

*Fenómenos críticos en sistemas fuera del equilibrio
local*

Tesis que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias Químicas
(Fisicoquímica)
presenta:

Enrique Hernández Lemus
Asesor: Dr. Leopoldo García-Colín Scherer



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Índice general

1. Introducción : Irreversibilidad y simetría	5
1.1. Antecedentes	6
2. Procesos irreversibles y compensación	10
2.1. Los espacios de estados y la clasificación termodinámica	13
2.2. Termodinámica irreversible lineal	15
2.3. Termodinámicas extendidas	21
2.3.1. Termodinámica racional	22
2.3.2. Variables internas	24
2.3.3. El formalismo de la Función de Compensación o Calortropía	30
Los orígenes: el trabajo de Clausius	32
Forma local de la función de compensación	35
Forma de Gibbs generalizada ($T dS$)	37
Espacio extendido de variables (G-espacio) en el formalismo de la función de compensación	37
La entropía fuera del equilibrio local y la Conjetura de Meixner . . .	37
3. Fenómenos críticos: Generalidades	39
3.1. Transiciones de fase críticas	47
3.2. Caracterización de las transiciones críticas	50
3.2.1. El parámetro de orden	50
3.2.2. Dispersión de luz y dispersión inelástica de neutrones	51
Fluctuaciones y funciones de correlación en el tiempo	53
3.3. La teoría del grupo de renormalización	55
4. Transiciones de fase fuera del equilibrio	60
4.1. Transiciones de fase dinámicas	60
4.2. Caracterización de las transiciones de fase críticas dinámicas	64

4.3. Teoría de acoplamiento de modos	66
4.4. Envejecimiento crítico	71
4.5. Simetría en los potenciales termodinámicos	73
4.5.1. Funciones homogéneas generalizadas	73
4.5.2. Hipótesis de escalamiento	75
5. Dinámica de las transiciones críticas no locales	76
5.1. Homogeneidad de los potenciales termodinámicos extendidos	87
5.2. Funciones de correlación macroscópicas	88
5.2.1. Distribuciones de equilibrio	94
5.2.2. Conjuntos gibbsianos fuera del equilibrio	96
5.2.3. Medidas cuasi-gibbsianas en termodinámica irreversible extendida . .	97
5.2.4. Escalamiento en las funciones de correlación macroscópicas fuera del equilibrio	103
6. Resultados y Conclusiones	113
6.1. Exponente crítico	113
6.2. Funciones de correlación y coeficientes de transporte	120

A modo de resumen

Los fenómenos críticos en sistemas fuera del equilibrio han sido estudiados mediante una gran variedad de enfoques, tanto teóricos como experimentales. La teoría de acoplamiento de modos y los métodos de renormalización, así como los métodos algebraicos y el uso de técnicas de diagramas, son algunas de las herramientas teóricas usuales. Los estudios experimentales incluyen dispersión de luz y dispersión inelástica de neutrones, espectroscopías de correlación de fotones por rayos X, interferometría de microondas y otras técnicas. Sin embargo, a la fecha no se ha realizado ningún tratamiento concluyente desarrollado con base en los principios básicos de la termodinámica de procesos irreversibles.

En este trabajo se desarrolla un formalismo a través del cual obtenemos las funciones de correlación como promedios de campo de las funciones termodinámicas asociadas y las utilizamos para estudiar el comportamiento de los sistemas en la vecindad del punto crítico. Como ejemplo de trabajo consideraremos el comportamiento mono-crítico de una mezcla binaria fluida cerca del punto crítico de co-solución.

El capítulo 1 corresponde a una introducción general al estudio de los procesos irreversibles, a manera de antecedente. En el capítulo 2 se describen de manera mucho más específica las diferentes *versiones* existentes de la termodinámica de procesos irreversibles para sistemas alejados de la condición de *equilibrio local*, particularmente el formalismo de la función de compensación en el que basamos nuestra investigación. Una mención general

de la fenomenología de los sistemas en la vecindad del punto crítico, así como su caracterización, especialmente para sistemas en equilibrio o cerca de éste, se hace en el capítulo 3. El capítulo 4 trata de los métodos y técnicas que se han empleado para extender la descripción de los fenómenos críticos fuera del equilibrio, los llamados *fenómenos críticos dinámicos*. En el capítulo 5, que contiene la parte central de esta tesis, mostramos de qué manera es posible desarrollar una teoría fenomenológica que describa, en el marco de la termodinámica irreversible extendida, los fenómenos críticos dinámicos. Finalmente, a lo largo del capítulo 6 se describen los resultados a los que se llega si se aplica tal formalismo termodinámico extendido a un sistema real, en nuestro caso, una mezcla fluida binaria en la vecindad del punto crítico. Se calculan diversos parámetros, tales como el exponente crítico ν y se comparan los resultados de este tratamiento con otros enfoques teóricos y con datos experimentales. Asimismo se dan algunas conclusiones y se esbozan algunos problemas relacionados que aún quedan abiertos.

