gamma_{c\varphi}$ de la ecuación (4.23) es un caso particular de (4.31) obtenido al hacer el primer sumando cero.

De (4.31) se encuentra que en el régimen hidrodinámico $q\xi \ll 1$, se cumple que

$$\Gamma_{c\varphi} = Dq^2, \quad (4.32)$$

donde la constante de difusión D está dada por

$$D = B\xi^{-2} + \frac{k_0T}{6\pi\eta} \xi^{-1}. \quad (4.33)$$



Observemos que aun cuando tratamos con el régimen hidrodinámico, la parte de Δ proveniente de acoplamiento de modos es dominante sobre la parte proveniente del término de "fondo", es decir, el segundo sumando de (4.33) proporcional a ξ^{-1} domina sobre el primero proporcional a ξ^{-2} cuando $\xi \rightarrow \infty$. Sin embargo la región caracterizada por $\xi \ll 1$ y ξ muy grande se hace cada vez más pequeña conforme ξ crece. Esto se traduce en una limitación en el intervalo de frecuencias de la luz dispensada en los experimentos tendientes a probar (4.33). Sin embargo, los reportes (P. ej. 7, 12) muestran que a pesar de la objeción precedente, la ecuación (4.33) se apegó a los observado en el experimento. Así lo muestra la figura 14; donde se compara el valor del coeficiente de difusión Δ obtenido en el experimento, (puntos marcados con cruces) y el obtenido de la ecuación (4.32) (círculos).

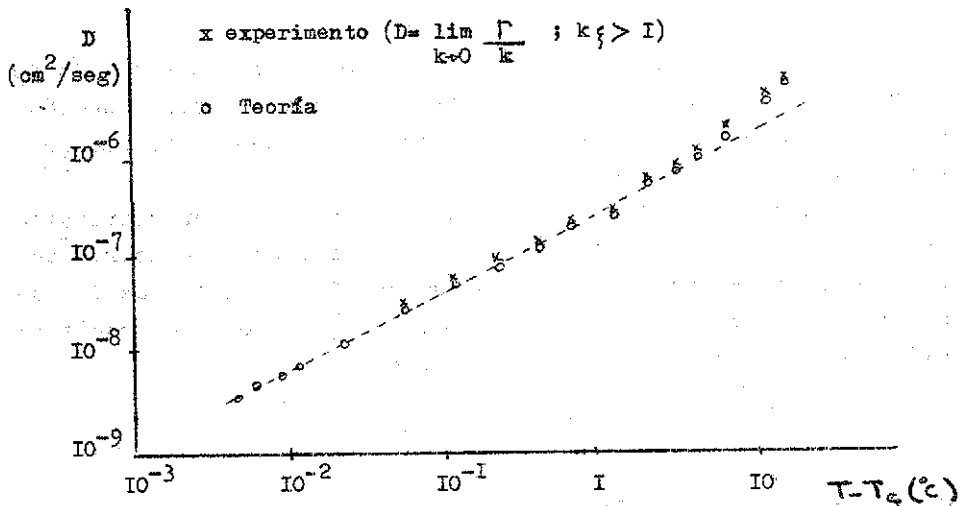
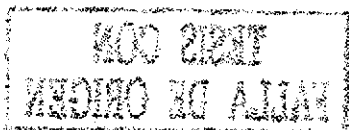


Fig. 14. La dependencia del coeficiente de difusión, Δ con la temperatura en una mezcla binaria (12).

Observamos en la figura que no existe discrepancia entre las predicciones y el experimento. Los círculos acompañan a las cruces en un amplio intervalo de temperaturas cercanas a la crítica. La línea punteada fue incluida para mostrar que Δ no pue-



de expresarse como una ley exponencial de la forma $\Delta \propto e^{-\lambda}$ donde λ sería un exponente crítico. Este tipo de comportamiento se ha sugerido frecuentemente (Cap. 1) por algunos autores. Un conjunto extenso de trabajos muestran resultados similares al expuesto aquí (ver ref. 3).

Los experimentos que se realizan con la condición $q\xi \gg 1$ (régimen crítico) indican que la expresión (4.33) deja de ser apropiado para describir a los datos experimentales. Esto indica que la expresión de Γ dada en (4.33) debe ser analizada después de introducir la condición característica $q\xi \gg 1$. Esto es, en (4.23) y (4.24) debe hacerse $q\xi \gg 1$, verificandose fácilmente que

$$\Gamma_{c q}^c = \frac{k_B T}{16\eta} q^3. \quad (4.34)$$

La ecuación (4.34) constituye uno de los resultados más importantes de la teoría de acoplamiento de modos. Esta ecuación es válida en la región de nuestro interés y además directamente confrontable con el experimento.

Por otro lado, la ecuación (4.34) posee una característica que merece ser mencionada en este punto, a saber, la teoría de escalamiento extendida al caso dinámico (16) postula que la rapidez de decaimiento de fluctuaciones Γ_q debe ser una función homogénea de q y ξ^{-1} , entonces

$$\Gamma_q = F(q, \xi^{-1}) = q^z F(1, 1/q\xi) = q^z f(q\xi),$$

donde $z = 3$ para mezcla binaria, indicando así una coincidencia muy importante con la teoría de acoplamiento de modos.

El comportamiento asintótico de $\Gamma_{c q}$ en la región crítica, expresado por (4.34), ha sido probado en numerosos trabajos experimentales; (ver P. ej. las referencias 8, 9, 12, 17, 18, 23 y otras mencionadas al respecto en 3). No es nuestro objetivo -

efectuar aquí una revisión de las investigaciones experimentales, sino mas bien evidenciar sus resultados y puntualizar sus conclusiones respecto a la ecuación (4.34).

Se determinó $\Gamma_{c,q}$ en el régimen crítico directamente de la anchura de la línea de Rayleigh de los espectros de dispersión de luz. Los resultados en general coinciden con los mostrados en la figura 15.

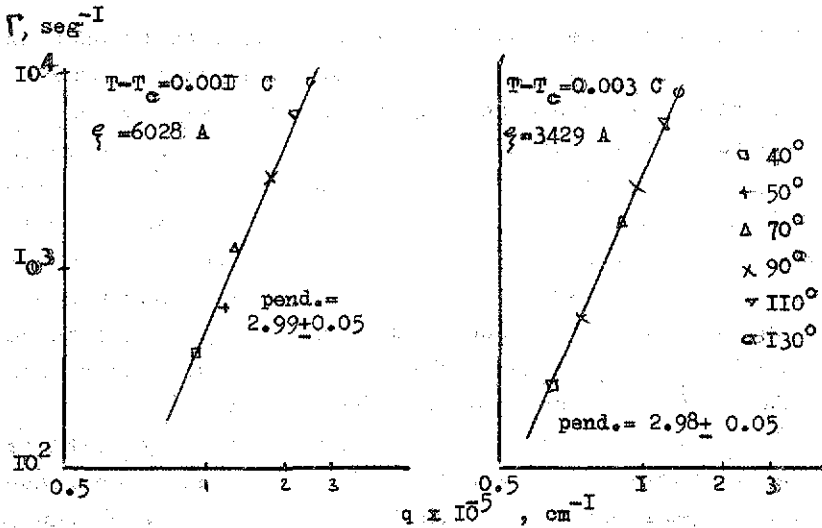


Fig. 15. Gráfica logarítmica de la rapidez de decaimiento como función del vector de onda q de la luz dispersada (ref. 8).

Encontramos, en esta gráfica, que los datos obtenidos a diferentes ángulos de dispersión y a temperaturas mas cercanas a la crítica, se agrupan muy bien en las líneas rectas de pendiente ≈ 3 , obteniéndose entonces que en forma muy aproximada se satisface una relación del tipo $\Gamma^c \propto q^3$ confirmando la forma de (4.34).

El caso anterior representa solo un ejemplo claro de un conjunto extenso de trabajos (referencias mencionadas arriba) que indican en sus resultados una muy buena compatibilidad con las predicciones de la teoría que tratamos.

Mostraremos ahora otro aspecto de la teoría que conduce a una aceptación razonable de ésta en su papel descriptivo de los procesos que ocurren en la vecindad del punto crítico en una mezcla binaria.

El par de ecuaciones (4.16) y (4.21), que proporcionan expresiones para $\Gamma_{c q}$ y $\Delta \eta_q$ respectivamente, forman un sistema auto-consistente de ecuaciones. Esto es, $\Delta \eta_q$ está involucrado en la expresión de $\Gamma_{c q}$, y éste a su vez en la de $\Delta \eta_q$. Una buena descripción de los comportamientos de las cantidades $\Gamma_{c q}$ y $\Delta \eta_q$ debe basarse en ambas ecuaciones simultáneamente. Pero en los resultados reseñados en los últimos párrafos, y que se basan principalmente en la ecuación (4.23), se ha supuesto que η es independiente del vector de onda q . Observemos que a pesar de esta suposición la concordancia con el experimento es muy buena.

Las ecuaciones (4.16) y (4.21) se han manejado simultáneamente, resolviéndose numericamente (10) y luego han sido puestas a prueba experimental. Utilizando la forma Ornstein-Zernicke para χ_x , el par de ecuaciones en cuestión se transforma en el par siguiente:

$$\Gamma_{c q} = \frac{k_B T}{6\pi \eta(T) \xi^3} K(q\xi), \quad (4.35)$$

$$\eta_q = \eta(T) (1 - F(q\xi)). \quad (4.36)$$

Las funciones K y F se determinan en las ecuaciones 8 y 9 de la referencia 10 y no son relevantes sus formas para mostrar lo que pretendemos. $\eta(T)$ se define como

$\eta(\tau) = \lim_{q \rightarrow 0} \eta_q$

La diferencia entre las expresiones de $\Gamma_{c q}$ dadas en (4.23) y (4.35) se encuentra en la gráfica de la figura 16.

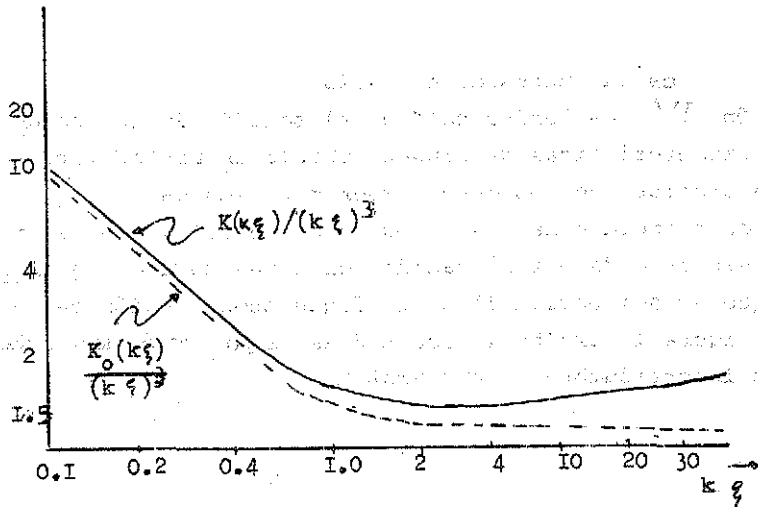


Fig. 16.

Fundamentalmente lo que se muestra en la figura es la diferencia entre las funciones $K_0(q\xi)$ y $K(q\xi)$. Esta diferencia se hace significativa para valores grandes de $q\xi$ en tal forma que cuando $q\xi > 20$ se advierte una discrepancia de hasta 30% en las funciones que se grafican (10). Por tanto, el experimento muestra que es necesario considerar la dependencia del vector de onda en el valor de la viscosidad η (no localidad), especialmente en la región crítica.

Finalmente exhibiremos un resultado que ayudará a establecer como un hecho la compatibilidad de las predicciones de la teoría de acoplamiento de modos y las observaciones experimentales, para las mezclas binarias. Mostraremos la forma en que los

datos obtenidos de un conjunto de mezclas (e inclusive algunos fluidos simples, que son tratados en forma similar por la teoría) son gobernados por una función Γ^* definida en la expresión siguiente:

$$\Gamma^* = \frac{6\eta \eta_q}{K_B T q^3} \Gamma_{c_q} \quad (4.37)$$

donde Γ_{c_q} es la expresada en (4.23).

La función Γ^* es "universal" en el sentido de que no depende de las características de ninguna mezcla en particular. Así la teoría predice que los datos experimentales para Γ^* para diferentes temperaturas y ángulos de dispersión, y para un conjunto de mezclas diferentes, caerán sobre una sola curva cuando Γ^* (que es adimensional) se grafique como función de q^3 . La figura 17 exhibe lo acertado de la predicción dentro del margen de las incertidumbres, experimentales.

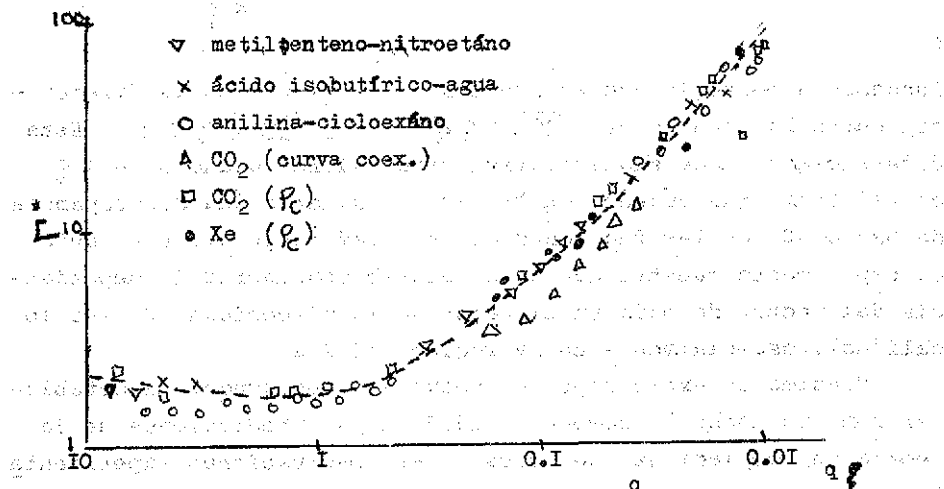


Fig. 17. Γ^* como función de q^3 para diferentes sistemas. La curva punteada representa a la teoría de acomplamiento de modos.