Introducción : Irreversibilidad y simetría

El estudio de las propiedades fisicoquímicas de los sistemas físicos es, desde hace bastante tiempo una de las actividades científicas en que más se ha trabajado para acercarnos al entendimiento de la realidad que nos circunda. Resulta interesante pues, que la estructura constitutiva de tales sistemas (esencialmente microscópica), tenga relación directa con la manera en que estos sistemas se comportan como tales; es decir, con sus propiedades macroscópicas u observables. La determinación de esta deseada relación entre estructura y propiedades es el objeto principal de estudio de las ciencias fisicoquímicas y puede llevarse al cabo a partir de enfoques diversos desde los tratamientos cuasiquímicos (fundamentalmente descripciones macroscópicas fenomenológicas) de la materia, y modelos clásicos hasta los tratamientos mayormente enfocados hacia la física básica ya sea mediante sus enfoques cuántico, probabilístico, estocástico u otros.

El estudio de la naturaleza nunca podría estar completo sin la consideración de la termodinámica. En el estudio de los fenómenos fisicoquímicos es necesario tomar en cuenta su temperatura y entropía, en adición a los parámetros no térmicos. Además la termodinámica posee uno de los cuestionamientos más excitantes de la física teórica: ¿ Cómo es posible reconciliar la irreversibilidad de los procesos naturales con la mecánica reversible que gobierna a los constituyentes elementales (partículas microscópicas) de los sistemas térmicos ?

Esta pregunta aún está abierta, en un contexto general, al parecer los esfuerzos más fruc-

tíferos para responderla provienen de ramas relativamente recientes de la física teórica, tales como la mecánica estadística para sistemas fuera de equilibrio y la termodinámica de procesos irreversibles. A principios del presente siglo hubo algunos intentos para responder a tal cuestión, provenientes de los matemáticos; logros muy importantes en este sentido fueron los trabajos de Poincaré, Kolmogorov, Noether, Goldstone y Weyl ¹; pero sus conclusiones, aunque elegantes y rigurosas, resultaron ser poco fructíferas en dar una explicación físicamente satisfactoria al fenómeno de asimetría temporal entre lo macro y lo micro.

0.1. Antecedentes

El primer paso en la aplicación de un formalismo termodinámico a un sistema físico particular es la elección del conjunto básico de variables consideradas apropiadas para realizar la descripción macroscópica de un *estado* del sistema. La elección de estas variables básicas es consecuencia de una gran intuición física por parte del investigador, asistida frecuentemente por el procedimiento (debido a Bogoliubov) de la *contracción* de la descripción basado en una jerarquía de órdenes de magnitud en los tiempos de relajación asociados a los diversos mecanismos de disipación de un proceso real. Además de esto es necesario, en general, introducir una hipótesis *ad hoc* de evolución disipativa externa vía fuentes conocida como *preparación de la condición inicial del sistema* ².

La herramienta proporcionada por la termodinámica clásica ha resultado muy útil para la caracterización de los estados de equilibrio y sus aplicaciones son muy amplias. Sin embargo debe reconocerse que nuestro principal interés recae en la caracterización de procesos más que de estados, particularmente en los valores de las rapidezces de los procesos físicos

¹ver por ejemplo Callen, H.B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, John Wiley and Sons, New York, (1985)

²Madureira, J., Vasconcellos, A., Luzzi, R., *Physica A* **257**, 424-28 (1998), también Madureira, J., Vasconcellos, A., Luzzi, R., *Phys Rev E* **57**, 3, 3637-3641, (1998)

reales (recordemos que la termodinámica clásica puede aportar información sobre procesos físicos cuasi-estáticos que no se presentan en la naturaleza, i.e. son fuertes abstracciones); describiéndolos mediante el efecto neto producido por el cambio de un estado inicial a uno final correspondientes con los del proceso físico real.

El equilibrio es un estado singular en la *variedad* de estados fuera de equilibrio a través de los cuales un sistema evoluciona en el tiempo y el espacio, desde un estado compatible con las condiciones iniciales y de frontera. Un estudio completo debe incluir a todo estado, para lo cual se necesitan los métodos de la termodinámica de procesos irreversibles.

La termodinámica de los procesos irreversibles ha ido evolucionando en la medida en que se han ido descubriendo una serie de patrones generales de comportamiento entre sistemas físicos en apariencia muy disímiles. Uno de los primeros casos lo representa el teorema de Curie que restringe el acoplamiento entre flujos y fuerzas termodinámicas representativas a aquellos procesos irreversibles de orden tensorial similar en sistemas isotrópicos ³.

Este teorema nos dice que en 2 procesos termodinámicos cuya naturaleza tensorial es diferente no pueden presentarse acoplamientos; por ejemplo, los procesos de difusión isotrópica de materia, que representan fuerzas vectoriales no se acoplan, por ejemplo con los procesos de disipación viscosa ya que éstos están caracterizados por el tensor de esfuerzos. Sin embargo, el flujo isotrópico de calor y el flujo isotrópico de materia o el flujo eléctrico si se acoplan dando lugar a los llamados efectos cruzados, tales como termodifusión o electrofóresis. Siguiendo tales líneas de razonamiento, se han deducido y resuelto, fuertes teoremas mecánico-estadísticos que son la base de la teoría de respuesta lineal.

³De Groot, S., Mazur, P. *Nonequilibrium Thermodynamics*, Dover publications (1984)

La termodinámica de los procesos irreversibles es una rama de la física teórica que, aunque es, relativamente reciente ha logrado avances importantes en el entendimiento de la naturaleza con el descubrimiento de una serie de “simetrías ocultas de la naturaleza“ o patrones más generales de comportamiento entre sistemas físicos en apariencia muy diferentes.