F. CONCLUSIONES

Finalizamos este capítulo subrayando algunos de los resultados mas importantes que proporciona la teoría de acoplamiento de modos. También mencionaremos algunos problemas fundamentales de la teoría que merecen ser atendidos.

En primer lugar tenemos lo siguiente:

a.- La teoría de acoplamiento de modos proporciona una expresión para la constante de difusión, $D = c (\eta \xi)^{-1}$. Esta es válida en el llamado régimen hidrodinámico. La forma de esta relación se ha comparado exhaustivamente con el comportamiento experimental de diferentes mezclas, resultando una muy buena descripción por su parte, de los datos experimentales.

b.- La constante de difusión D se obtiene a partir de la anchura de la línea de Rayleigh en el espectro de dispersión inelástica de luz de las mezclas. La anchura de la línea de Rayleigh es igual a la rapidez de decaimiento de las fluctuaciones del parámetro de orden. La Teoría proporciona una expresión para esta cantidad, en términos del vector de onda de la luz incidente. La expresión tiene la apariencia: $\Gamma = D q^2$ y se ha observado un muy buen acoplamiento, de los datos experimentales, a su forma.

c.- En la región crítica encontramos los siguientes aspectos de nuestro problema: que la teoría es capaz de predecir la existencia de una anomalía en el comportamiento de la viscosidad de las mezclas binarias; y aun más, indica que la anomalía consiste en una cúspide, que es más pronunciada conforme la mezcla está más cerca de la temperatura crítica. La cúspide se centra en el valor de concentración crítica (figura 9).

d.- En la región crítica la forma de la función Γ indicada en el inciso (b) deja de actuar acertadamente. Sin embargo la teoría también predice un comportamiento asintótico para esta función. La forma de Γ válida, en la región crítica es $\Gamma = c q^3$. Esta ha sido a prueba, encontrándose que los datos se acoplan a ella indicando una discrepancia no mayor del 6%. Según nuestros

propósitos, este resultado es probablemente el más importante de la teoría.

e.- Contrariamente a la suposición, muy frecuente, de que la constante de difusión D es una cantidad divergente en el punto crítico, y que puede expresarse como una ley exponencial simple, encontramos que los datos experimentales no apoyan dicha suposición. Esto significa que $D \neq D_0 \epsilon^\lambda$, ($\epsilon = |\tau - \tau_c| / \tau_c$). La causa de la falla radica en que la viscosidad es finita en $\tau = \tau_c$ y en que posee una dependencia compleja de la temperatura.

f.- La función "universal" Γ^* definida en la ecuación (4.37) resulta eficaz en la descripción de datos obtenidos de un conjunto de mezclas binarias (figura 17). La incertidumbre involucrada no es mayor que el 10%. Con la función Γ^* , entonces, la teoría reafirma su compatibilidad con el experimento.

En base a los resultados (a)-(f) podemos concluir que la concordancia entre las predicciones de la teoría de acoplamiento y el experimento es muy buena; si consideramos además las aplicaciones siguientes:

i) Practicamente en la totalidad de los reportes experimentales sobre nuestro problema, se mencionan las dificultades de trabajo encontradas en la determinación de los valores de la viscosidad η , cuando ésta se mide muy cerca del punto crítico. Esto significa que los valores de η involucran una incertidumbre muy grande, relativamente. Ahora bien, este hecho puede constituir un argumento que explique las discrepancias en los resultados indicados en los incisos (d) y (f).

ii) En los reportes de investigación sobre la anchura de la línea de Rayleigh, se observa una falta de atención al problema de la existencia de gradientes de densidad y concentración debidos a causas gravitacionales. El gradiente de densidad, por ejemplo, en una mezcla binaria es proporcional a la derivada termodinámica $(\partial \rho / \partial P)_{T, \mu}$ (17) donde μ es la diferencia entre los potenciales químicos de los componentes. Esta derivada es divergente en el punto crítico (corresponde a la compresibilidad isotérmica en un fluido simple). Sin embargo encontramos

que sólo un reporte es cuidadoso respecto a este problema. Por tanto, es un aspecto sujeto a revisión para investigar a fondo su importancia.

Finalmente mencionaremos algunos problemas fundamentales de la teoría.

iii) Las ecuaciones cinéticas no lineales de las variables gruesas son en realidad suposiciones sobre la dinámica del llamado espacio-a de las variables sin embargo se han obtenido resultados importantes) coeficientes de transporte) a partir de las ecuaciones cinéticas. Entonces cualquier inconsistencia de esta suposición básica debe tener un efecto considerablemente importante sobre los resultados finales. Pero, en la confrontación que hemos estudiado entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales, indica que, en principio, no existe la inconsistencia mencionada.

iv) Debe indicarse también que, en realidad, la teoría ha sido establecida sobre un número considerable de aproximaciones. Por ejemplo, la suposición establecida sobre la naturaleza de los coeficientes de Onsager desnudos. A este respecto puede mencionarse que, en el caso de las mezclas binarias, el valor de la viscosidad desnuda introdujo confusión sobre su significado experimental durante cierto lapso inmediatamente posterior al establecimiento de la teoría. Así ésta manifestaba una falta de definición en sus postulados.

g) Los resultados que proporciona la teoría de acoplamiento de modos no representan en forma plena a ésta ya que en su derivación se han excluido los términos de acoplamiento de tres, cuatro, etc. modos, representados por los términos no lineales de orden tres, cuatro, etc, en las ecuaciones cinéticas de las variables gruesas. Este hecho puede constituir una fuente de las discrepancias mencionadas en los incisos (d) y (f). La importancia real de los términos de acoplamiento de tres o mas modos es desconocida y constituye un problema abierto que merece atención futura.

APENDICE 4.A

Se muestra el desarrollo algebraico que conduce a las expresiones finales de los coeficientes de acoplamiento (4.7)-(4.10).

Los cálculos necesarios para este propósito se basan en la forma general del coeficiente de acoplamiento $\Omega_{j,lm}$ proporcionada por la teoría y establecida en la expresión (3.62). Esta expresión se reescribe a continuación,

$$\Omega_{j,lm} = -\frac{ik_0 T}{(\chi_e \chi_m)^{\frac{1}{2}}} \langle \{A_j [A_l^* A_m^*]\} \rangle \quad (3.5A)$$

definiendo el paréntesis rectangular en la forma siguiente:

$$[A_l A_m] = A_l A_m - \sum_n \langle A_l A_m A_n^* \rangle \chi_n^{-1} A_n, \quad (3.5B)$$

uniendo las expresiones (3.62) y (3.63) encontramos la forma útil del coeficiente; ésta es,

$$\Omega_{j,lm} = -\frac{ik_0 T}{(\chi_e \chi_m)^{\frac{1}{2}}} \left[\langle \{A_j A_l\} A_m \rangle + \langle A_l \{A_j A_m\} \rangle - \left\langle \sum_n \langle A_l A_m A_n^* \rangle \chi_n^{-1} \{A_j A_n\} \right\rangle \right]. \quad (A.1)$$

Ahora bien, para nuestros propósitos es más útil considerar al coeficiente de acoplamiento "normalizado" definido en (3.73) y que tiene la forma siguiente:

$$V_{j,lm}^* = \Omega_{j,lm} (\chi_e \chi_m)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.5C)$$

Las ecuaciones (3.65) y (A.1) constituyen el punto de partida de nuestro desarrollo.