Otra simetría, tal vez más importante, fue descubierta por Lars Onsager en la década de los 30's a partir de las leyes mecánico-estadísticas de balanceo detallado, se le conoce como teorema de reciprocidad de Onsager ⁴ y nos habla acerca de la simetría de la matriz de coeficientes de transporte (La matriz de transporte de Onsager, representa a todos aquellos coeficientes que caracterizan a los procesos disipativos y a las fluctuaciones en el sistema, los elementos de la diagonal de esta matriz representan a los efectos termodinámicos “directos” (por ejemplo, flujo de masa relacionado con gradientes de concentración), mientras que los elementos no-diagonales representan a los “acoplamientos”, (por ejemplo el flujo de masa causado por gradientes de temperatura o de campo eléctrico)).

En un trabajo fundamental para la termodinámica de los procesos irreversibles, Lars Onsager demostró que los efectos cruzados son idénticos $L_{ij} = L_{ji}$, esto es, por ejemplo; el efecto que una variación unitaria en el gradiente de temperatura genera en el flujo de masa es de igual magnitud al que un gradiente unitario de concentración genera en el flujo de calor, estas relaciones se conocen como relaciones de reciprocidad de Onsager) cuando la expresión para la producción de entropía puede ser puesta en una forma *canónica* para el caso de regímenes lineales ⁵.

⁴Onsager, L.; Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Phys. Rev.* **37**, 405-426, (1931); Onsager, L.; Reciprocal relations in irreversible processes. II, *Phys. Rev.* **38**, 2265-2279., (1931); ver también, Onsager, L., Fuoss R.M.; Irreversible processes in electrolytes. Diffusion, conductance, and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes. *J. Phys. Chem.* **36**, 2689-2778, (1932)

⁵García-Colín, L.S. *Termodinámica de Procesos Irreversibles*, UAMI, México (1991)

Procesos irreversibles y compensación

La termodinámica se ocupa de la estructura general de los llamados *sistemas de Schottky* que están definidos por un *dominio* moviéndose en el espacio e intercambiando calor, trabajo y materia con sus alrededores. Particularmente interesante es el tratamiento de un conjunto de sistemas de Schottky suficientemente pequeños, cada uno de los cuales distinguimos por su posición en el espacio y una coordenada temporal; éstos subsistemas intercambian calor trabajo y materia entre si hasta formar un sistema que sea perceptible macroscópicamente. Al estudiar tales sistemas obtenemos lo que se ha llamado la *formulación de campo de la termodinámica*. De acuerdo con algunos investigadores el objetivo de tal descripción termodinámica del continuo es la determinación de los *campos asociados*¹. Por ejemplo, en las teorías termodinámicas llamadas extendidas son campos asociados no sólo los campos conservados (masa, energía, ímpetu) sino también el flujo de calor y el tensor de esfuerzos entre otros. Las ecuaciones de movimiento para los campos asociados son las ecuaciones de balance que son válidas para materiales arbitrarios. Estos balances, no forman un conjunto cerrado de ecuaciones diferenciales, por lo que a fin de lograr cerradura es necesario introducir *relaciones constitutivas* las cuales dependen del tipo de material bajo consideración.

Resulta, pues necesario distinguir entre las ecuaciones generales de balance válidas para materiales arbitrarios y las ecuaciones de balance una vez que han sido suplementadas con las relaciones constitutivas necesarias que han perdido ya su carácter general, que suelen

¹Muschik, W. et al, *J. Non. Newt. Fl. Mech*, 96, (2001), 255-290

ser llamadas *balances en el espacio de estados*. Así el espacio de estados es el dominio de las ecuaciones constitutivas. Los balances pueden ser de tipo global o local. Las ecuaciones globales de balance representan la formulación matemática del hecho de que una cantidad extensiva en un cierto volumen puede cambiar por producción, por adición o por un flujo a través de la frontera del sistema (la adición a diferencia de la producción puede ser eliminada si se realiza una partición adecuada). A partir de estas ecuaciones globales de balance es posible obtener expresiones locales deducidas mediante la aplicación del teorema de transporte de Reynolds. Estos balances locales son las ecuaciones diferenciales que determinan la evolución de los campos asociados.

Un sistema de Schottky $G(t)$ interactúa con su entorno mediante intercambio de calor, trabajo y material a través de su frontera ∂G . La ecuación global de balance sobre $G(t)$ de alguna cantidad extensiva arbitraria con densidad específica ψ , flujo \bar{J}^ψ , densidad de producción π^ψ , densidad de adición σ^ψ y densidad de superficie sobre la interfase $F(t)$ de $G(t)$ φ^ψ está dada por:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{G(t)} \rho(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}, t) dV &= - \oint_{\partial G(t)} \bar{J}^\psi(\vec{x}, t) \cdot d\vec{a} + \\ &\int_{G(t)} (\pi^\psi(\vec{x}, t) + \sigma^\psi(\vec{x}, t)) dV + \\ &\int_{F(t)} \varphi^\psi(\vec{x}, t) da. \end{aligned} \quad (1)$$

Aquí $\rho(\vec{x}, t)$ es el campo de densidad de masa, $d\vec{a} = \hat{n} da$, siendo \hat{n} el vector normal unitario exterior al la superficie ∂G de $G(t)$, $\pi^\psi(\vec{x}, t)$ y $\sigma^\psi(\vec{x}, t)$ son densidades de bulto. A fin de expresar de manera más conveniente los términos de flujo y fuentes resulta sumamente útil el llamado teorema de transporte de Reynolds que establece lo siguiente ²:

²Velasco Belmont, R.M., *Introducción a la hidrodinámica clásica*, Fondo de Cultura Económica, México, (2005) p.19

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{G(t)} \Phi(\vec{x}, t) dV &= - \int_{G(t)} \left(\frac{\partial}{\partial t} \Phi(\vec{x}, t) + \nabla \cdot [\vec{w}(\vec{x}, t) \Phi(\vec{x}, t)] \right) dV - \\ &\int_{F(t)} [|\Phi(\vec{x}, t) (\vec{u}(\vec{x}, t) - \vec{w}(\vec{x}, t))|] \cdot d\vec{a}. \end{aligned} \quad (2)$$

Para alguna densidad $\Phi(\vec{x}, t)$, $\vec{w}(\vec{x}, t)$ es el campo de velocidades sobre $G(t)$ y $\vec{u}(\vec{x}, t)$ es la velocidad de una interfase $F(t)$ en $G(t)$ a la cual las discontinuidades, producción o adición pueden ocurrir, Fuera de $F(t)$ todas las cantidades son diferenciables y todos los campos en $F(t)$ y $G(t)$ son acotados. El símbolo $[[z]]$ significa la diferencia de la propiedad z a un lado y otro de la interfase.

Si elegimos $\Phi(\vec{x}, t) = \varrho(\vec{x}, t)\psi(\vec{x}, t)$:

$$\begin{aligned} &\int_{G(t)} \left(\frac{\partial}{\partial t} [\varrho(\vec{x}, t)\psi(\vec{x}, t)] + \nabla \cdot [\vec{w}(\vec{x}, t)\varrho(\vec{x}, t)\psi(\vec{x}, t)] \right) dV \\ &= - \oint_{\partial G(t)} \vec{J}^\psi(\vec{x}, t) \cdot d\vec{a} + \int_{G(t)} (\pi^\psi(\vec{x}, t) + \sigma^\psi(\vec{x}, t)) dV + \\ &\int_{F(t)} (\varphi^\psi(\vec{x}, t) + [|\varrho(\vec{x}, t)\psi(\vec{x}, t)(\vec{u}(\vec{x}, t) - \vec{w}(\vec{x}, t))|] \cdot \hat{n}) da. \end{aligned} \quad (3)$$

Dado que en esta ecuación todas las derivadas están evaluadas bajo integrales, gracias al teorema de transporte de Reynolds nos es posible escribir balances locales.

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varrho \psi] + \nabla \cdot [\vec{w} \varrho \psi + \vec{J}^\psi] - \pi^\psi - \sigma^\psi = 0; \quad (4)$$

$$\varphi^\psi + [|\varrho \psi (\vec{u} - \vec{w}) - \vec{J}^\psi|] \cdot \hat{n} = 0. \quad (5)$$

Tanto el balance como la *condición de salto* o discontinuidad en la interfase son válidos para una región arbitraria $G(t)$ y una interfase arbitraria $F(t)$.

0.1. Los espacios de estados y la clasificación termodinámica

A fin de describir diferentes materiales necesitamos ecuaciones constitutivas, o desde una formulación más general, necesitamos conocer las transformaciones constitutivas para insertarlas en las ecuaciones de balance que resultarán entonces formar un sistema cerrado de balances en el espacio de estados. El dominio de estas transformaciones será entonces el espacio de estados del sistema. En general, los campos asociados no son suficientes para determinar el espacio de estados, ya que las ecuaciones constitutivas pueden también depender de las derivadas de los campos asociados³. Este hecho es tomado particularmente en cuenta en las teorías termodinámicas extendidas. Para obtener las derivadas de las cantidades constitutivas requerimos el conocimiento del dominio de las transformaciones constitutivas. Este dominio, como hemos dicho, es diferente del dominio de los campos asociados y depende de los materiales bajo consideración. Por lo tanto, la elección del espacio de estados determina una cierta *clase de materiales*.

Por otro lado, además de los campos asociados y sus derivadas, el espacio de estados puede incluir variables adicionales, frecuentemente llamadas *variables internas* $\alpha(\vec{x}, t)$ para las cuales son necesarias ecuaciones adicionales de movimiento, llamadas ecuaciones de cambio (rate equations). Hay sin embargo, dos puntos sobre los cuales es necesario llamar la atención: Por un lado está el hecho de que el espacio de estados incluye variables *independientes*. En un punto los valores de los campos y sus correspondientes gradientes son variables independientes. Esta independencia de los valores de los campos y sus gradientes es cierta sólo de manera local. Por ejemplo, los valores de dos diferentes densidades máscicas ρ_1 y ρ_2 no pueden coincidir en todo punto si sus gradientes son diferentes. Además está el hecho de que las variables que recorren el espacio de estados no sólo dependen del material específico

³Muschik, W. et al, *J. Non. Newt. Fl. Mech*, 96, (2001), 255-290

sino que, teorías termodinámicas diferentes utilizan espacios de estados especiales. Por lo tanto, la elección del espacio de estados permite la clasificación de diferentes descripciones termodinámicas. Así, para un espacio de estados dado, las funciones constitutivas pueden ser escritas de manera sistemática mediante la utilización de ciertos teoremas de representación