Consideremos específicamente el problema de la mezcla binaria. Como se ha indicado en el capítulo cuatro, las variables gruesas del sistema son la concentración, la entropía y la velocidad local. También se han indicado los coeficientes de acoplamiento requeridos. Cada uno de estos deberá calcularse con la forma (A.1). Ahora, al observar esta expresión encontramos que es necesario determinar inicialmente un conjunto de paréntesis de Poisson de las componentes de Fourier de las variables gruesas. Por tanto, considerando la relación $\{A, B\} = -\{B, A\}$ observamos fácilmente que sólo es necesario calcular los paréntesis de Poisson siguientes:

$$\{S_{\bar{q}}, S_{\bar{q}}'\}, \quad \{S_{\bar{q}}, U_{\bar{q}}^{\alpha}\}, \quad \{U_{\bar{q}}^{\alpha}, U_{\bar{q}}^{\beta}\},$$

$$\{S_{\bar{q}}, C_{\bar{q}}'\}, \quad \{U_{\bar{q}}^{\alpha}, C_{\bar{q}}'\}, \quad \{C_{\bar{q}}, C_{\bar{q}}'\}.$$

El primer paso es mostrav explícitamente los cálculos de los paréntesis de Poisson indicados.

a.- El paréntesis $\{S_{\bar{q}}, S_{\bar{q}}'\}$.

$$\text{Utilizamos la relación } \{A, B\} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial r_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial r_i} \right)$$

con la definición de $S_{\bar{q}}$ dada en la ecuación (4.3), encontramos que

$$S_{\bar{q}} = \frac{1}{T} \left[\sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_i^2}{2m_1} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_i^2}{2m_2} + \frac{1}{2} \sum_{j,i} \phi_{ij} \right] e^{-i\bar{q} \cdot \bar{r}}$$

$$= \frac{1}{T} \left[m_1 h_1 \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i\bar{r}_i \cdot \bar{r}} + m_2 h_2 \sum_{i=1}^{N_2} e^{-i\bar{r}_i \cdot \bar{r}} \right], \quad (\text{A.2})$$

donde N_1 es el número de moléculas del componente uno, análogamente N_2 . N es el número total de moléculas de las mezclas; las demás cantidades han sido definidas en el capítulo.

Entonces los dos gradientes sugeridos por la forma del paréntesis de Poisson son los siguientes:

$$\frac{\partial S_{\bar{q}}}{\partial \bar{r}_i} = \frac{1}{T} \left[\frac{P_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \phi_{ij} - m_1 h_1 - m_2 h_2 \right] e^{i\bar{q} \cdot \bar{r}_i} (-i\bar{q})$$

$$+ \frac{1}{2T} \sum_{j=1}^N \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_{ij}} \hat{r}_{ij} (1 + e^{-i\bar{q} \cdot \bar{r}_{ij}}) e^{-i\bar{q} \cdot \bar{r}_i}$$

donde \hat{r}_{ij} es un vector unitario. Y el segundo es

$$\frac{\partial S_{\bar{q}}}{\partial \bar{p}_i} = \frac{\bar{p}_i}{m_i T} e^{-i\bar{q} \cdot \bar{r}_i}$$

Con estas dos últimas expresiones podemos escribir inmediatamente que

$$\{S_{\bar{q}}, S_{\bar{q}'}\} = -\frac{i(\bar{q} - \bar{q}')}{T^2} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i}{2m_i} \left(\frac{P_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \phi_{ij} - m_1 h_1 - m_2 h_2 \right) e^{-i(\bar{q} + \bar{q}') \cdot \bar{r}_i} + \frac{i(\bar{q} - \bar{q}')}{4T^2}$$

$$\sum_{i,j=1}^N \bar{r}_{ij} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_{ij}} \hat{r}_{ij} \cdot \frac{(\bar{p}_i + \bar{p}_j)}{m_{ij}} e^{i(\bar{q} + \bar{q}') \cdot \bar{r}_i} = -\frac{i(\bar{q} - \bar{q}')}{T^2} \cdot \bar{J}_{\bar{q} + \bar{q}'}, \quad (A.3)$$

donde hemos definido la corriente térmica como

$$\bar{J}_{\bar{K}} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\bar{p}_i}{m_i} \left(\frac{P_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \phi_{ij} - m_1 h_1 \right) e^{-i\bar{K} \cdot \bar{r}_i} \quad (A.4)$$

$$- \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^{N_1} \bar{r}_{ij} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_{ij}} \hat{r}_{ij} \cdot \frac{(\bar{p}_i + \bar{p}_j)}{m_i} e^{-i\bar{K} \cdot \bar{r}_i}$$

En la derivación de (A.3) se ha supuesto despreciable el potencial entre moléculas de diferentes especie.

(A.3) sería utilizado posteriormente, ahora procedemos a encontrar el paréntesis siguiente:

$$b = \{s_{\bar{a}}, U_{\bar{a}}^{\alpha}\}.$$

Necesitamos ahora, además de las derivadas utilizadas en el caso precedente, las dos siguientes:

$$\frac{\partial U_{\bar{a}}^{\alpha}}{\partial \bar{r}_i} = -i \bar{q}_i^{\alpha} \cdot \frac{p_i^{\alpha}}{p} e^{-i \bar{q} \cdot \bar{r}_i}$$

y

$$\frac{\partial U_{\bar{a}}^{\alpha}}{\partial p_i} = \frac{1}{p} \hat{e}_{\alpha} e^{-i \bar{q} \cdot \bar{r}_i},$$

donde p es la densidad de

la mezcla. El paréntesis requerido es

$$\begin{aligned} \{s_{\bar{a}}, U_{\bar{a}}^{\alpha}\} = & -\frac{i \bar{q}_i^{\alpha}}{pT} \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^{\alpha}}{2m_{i,\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \phi_{ij} - m_1 h_1 - m_2 h_2 \right) \\ & e^{-i \bar{K} \cdot \bar{r}_i} + \frac{i}{pT} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \bar{q}_j^{\alpha} \frac{p_i^{\alpha} p_j^{\alpha}}{m_{i,\alpha}} e^{-i \bar{K} \cdot \bar{r}_i} \\ & - \frac{i}{2Tq} \sum_{i,j} \bar{q}_j^{\alpha} r_{ij}^{\alpha} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_{ij}^{\alpha}} e^{-i \bar{K} \cdot \bar{r}_i} \end{aligned}$$

donde $\bar{K} = \bar{q} + \bar{q}'$. Definiendo el tensor de presión (hasta términos menores de orden $K^2 r_0^2$) por la expresión siguiente:

$$\begin{aligned} P_{\bar{K}}^{\alpha\beta} = & \left(\sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_i^{\alpha} p_i^{\beta}}{m_1} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_i^{\alpha} p_i^{\beta}}{m_2} \right) e^{-i \bar{K} \cdot \bar{r}_i} \\ & - \frac{1}{2} \left(\sum_{i,j} r_{ij}^{\alpha} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_{ij}^{\beta}} + \sum_{i,j} r_{ij}^{\beta} \frac{\partial \phi'_{ij}}{\partial r_{ij}^{\alpha}} \right) e^{-i \bar{K} \cdot \bar{r}_i} \end{aligned} \quad (A.5)$$

entonces $\{S_{\bar{q}}, U_{\bar{q}}^{\alpha}\}$ se escribe como sigue:

$$\{S_{\bar{q}}, U_{\bar{q}}^{\alpha}\} = -\frac{q_{\bar{q}}^{\alpha}}{\rho} (S_{\bar{R}} - \delta_{\bar{R},0} \frac{PV}{T}) + \frac{q_{\bar{q}}^{\alpha}}{\rho T} \sum_{\bar{P}} q_{\bar{P}}^{\beta} P_{\bar{R}}. \quad (\text{A.6})$$

En la expresión (A.5), ϕ_{i_1} es el potencial intermolecular del componente uno, y ϕ_{i_2} el correspondiente del componente dos.