4

Las propiedades materiales en (\vec{X}, t) no dependen solamente de las variables del espacio de estados del mismo *evento* (\vec{X}, t) . Tales propiedades son, en general no locales en el tiempo y la posición⁵. La no-localidad en la posición puede ser tomada en cuenta (de manera aproximada) al incluir gradientes en el espacio de estados. La no-localidad en el tiempo depende de la elección del espacio de estados. Si el espacio de estados es suficientemente grande, entonces puede ser posible una descripción local en el tiempo. Si el espacio de estados elegido es muy pequeño, es necesario describir al material mediante una transformación constitutiva no-local en el tiempo, debido a que en este espacio el material muestra efectos *de retardo*. De acuerdo con la clasificación de Muschik⁶ tenemos lo siguiente:

Definición : Un espacio de estados es llamado *grande* si las propiedades materiales \mathcal{M} están definidas mediante mapas z locales en el tiempo.

$$\mathcal{M} : z(t) \mapsto M(t), \forall t. \quad (6)$$

Si las transformaciones constitutivas son no-locales en el tiempo, se hacen necesarias dos definiciones adicionales:

⁴Ver, por ejemplo, Wang, C.C., *Arch. Rat. Mech. Anal.* 36 (1970), 166

⁵Truesdell, C.; Noll, W.; *Non-Linear field theories of Mechanics, Handbook of Physics, Vol. III/3*, Springer Berlin, 1965, Section 16

⁶Muscik, W. et al, *J. Non. Newt. Fl. Mech*, 96, (2001), 255-290

Definición : Para un tiempo fijo t y $s \in \mathfrak{R}$; $s \geq 0$ llamamos a $z^t(s)$ la *historia del proceso* $z(\cdot)$ entre $t - \tau$ y t :

$$z^t(s) = z(t - s); s \in [0, \tau]. \quad (7)$$

Definición : Un espacio de estados es llamado *pequeño* si las propiedades materiales \mathcal{M} están definidas mediante mapas definidos sobre las historias de los procesos.

$$\mathcal{M} : z^t(\cdot) \mapsto M(t), \forall t. \quad (8)$$

Consideremos ahora uno de los posibles casos, el de un mapa constitutivo definido en un espacio de estados pequeño, pero en el cual la dependencia del funcional constitutivo en la historia del proceso $z(\cdot)$ es lineal. Podemos escribir:

$$M(t) = \int_0^\tau m(t - \vartheta) z(t - \vartheta) d\vartheta. \quad (9)$$

donde m es un kernel integral que describe los efectos de retraso del sistema, por ejemplo memoria desvaneciente. Tales definiciones resultarán de utilidad más adelante, para distinguir entre las diversas *versiones* de la termodinámica fuera del equilibrio.

0.2. Termodinámica irreversible lineal

La termodinámica irreversible lineal (TIL) es una teoría fuera de equilibrio que sigue esquemas muy similares a los anteriormente mencionados en su formulación de campo. Sin embargo, para obtener esta teoría es necesario hacer las siguientes suposiciones:

- El espacio de estados de la TIL es el subespacio de equilibrio. A esta suposición de que el subespacio de equilibrio es suficiente para describir propiedades fuera de equilibrio se le llama la *hipótesis de equilibrio local*⁷. Los valores de estos campos difieren entre

⁷Roos, H. *On the Problem of Defining Local Thermodynamic Equilibrium* Report of the Workshop on *Mathematical Physics Towards the 21st Century*, Beer Sheva, 14-19 March 1993, R. N. Sen, A. Gersten, eds

un elemento de volumen y otro, describiendo de esta manera una situación fuera de equilibrio. Los gradientes o derivadas temporales no están incluidos en el espacio de estados.

- Para sistemas monocomponentes se presupone que el transporte de entropía es causado sólo por transporte de calor, por lo cual la densidad de flujo de entropía está dada por:

$$\vec{\Phi} = \frac{1}{T} \vec{q}. \quad (10)$$

- Aún en el caso fuera de equilibrio la derivada temporal de la densidad de entropía satisface la relación de Gibbs de equilibrio ⁸:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{p}{\rho^2 T} \frac{d\rho}{dt}; \quad \frac{d}{dt} := \frac{\partial}{\partial t} + \nabla \cdot . \quad (11)$$

- Dadas la ecuación de Gibbs más las ecuaciones de balance para la masa y la energía interna es posible derivar una expresión para la producción de entropía, la cual tiene la forma de una suma de productos de fuerzas y flujos \vec{J}_i y \vec{X}_i

$$\sigma = \sum_i \vec{J}_i \odot \vec{X}_i \geq 0. \quad (12)$$

- Se supone que los flujos y las fuerzas están relacionados por leyes constitutivas lineales ⁹:

$$\vec{J}_i = \sum_k L_{ik} \vec{X}_k. \quad (13)$$

- En general, un flujo termodinámico está causado, no sólo por la fuerza termodinámica correspondiente (del mismo índice) sino también por todas las otras fuerzas debido a efectos de acoplamientos cruzados.

⁸García-Colín, L.S. *Termodinámica de Procesos Irreversibles*, UAMI, México (1991)

⁹De Groot, S. & Mazur, P. *Nonequilibrium Thermodynamics*, Dover publications (1984)

- Las relaciones recíprocas de Onsager-Casimir son válidas, es decir:

$$L_{ik}(\vec{B}, \vec{\omega}, \dots) = \epsilon_i \epsilon_k L_{ki}(-\vec{B}, -\vec{\omega}, \dots). \quad (14)$$

Las cantidades $(\vec{B}, \vec{\omega})$ deben transformarse de tal manera que la densidad de fuerza sea par ante una reflexión del movimiento (\vec{B} es la inducción magnética, $\vec{\omega}$ la velocidad angular, etc). Las ϵ'_k s se determinan por las propiedades de transformación de las fuerzas termodinámicas ante una reflexión del movimiento:

$$X_k(\vec{B}, \vec{\omega}, \dots) = \epsilon_k X_k(-\vec{B}, -\vec{\omega}, \dots). \quad (15)$$

Las relaciones recíprocas de Onsager-Casimir pueden ser derivadas tanto a partir de argumentos estadísticos como fenomenológicos¹⁰. Debido a la aplicación de relaciones constitutivas lineales, la producción de entropía es una forma cuadrática en las fuerzas, por lo que la segunda ley de la termodinámica requiere que L_{ik} sea una matriz positiva definida.

Como ya se ha mencionado la TIL se basa de manera muy especial en la llamada *hipótesis de equilibrio local*. Al respecto de esta hipótesis hay dos afirmaciones que pueden venir a nuestra mente cuando pensamos en la definición de *equilibrio local* : *Todo el mundo sabe lo que significa equilibrio termodinámico local* o también *No se ha dado, hasta ahora una definición realmente satisfactoria del equilibrio termodinámico local*. Aunque ambas posiciones pueden ser defendidas bajo ciertas condiciones, es necesario destacar ciertas sutilezas que frecuentemente son pasadas por alto al respecto. En el caso general, un sistema macroscópico (un conjunto de sistemas Schottky) es definible sólo si consideramos su estado termodinámico. Ahora bien si iniciamos nuestra consideración partiendo de consideraciones

¹⁰Reif, F. *Statistical and thermal physics*, Walter de Gruyter, Berlín; Muschik, W., *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 2 (1977) p.109

(llamemosles *galileanas*) de la teoría de grupos de transformaciones; al definir el concepto de medio continuo tenemos expresiones de campo local que involucran a las variables del espacio termodinámico de estados pues no es posible evadir la noción de energía interna ¹¹.

De manera análoga a como se han establecido las relaciones entre las variables de equilibrio han surgido expresiones fuera del equilibrio tales como la ley de Fick y la ley de Fourier. Estas exitosas relaciones fenomenológicas, cercanas en espíritu a la teoría de respuesta lineal, sin embargo presuponen tácitamente que el medio bajo consideración puede ser considerado como un sistema termodinámico en equilibrio *localmente*, esto es, se asume que las cantidades utilizadas para describir sistemas en equilibrio térmico existen en cada punto, es decir son funciones continuas y diferenciables del espacio y del tiempo.

Es importante hacer notar que no todos los sistemas macroscópicos pueden ser considerados sistemas continuos, existen muchos casos en los que es necesario tomar en cuenta la estructura de las partículas o agregados de éstas que constituyen al sistema. Esto nos lleva a plantearnos la siguiente cuestión: *¿Bajo qué circunstancias es posible extraer la visión de un medio continuo partiendo de la descripción de partículas (o subsistemas formados por agregados de éstas) ?* esto es: *¿ Cómo podemos definir la noción de equilibrio termodinámico local desde el punto de vista de la mecánica estadística ?*. Para la mecánica estadística clásica (de equilibrio) los estados de equilibrio están definidos por la condición KMS (Kubo-Martin-Schwinger) clásica o cuántica ¹², ver en relación con la hipótesis de equilibrio local Heßling, H. *On the local equilibrium condition*; e-print at arXiv:hep-th/9411094 v1 14 Nov 1994. Para sistemas finitos ésta implica los estados de Gibbs. Para sistemas infinitos la validez

¹¹Véase por ejemplo Roos, H. Sen, R. Steinitz, R. *Galilei invariance, continuous media and the local thermodynamic equilibrium* en *Anales de Física, Monografías, Vol. 2* Proceedings in the XIX International Colloquium on Group Theoretical Methods in Physics; eds. Del Olmo, M.A., Santander, M., y Mateos, J. Madrid 1993

¹²Kubo, R; *Statistical Mechanical theory of irreversible processes I.*, *J. Math. Soc. Japan* 12, 570 (1957), Martin, P.C. and Schwinger, J. *Theory of many particle systems I*, *Phys. Rev.* 115, 1342 (1959)

del axioma de equilibrio dado por la condición KMS se confirma por el éxito en reproducir los resultados de la termostática y por los teoremas de Haag, Kastler y Trych-Pohlmeyer¹³ y de Pusz y Woronowicz¹⁴ por ejemplo.