(A.6) será utilizado luego. Pasamos al tercer paréntesis.

c.- Con las derivadas del caso precedente, se obtiene fácilmente

$$\{U_{\bar{q}}^{\alpha}, U_{\bar{q}}^{\beta}\} = \frac{i}{\rho} (q_{\alpha}^{\beta} U_{\bar{R}}^{\beta} - q_{\beta}^{\alpha} U_{\bar{R}}^{\alpha}). \quad (\text{A.7})$$

d.- Ahora, el cuarto paréntesis involucra a la concentración, la cual está definida en la expresión (4.2). Requerimos a las dos derivadas siguientes:

$$\frac{\partial C_{\bar{q}}^i}{\partial \bar{r}_i} = \frac{1}{\rho} [(1-c) m_1 (-i \bar{q}^i) \cdot e^{-i \bar{q}^i \cdot \bar{r}_i} - c m_2 (-i \bar{q}^i) \cdot e^{-i \bar{q}^i \cdot \bar{r}_i}]$$

$$\frac{\partial C_{\bar{q}}^i}{\partial \bar{p}_i} = 0.$$

Utilizamos las dos últimas expresiones y se obtiene que

$$\{S_{\bar{q}}, C_{\bar{q}}^i\} = \frac{i \bar{q}^i}{T} \cdot \frac{1}{\rho} [(1-c) \sum_{i=1}^{N_1} \bar{p}_i e^{-i \bar{R} \cdot \bar{r}_i} - c \sum_{j=1}^{N_2} \bar{p}_j e^{-i \bar{R} \cdot \bar{r}_j}].$$

Definimos la corriente de difusión $\bar{J}_{\bar{R}}^D$ como sigue:

$$\bar{J}_{\bar{R}}^D = \frac{1}{\rho} [(1-c) \sum_{i=1}^{N_1} \bar{p}_i e^{-i \bar{R} \cdot \bar{r}_i} - c \sum_{j=1}^{N_2} \bar{p}_j e^{-i \bar{R} \cdot \bar{r}_j}], \quad (\text{A.8})$$

y entonces reexpresamos el paréntesis en cuestión:

$$\{s_{\bar{q}}, c_{\bar{q}'}\} = \frac{i\bar{q}'}{T} \cdot \bar{J}_{\bar{q}+\bar{q}'}. \quad (\text{A.9})$$

El siguiente paréntesis involucra derivadas conocidas y se escribe inmediatamente:

$$e. - \{v_{\bar{q}}^{\alpha}, c_{\bar{q}'}\} = \frac{e_{\bar{q}'}^{\alpha}}{\rho} \left[\frac{1}{\rho} ((1-c)w_1 \sum_{i=1}^{N_1} \bar{e}^{i(\bar{q}+\bar{q}')} \cdot \bar{r}_i - c w_2 \sum_{i=1}^{N_2} \bar{e}^{(\bar{q}+\bar{q}') \cdot \bar{r}_i}) \right],$$

pero la cantidad que aparece en el paréntesis rectangular no es mas que la concentración $c_{\bar{q}+\bar{q}'}$ en tal forma que

$$\{v_{\bar{q}}^{\alpha}, c_{\bar{q}'}\} = \frac{i\bar{q}'}{\rho} c_{\bar{q}+\bar{q}'}. \quad (\text{A.10})$$

f.- El último paréntesis que debemos conocer se encuentra facilmente:

$$\{c_{\bar{q}}, c_{\bar{q}'}\} = 0, \quad (\text{A.11})$$

debido a que

$$\frac{\partial c_{\bar{q}}}{\partial \bar{r}_i} = 0.$$

Una observación de la fórmula (A.1) nos indica que el paso siguiente de nuestro desarrollo consiste en evaluar los promedios de los paréntesis de Poisson (a)-(f). Ahora bien, los promedios se efectúan en el estado de equilibrio del sistema; en este estado no existe la corriente térmica, la velocidad promedio vale cero y tampoco existe la corriente de difusión. Por tanto de los paréntesis a), c) y d) encontramos que:

$$\langle \{s_{\bar{q}}, s_{\bar{q}'}\} \rangle = 0, \quad \langle \{v_{\bar{q}}^{\alpha}, v_{\bar{q}'}^{\beta}\} \rangle = 0, \quad \langle \{s_{\bar{q}}, c_{\bar{q}'}\} \rangle = 0.$$

Por otro lado, considerando la identidad de Kubo (4) que establece que

$$e^{-\beta k_B T} \langle \{A, B^*\} \rangle = i \langle \dot{A}, B^* \rangle,$$

se tiene que haciendo $\dot{A} = \dot{U}_{\vec{q}}^\alpha$ y $B = S_{\vec{q}}$, e introduciendo sus expresiones respectivas (4.3) y (4.4) encontramos que el promedio de $\{S_{\vec{q}}, \dot{U}_{\vec{q}}^\alpha\}$ también es nulo, esto es

$$\langle \{S_{\vec{q}}, \dot{U}_{\vec{q}}^\alpha\} \rangle = 0.$$

En conclusión hemos encontrado que el único promedio distinto de cero es el siguiente:

$$\langle \{U_{\vec{q}}^\alpha, C_{\vec{q}}\} \rangle = \frac{i}{p} q_\alpha \langle C_{\vec{q}+\vec{q}'} \rangle. \quad (\text{A.12})$$

Ahora estamos en posición de hacer explícitos cada uno de los coeficientes de acoplamiento requeridos.

1.- En primer lugar calculamos a $\mathcal{R}(U_{\vec{q}}^\alpha, S_{\vec{r}}, S_{\vec{q}-\vec{r}})$. Para esto utilizamos la fórmula (A.1) y el promedio (A.12), resultando que

$$\mathcal{R}(U_{\vec{q}}^\alpha, S_{\vec{r}}, S_{\vec{q}-\vec{r}}) = \frac{-\beta k_B T}{(\langle |S_{\vec{r}}|^2 \rangle \langle |S_{\vec{q}-\vec{r}}|^2 \rangle)^{\frac{1}{2}}} \left[\langle \{U_{\vec{q}}^\alpha, S_{-\vec{r}}\} S_{\vec{r}-\vec{q}} \rangle \right.$$

$$\left. + \langle \{U_{\vec{q}}^\alpha, S_{\vec{r}-\vec{q}}\} S_{-\vec{r}} \rangle - \frac{\langle S_{\vec{r}} S_{\vec{q}-\vec{r}} C_{-\vec{q}} \rangle \langle \{U_{\vec{q}}^\alpha, C_{-\vec{q}}\} \rangle}{\langle |C_{\vec{q}}|^2 \rangle} \right]. \quad (\text{A.13})$$

Observemos que el último término del lado derecho requiere de (A.12). Pero este promedio debe obtenerse con $\bar{k} = \bar{q} - \bar{k} = 0$ es decir, debe obtenerse $\langle C_{\bar{k}=0} \rangle$, pero por la forma de $C_{\bar{q}}$, encontramos rápidamente que $\langle C_{\bar{k}=0} \rangle = 0$. Por tanto el término en consideración es nulo.

A continuación consideramos el promedio $\langle |s_{\bar{k}}|^2 \rangle$ que aparece en (A.13). Este promedio tiene la forma siguiente (4):

$$\langle |s_{\bar{k}}|^2 \rangle = \rho V k_B C_p(k), \quad (\text{A.14})$$

donde V es el volumen ocupado por la mezcla y $C_p(k)$ es el calor específico dependiente del vector de onda.

Con estas dos últimas consideraciones y utilizando el resultado (A.6) es fácil ver que el coeficiente (A.13) se reescriba como sigue:

$$\Omega(u_{\bar{q}}^A, s_{\bar{k}}, s_{\bar{q}-\bar{k}}) = \frac{T}{\rho V (C_p(k) C_p(\bar{q}-k))^{\frac{1}{2}}} \left[\rho k_B V (C_p(\bar{q}-k) + C_p(k)) - \frac{1}{\rho T} \sum_{\beta} (-k_{\alpha} \langle P_{\bar{q}-\bar{k}}^{\beta A} s_{\bar{k}-\bar{q}} \rangle + (k_{\beta} - q_{\beta}) \langle P_{\bar{k}}^{\beta A} s_{-\bar{k}} \rangle) \right]. \quad (\text{A.15})$$

Esta expresión debe "proyectarse" para obtener el coeficiente de acoplamiento entre $s_{\bar{q}}$ y $s_{\bar{q}-\bar{k}}$ con $u_{\bar{q}}^{T\alpha}$, esto es, con la componente transversal de la velocidad al vector de onda \bar{q} . Lo anterior significa obtener a $\Omega(u_{\bar{q}}^{T\alpha}, s_{\bar{k}}, s_{\bar{q}-\bar{k}})$ a partir de (A.15) y se logra fácilmente en la forma siguiente:

$$\Omega(u_{\bar{q}}^{T\alpha}, s_{\bar{k}}, s_{\bar{q}-\bar{k}}) = \sum_{\beta} (\delta_{\beta\alpha} q_{\alpha} q_{\beta}) \Omega(u_{\bar{q}}^A, s_{\bar{k}}, s_{\bar{q}-\bar{k}}), \quad (\text{A.16})$$

entonces usando (A.15) en (A.16) se obtiene

$$\begin{aligned} \Omega(U_{\bar{q}}^{T1}, S_{\bar{r}}, S_{\bar{q}-\bar{r}}) &= \frac{1}{\rho_Y(c_p(k) c_y(\bar{q}-\bar{r}))^{\frac{1}{2}}} \left[(k_{\alpha} - \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{q^2} \bar{q} \cdot \bar{r}) \right. \\ &K_{BV} (c_p(\bar{q}-\bar{r}) + c_p(k)) - \frac{1}{\rho_V} \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{q^2}) q_{\beta} \\ &(\langle P_{\bar{q}-\bar{r}}^{\beta\gamma} S_{\bar{r}-\bar{q}} \rangle + \langle P_{\bar{r}}^{\beta\gamma} S_{-\bar{r}} \rangle) \left. \right] \quad (A.17) \end{aligned}$$

Finalmente, para determinar $V(U_{\bar{q}}^{T1}, S_{\bar{r}}, S_{\bar{q}-\bar{r}})$ a partir de la última expresión, es suficiente recordar la fórmula (3.73) reescrita al inicio de este apéndice.

$$V(U_{\bar{q}}^{T1}, S_{\bar{r}}, S_{\bar{q}-\bar{r}}) = \Omega(U_{\bar{q}}^{T1}, S_{\bar{r}}, S_{\bar{q}-\bar{r}}) (\langle |S_{\bar{r}}|^2 \rangle \langle |S_{\bar{q}-\bar{r}}|^2 \rangle),$$

utilizando (A.17) y (A.14) se encuentra entonces que

$$\begin{aligned} V(U_{\bar{q}}^{T1}, S_{\bar{r}}, S_{\bar{q}-\bar{r}}) &= \frac{1}{\rho^2 Y} \left[(k_{\alpha} - \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{q^2} \bar{q} \cdot \bar{r}) T \left(\frac{1}{c_p(k)} + \frac{1}{c_p(\bar{q}-\bar{r})} \right) \right. \\ &\frac{1}{\sqrt{K_B(c_p(k) c_p(\bar{q}-\bar{r}))}} \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{q^2}) q_{\beta} (\langle P_{\bar{q}-\bar{r}}^{\beta\gamma} S_{\bar{r}-\bar{q}} \rangle \\ &\left. + \langle P_{\bar{r}}^{\beta\gamma} S_{-\bar{r}} \rangle) \right] \quad (A.18) \end{aligned}$$

La expresión (A.18) es el resultado buscado; es la expresión del coeficiente de acoplamiento (4.7).

2.- Ahora procedemos a evaluar al coeficiente

$$\sqrt{V} (U_{\bar{q}}^{\alpha}, U_{\bar{r}}^{\beta}, U_{\bar{q}-\bar{r}}^{\gamma}).$$

Como en el precedente, partimos de la expresión (A.1), la que nos conduce inicialmente a

$$\begin{aligned} \Omega(U_{\bar{q}}^{\alpha}, U_{\bar{r}}^{\beta}, U_{\bar{q}-\bar{r}}^{\gamma}) &= \frac{-i k_{\alpha} T}{(\langle |U_{\bar{q}}^{\alpha}|^2 \rangle \langle |U_{\bar{q}-\bar{r}}^{\gamma}|^2 \rangle)^{\frac{1}{2}}} \left[\langle \{U_{\bar{q}}^{\alpha}, U_{\bar{r}}^{\beta}\} U_{\bar{q}-\bar{r}}^{\gamma} \rangle \right. \\ &+ \left. \langle \{U_{\bar{q}}^{\alpha} U_{\bar{q}-\bar{r}}^{\gamma}\} U_{\bar{r}}^{\beta} \rangle - \frac{\langle U_{-\bar{r}}^{\beta} U_{\bar{q}-\bar{r}}^{\gamma} C_{\bar{q}} \rangle \langle \{U_{\bar{q}}^{\alpha} C_{-\bar{q}}\} \rangle}{\langle |C_{\bar{q}}|^2 \rangle} \right]. \quad (\text{A.19}) \end{aligned}$$

En último término de (A.19) ya se consideró en el coeficiente precedente, y se encontró que $\langle \{U_{\bar{q}}^{\alpha} C_{-\bar{q}}\} \rangle = 0$