El carácter estacionario y la estabilidad dinámica son los requerimientos mínimos para que un estado sea llamado *de equilibrio*; además para validarlo como tal, se hace necesario rephrasear para éste la segunda ley de la termodinámica en su enunciado de Kelvin del modo siguiente: *No existen procesos cíclicos que conviertan calor en trabajo mecánico si el estado del sistema obedece la condición KMS*. Por otro lado, la frontera que separa las regiones de validez e invalidez de la hipótesis de equilibrio local es frecuentemente difusa. Esto puede ser claramente ejemplificado con el fenómeno de turbulencia en hidrodinámica. Las ecuaciones de Navier-Stokes de la hidrodinámica son una consecuencia directa de los postulados de la TIL. Estas ecuaciones, aún en el caso de un fluido isotérmico tienen un término no lineal, el término inercial $\vec{u} \cdot \nabla \vec{u}$ (donde \vec{u} es la velocidad del fluido)¹⁵. Muchos autores claman que este término por si solo es suficiente para tomar en cuenta la turbulencia. En el caso de que esto fuese cierto, la turbulencia que es un ejemplo típico de un proceso *lejos del equilibrio* sería completamente consistente con la hipótesis de equilibrio local. Por lo que surgiría la pregunta adicional *¿Que tan lejos del equilibrio es la hipótesis de equilibrio local una suposición correcta?*

La hipótesis de equilibrio local (HEL) ha sido entendida de muy diversas maneras desde su significado inicial basado en los estudios intuitivos de Celsius y Fahrenheit¹⁶, quienes conceptualizaron el significado de la temperatura al imaginar el bulbo de un termómetro como

¹³Haag, R., Kastler, D. y Trych-Pohlmeyer, E.B.; *Commun. Math. Phys.* 38, 173-193 (1974)

¹⁴Pusz, W., y Woronowicz, S.L., *Commun. Math. Phys.* 58, 273 (1978)

¹⁵para una revisión de las limitaciones de la TIL véase García-Colín, L.S. & Uribe, F.J. *J. Non-equilib. Thermodyn.* 16,2, 89-128, (1991)

¹⁶B.C. Eu, L.S. García-Colín, *Phys. Rev. E* 54, 2501, (1996).

indicador de una lectura estable de la temperatura una vez habiéndose establecido un equilibrio térmico entre la sustancia en el bulbo y sus alrededores. Pasando por las ideas de los fundadores de la termodinámica lineal de procesos irreversibles (Onsager por un lado y Prigogine, Meixner, de Groot y Mazur por otro) quienes intentaron dar a esta idea intuitiva una definición en términos matemáticos más precisos. A este respecto las ideas de Hilbert, Chapman y Enskog acerca de las soluciones *normales* de la ecuación de Boltzmann ¹⁷ en teoría cinética de los gases se vieron influenciadas por la hipótesis de equilibrio local. Su papel específico en tales métodos de solución fue comprendido mucho después, ya que metodologías similares fueron incluso utilizadas para derivar ecuaciones macroscópicas a partir de las ecuaciones de Liouville clásicas o cuánticas para procesos fuera del equilibrio.

Debido a esta problemática, en las situaciones en las que la HEL no se cumple, se ha buscado extender la teoría de procesos irreversibles, ya sea mediante abandonar la relación lineal existente entre flujos y fuerzas termodinámicos o bien mediante el abandonar la propia HEL, lo que por otro lado también cambia el sentido de la relación lineal flujos-fuerzas pues los conceptos mismos de flujo y fuerza pierden su significado usual. En el primer caso son dignos de destacar los logros de Prigogine ¹⁸ quien en 1949 buscó obtener las ecuaciones de la TIL a partir de la solución de Chapman y Enskog de la ecuación de Boltzmann. Cuando se lleva el cálculo hasta segundo orden en el parámetro de uniformidad ¹⁹, la entropía local desaparece, ya que la entropía ahora depende no sólo de las variables conservadas, sino también de los gradientes de las variables intensivas; y las relaciones constitutivas lineales (a veces llamadas expresiones de Burnett) de orden superior en los gradientes ya no están rela-

¹⁷Chapman, S., Cowling, T., *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge University Press, (1953) & ibidem, 3rd. Edition (1970)

¹⁸Prigogine, I. Le domaine de validité de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, *Physica*, 15, (1949), 242-257

¹⁹Grad, H., *Principles of the kinetic theory of gases*, in *Handbuch der Physik*, vol. XII, p. 205-294, see p. 214, ed. S. Flügge, Springer-Verlag, (1958)

cionadas de manera simple con los flujos. Este hecho fue reexaminado desde una perspectiva macroscópica por Robles-Domínguez, et al ²⁰ quienes mostraron que, a pesar de que las ecuaciones de Burnett de la hidrodinámica y otras ecuaciones similares de orden superior en los gradientes son compatibles con la hipótesis de equilibrio local, las relaciones flujo-fuerza ya no son relaciones analíticas simples.

El otro enfoque, más frecuentemente utilizado, fue propuesto por Grad ²¹ quien buscaba soluciones no-normales a la ecuación de Boltzmann también en 1949. La idea era extraer soluciones de la ecuación de Boltzmann que pudieran describir estados posibles de un gas, aunque para esto se requirieran más que las 5 densidades localmente conservadas. Al utilizar el método de los momentos, Grad pudo resolver este problema y sugirió que los mejores candidatos para ser las variables de estado adicionales eran los flujos. Debido a que Grad no pretendía generalizar la TIL, este trabajo pasó desapercibido en este contexto hasta que, en 1967 Müller, a la sazón alumno doctoral de Meixner, propuso la idea de extender la hipótesis de equilibrio local requiriendo la existencia de una función, que jugara el papel de la entropía, pero que dependiera tanto de las variables localmente conservadas como de los flujos. Unos años antes Nettleton había propuesto elevar al status de variables independientes relevantes los flujos de calor y de difusión de masa abandonando la hipótesis de equilibrio local.