Introducimos la expresión (A.7) del paréntesis de Poisson en (A.19), resultando que

$$\begin{aligned} \Omega(U_{\bar{q}}^{\alpha}, U_{\bar{r}}^{\beta}, U_{\bar{q}-\bar{r}}^{\gamma}) &= \frac{-i \rho}{V} \left[\langle \frac{i}{\rho} (-k_{\alpha}) U_{\bar{q}-\bar{r}}^{\beta} U_{\bar{q}-\bar{r}}^{\gamma} \rangle \right. \\ &- \langle \frac{i}{\rho} q_{\beta} U_{\bar{q}-\bar{r}}^{\alpha} U_{\bar{r}-\bar{q}}^{\gamma} \rangle + \langle \frac{i}{\rho} (k_{\alpha})_{\gamma} U_{\bar{r}}^{\beta} U_{-\bar{r}}^{\alpha} \rangle - \left. \langle \frac{i}{\rho} q_{\beta}^{\gamma} U_{\bar{q}}^{\alpha} U_{-\bar{r}}^{\beta} \rangle \right] \\ &= \frac{1}{V} \left[-k_{\alpha} \delta_{\beta\gamma} \langle |U_{\bar{q}-\bar{r}}^{\gamma}|^2 \rangle - q_{\beta} \delta_{\alpha\gamma} \langle |U_{\bar{q}-\bar{r}}^{\gamma}|^2 \rangle + (k_{\alpha} - q_{\alpha}) \delta_{\alpha\beta} \langle |U_{\bar{r}}^{\beta}|^2 \rangle \right. \\ &- \left. q_{\beta}^{\gamma} \delta_{\alpha\beta} \langle |U_{\bar{r}}^{\beta}|^2 \rangle \right] = -\frac{\sqrt{k_{\alpha} T}}{\rho V} \left[q_{\alpha} \delta_{\beta\gamma} + q_{\beta} \delta_{\alpha\gamma} + q_{\gamma} \delta_{\alpha\beta} \right]. \quad (\text{A.20}) \end{aligned}$$

donde hemos utilizado el que los promedios de los diferentes componentes de la velocidad son idénticos entre sí y además que

$$\langle |U_{\vec{q}}^{\alpha}|^2 \rangle = \frac{\nu k_B T}{P}. \quad (\text{A.21})$$

A continuación debemos proyectar (A.20), similarmente al caso precedente, esto es,

$$\Omega(U_{\vec{q}}^{\text{TA}}, U_{\vec{k}}^{\text{B}}, U_{\vec{q}-\vec{k}}^{\text{Y}}) = \sum_{\delta} \left(\delta_{\alpha\delta} - \frac{q_{\alpha} q_{\delta}}{q^2} \right) \Omega(U_{\vec{q}}^{\text{A}}, U_{\vec{k}}^{\text{B}}, U_{\vec{q}-\vec{k}}^{\text{Y}}).$$

Con la forma (A.20) y con un procedimiento similar al que nos condujo a (A.15) se obtiene fácilmente que

$$\Omega(U_{\vec{q}}^{\text{TA}}, U_{\vec{k}}^{\text{B}}, U_{\vec{q}-\vec{k}}^{\text{Y}}) = -\frac{k_B T}{P} \left(q_p \delta_{\alpha\gamma} + q_r \delta_{\alpha\epsilon} - \frac{2q_{\alpha} q_{\beta} q_{\gamma}}{q^2} \right). \quad (\text{A.22})$$

Finalmente con ayuda de (3.73) obtenemos la expresión (4.8) que es la buscada:

$$V^{\alpha} (U_{\vec{q}}^{\text{TA}}, U_{\vec{k}}^{\text{B}}, U_{\vec{q}-\vec{k}}^{\text{Y}}) = -\frac{1}{V} \left(q_p \delta_{\alpha\gamma} + q_r \delta_{\alpha\epsilon} - \frac{2q_{\alpha} q_{\beta} q_{\gamma}}{q^2} \right). \quad (\text{A.23})$$

El tercer coeficiente requerido es el expresado en (4.9) y mostramos a continuación la forma en que se deriva.

3.- El coeficiente $V^{\alpha} (U_{\vec{q}}^{\text{TA}}, S_{\vec{q}}, C_{\vec{q}-\vec{k}})$. Procedemos similarmente a los casos anteriores y tenemos de (A.1) que

$$\mathcal{R}(U_{\vec{q}}^{\alpha}, S_{\vec{R}}, C_{\vec{q}-\vec{R}}) = \frac{-i k_B T}{(\langle |S_{\vec{K}}|^2 \rangle \langle |C_{\vec{q}-\vec{K}}|^2 \rangle)^{\frac{1}{2}}} \left[\langle \{ U_{\vec{q}, S-\vec{K}}^{\alpha} \} C_{\vec{R}-\vec{q}} \rangle + \langle \{ U_{\vec{q}}^{\alpha}, C_{\vec{R}-\vec{q}} \} S_{-\vec{K}} \rangle \right] \quad (\text{A.24})$$

Ahora utilizamos las expresiones (A.6) y (A.10) para los paréntesis de Poisson; la expresión (A.14) para $\langle |S_{\vec{K}}|^2 \rangle$ y además que

$$\langle |C_{\vec{q}}|^2 \rangle = \chi_c(\vec{q}) V. \quad (\text{A.25})$$

Entonces (A.24) adquiere la forma siguiente

$$\mathcal{R}(U_{\vec{q}}^{\alpha}, S_{\vec{K}}, C_{\vec{q}-\vec{R}}) = \frac{-i k_B T}{(k_B \rho V^2 C_p(\vec{K}) \chi_c(\vec{q}, \vec{K}))^{\frac{1}{2}}} \left[\langle \frac{i q_{\alpha} S_{\vec{R}-\vec{q}}}{\rho} C_{\vec{R}-\vec{q}} \rangle - \left\langle \frac{i}{\rho T} \sum_{\vec{E}} -k_B \rho_{\vec{E}-\vec{K}}^{\beta \alpha} C_{\vec{K}-\vec{E}} + \frac{i}{\rho} (K-E)_{\alpha} \langle S_{\vec{K}-\vec{E}} S_{-\vec{E}} \rangle \right] \right] \quad (\text{A.26})$$

Ahora bien, $\langle S_{\vec{q}}, C_{-\vec{q}} \rangle = 0$ por ser variables ortogonales, esto es, por ser independientes las fluctuaciones de la entropía y la concentración. Por tanto después de efectuar la proyección se tiene que

$$\mathcal{V}(U_{\vec{q}}^{\alpha}, S_{\vec{K}}, C_{\vec{q}-\vec{R}}) = - \frac{1}{\rho^2 V^2 C_p(\vec{K}) \chi_c(\vec{q}, \vec{K})} \sum_{\vec{E}} (\delta_{\vec{K}, \vec{E}} - \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{q^2}) \rho_{\vec{E}-\vec{K}}^{\beta \alpha} \langle C_{\vec{E}-\vec{K}} \rangle, \quad (\text{A.27})$$

que es la expresión (4.9) buscada.

4.- El último de los coeficientes es $\mathcal{V}(U_{\vec{q}}^{\alpha}, C_{\vec{K}}, C_{\vec{q}-\vec{R}})$ tenemos que

$$\mathcal{R}(U_{\vec{q}}^{\alpha}, C_{\vec{K}}, C_{\vec{q}-\vec{R}}) = \frac{-i k_B T}{V (\chi_c(\vec{K}) \chi_c(\vec{q}, \vec{K}))^{\frac{1}{2}}} \left[\langle \{ U_{\vec{q}}^{\alpha}, C_{\vec{K}} \} C_{\vec{R}-\vec{q}} \rangle + \langle \{ U_{\vec{q}}^{\alpha}, C_{\vec{R}-\vec{q}} \} C_{-\vec{K}} \rangle \right]$$

Utilizando (A.10) para el paréntesis de Poisson y (A.25) para la amplitud de las fluctuaciones en la concentración, encontramos que

$$\Omega(U_{\bar{q}}^{\alpha}, c_{\bar{r}}, c_{\bar{q}-\bar{r}}) = \frac{k_B T}{\rho V \chi_c(k) \chi_c(\bar{q}-\bar{r})} [-k_{\alpha} V \chi_c(\bar{q}-\bar{r}) + (k_{\alpha} - q_{\alpha}) V \chi_c(k)].$$

Ahora utilizamos (3.73) y encontramos

$$V^{\alpha}(U_{\bar{q}}^{\alpha}, c_{\bar{r}}, c_{\bar{q}-\bar{r}}) = \frac{k_B T}{\rho V \chi_c(k) \chi_c(\bar{q}-\bar{r})} [-k_{\alpha} \chi_c(\bar{q}-\bar{r}) + (k_{\alpha} - q_{\alpha}) \chi_c(k)].$$

Ahora proyectamos para obtener el acoplamiento con $U_{\bar{q}}^{\alpha}$:

$$V^{\alpha}(U_{\bar{q}}^{\alpha}, c_{\bar{r}}, c_{\bar{q}-\bar{r}}) = \frac{k_B T}{\rho V} \left[\sum_r (\delta_{\alpha r} - \frac{q_{\alpha} q_r}{q^2}) \frac{k_{\alpha}}{\chi_c(k)} + \sum_r (\delta_{\alpha r} - \frac{q_{\alpha} q_r}{q^2}) \left(\frac{k_{\alpha} - q_{\alpha}}{\chi_c(\bar{q}-\bar{r})} \right) \right].$$

Desarrollamos esta expresión obteniéndose fácilmente que

$$V^{\alpha}(U_{\bar{q}}^{\alpha}, c_{\bar{r}}, c_{\bar{q}-\bar{r}}) =$$

$$\frac{k_B T}{\rho V} (k_{\alpha} - \frac{q_{\alpha}}{q} \bar{q} \cdot \bar{r}) \left(\frac{1}{\chi_c(k)} - \frac{1}{\chi_c(\bar{q}-\bar{r})} \right). \quad (\text{A.28})$$

El resultado (A.28) es la expresión del coeficiente de acoplamiento de modos (4.10). Por tanto en esta forma finalizamos la evaluación de los coeficientes (4.7)-(4.10).

APENDICE A.B

El objetivo es mostrar que el propagador $G_{\bar{q}\bar{q}}(t)$ tiene la forma dada en la ecuación (4.19).

Para esto se invoca a la ecuación (3.78) del capítulo tres, la que en forma integral tiene la apariencia siguiente:

$$G_{je}(t) = G_{je}^0(t) + \int_0^t ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 \sum_{m,u} G_{jmu}^0(t-s) d_{mu}(s_1-s_2) G_{ue}(s_2). \quad (\text{B.1})$$

Es conveniente obtener la transformada de Fourier de (B.1). Para esto se define

$$G_j(z) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{izt} G_j(t). \quad (\text{B.2})$$

En particular observamos que

$$G_j^0(z) = \frac{1}{-iz + i\omega_j + \Gamma_j^0}. \quad (\text{B.3})$$

En el marco de las aproximaciones involucradas en la derivación de $d_{je}(t)$, se obtiene de (B.1)

$$G_j(z) = \frac{1}{-iz - i\omega_j + \Gamma_j^0 + \Gamma_j(z)} \quad (\text{B.4})$$

donde

$$\Gamma_j(z) = d_{\bar{q}}(z) = \pi \int_{-\infty}^{\infty} dz' \sum_{\bar{r}} \sqrt{\bar{q}, \bar{r}, \bar{q}-\bar{r}} \sqrt{\bar{q}, \bar{r}, \bar{r}-\bar{q}} G_{\bar{q}-\bar{r}}(z-z') G_{\bar{r}}(z'). \quad (\text{B.5})$$

En el problema presente, de la mezcla binaria interesa $G_{c\bar{q}}(t)$. Luego, puesto que la matriz \hat{u} es nula y puesto que para $\bar{q} \rightarrow 0$ se desprecia Γ_j^0 (el término producido por los coeficientes de transporte desnudos), entonces de (B.4) se tiene

$$G_{c_f}(z) = \frac{1}{iz + \Gamma_{c_f}(z)}$$

En esta expresión debe considerarse

$$\Gamma_{c_f}(z) = \tag{B.5}$$

$$\frac{q^2 k_B T}{\rho(zN)^3} \int dk \sin k z \frac{\langle |c_{q-k}|^2 \rangle}{\langle |c_q|^2 \rangle} \frac{1}{\left(\frac{qk}{\rho}\right) k^2 - iz}$$

donde se ha usado que la rapidez de decaimiento de las fluctuaciones de la velocidad local es mucho mayor que la correspondiente de la concentración (13).

Las contribuciones importantes a la integral (3.5) provienen de la condición $z=0$, esto es, en una buena aproximación podemos tomar $\Gamma_{c_f}(z) \sim \Gamma_{c_f}(0)$. Resultando entonces directamente las expresiones (4.18) y (4.19).

REFERENCIAS

- 1.- K. Kawasaki y M. Tanaka. P. Phys. Soc. 90 (1967) 791
- 2.- K. Kawasaki y Yamada. Phys. Lett. 25A (1967) 1891
- 3.- K. Kawasaki en "Phase Transitions and Critical Dynamics" Domb-Green.
- 4.- L. García-Colín en "Problema en Física Estadística en Sistemas Fuera de Equilibrio" (1978).
- 5.- P. Schofield. Proc. Phys. Soc. 88 (1966) 149
- 6.- P. Schofield. en "Physics of Simple Liquids" (1968) N.H.P.
- 7.- D. Bergé y M. Dubois. Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 1125
- 8.- D.F. Chavy et. al. Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 1706
- 9.- C.C. Lai Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 401
- 10.- K. Kawasaki Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 48
- 11.- R. Perl. y R.A. Ferrell. Phys. Rev. A6 (1972) 2358
- 12.- B. Chu. et. al. Phys. Rev. AZ (1973) 353
- 13.- Referencia 3.6
- 14.- D. Forster en "Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry and Correlation Functions" (1975)
- 15.- B.J. Barne. Dynamic Light Scattering with App. to Chem., Biology and Physics"
- 16.- a) L.P. Kadamoff y Swift. Phys. Rev. 166 (1968) 89
b) B.I. Halpenin y P.C. Hohenberg Phys. Rev. 177 (1969) 952
- 17.- H.L. Swinney y D.L. Henry. Phys. Rev. A8 (1973) 2586
- 18.- K.B. Lyons et. al. Phys. Rev. Lett. 30 (1973) 42
- 19.- P. Debye. Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 783
- 20.- D.S. Cavally G.B. Benedek Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 1157

- 21.- C.W. Garland. Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 1161
- 22.- H.Z. Commins y H.L. Swinney Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 1165
- 23.- D.L. Henry et. al. Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 1170