0.3. Termodinámicas extendidas

La teoría no lineal de los procesos irreversibles aún se encuentra en desarrollo. La teoría extendida de la termodinámica irreversible en su enfoque *determinista* se ha construido sigui-

²⁰Robles-Domínguez, J.A., García-Colín, L.S., Fuentes-Martínez, G. Phys. Lett. 84 A, (1981), 169

²¹Grad, H. *Principles of the kinetic theory of gases* en *Handbook der Physik*, Flugge Ed. Springer, Berlin, 1958, Grad, H., *Commun. Pure Appl. Math.* **2**, 331, (1949), ver también Grad, H. in *Rarified Gas Dynamics*, Ed. Laurmann, J. A., Academic Press: New York, (1963)

iendo un esquema conocido como formulación cuasi-onsageriana de la Termodinámica Irreversible Extendida, que no incluye en general a las fluctuaciones y cuya interpretación de la *entropía* de un macroestado *instántaneo* en un proceso disipativo es bastante oscura. Tal descripción omite los efectos (fluctuaciones) que surgen de acoplamientos entre los grados de libertad microscópicos, no incluidos en la descripción del macroestado. La introducción de tales fluctuaciones convierte a las variables macroscópicas relevantes en procesos aleatorios²².

Los intentos por extender el dominio de aplicabilidad de la termodinámica irreversible lineal, pueden subdividirse en varias clases, que incluyen a la llamada Termodinámica Racional (TR) y al grupo de teorías conocidas como Termodinámica Irreversible Extendida (TIE).

0.3.1. Termodinámica racional

De manera similar a la termodinámica de procesos irreversibles la termodinámica racional es una teoría fuera del equilibrio en una formulación de campo. Sin embargo, las presuposiciones adicionales son diferentes de las de la TIL.

- La termodinámica racional se basa en una serie de axiomas (llamados *axiomas materiales*) que determinan qué ecuaciones constitutivas son aceptables. Éstas deben satisfacer los siguientes requisitos:
 - Cumplir con la segunda ley de la termodinámica y algunas de sus relaciones consecuentes, por ejemplo deben cumplir la llamada *desigualdad de disipación* (ecuación ??) de manera local en el tiempo .

²²Muschik, W. *Recent Developments in Non-Equilibrium Thermodynamics, Lecture Notes in Physics*, Vol. 199, Springer, Berlin, 1984, p. 387, también es destacable en este sentido Muschik, W. Irreversibility and second law, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 23, 87-98, (1998)

- Cumplir con propiedades específicas de transformación al cambiar el observador (*covarianza* en teorías relativistas y *objetividad* en teorías no-relativistas).
 - Cumplir con simetría material, descrita a través de los *grupos de isotropía*
 - Los espacios de estados deben elegirse de tal manera que se garantice una velocidad finita de propagación de ondas (La *hiperbolicidad* en termodinámicas extendidas suele ser reforzada al construir un *sistema hiperbólico simétrico* de ecuaciones diferenciales parciales a partir de los balances y las relaciones constitutivas ²³).
- La entropía y la temperatura son conceptos primitivos, lo que significa que no es necesario especificar como definir o medir tales cantidades.
 - La existencia de los campos de entropía específica $s(\vec{x}, t)$, densidad de flujo de entropía $\Phi(\vec{x}, t)$ y producción de entropía $\sigma(\vec{x}, t)$ como cantidades constitutivas se asume. Estos campos deben satisfacer la desigualdad de disipación local en el tiempo ($\vec{r} \equiv \vec{0}$) es decir:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho s) + \nabla \cdot (\vec{v} \rho s + \Phi) = \sigma \geq 0, \quad \forall \vec{x}, t. \quad (16)$$

- El *principio de equipresencia* establece que todas las cantidades constitutivas dependen del mismo conjunto de variables ²⁴.

En la Termodinámica Racional, la temperatura y la entropía se introducen como conceptos primitivos sin alguna interpretación física sólida. La noción de estado, que nos llevaría a expresar cualquier atributo de un sistema al tiempo t como una función de los *parámetros de estado* evaluados en el mismo tiempo t , es eliminada y reemplazada por la noción de historia o memoria (que no esta relacionada directamente con la función de memoria de la teoría

²³Ver, por ejemplo, Müller, I & Ruggeri, T. *Extended thermodynamics*, Springer tracts in natural philosophy vol. 37, 1993

²⁴Muschik, W. *Recent Developments in Non-Equilibrium Thermodynamics, Lecture Notes in Physics*, Vol. 199, Springer, Berlin, (1984)

física de los procesos estocásticos); como consecuencia las ecuaciones constitutivas toman la forma de funcionales del tiempo. Estos funcionales no pueden, por otro lado, tomar cualquier forma arbitraria posible, sino que estarán restringidos por la segunda ley de la termodinámica y los criterios de indiferencia material y homogeneidad tensorial. Esta teoría ha alcanzado bastante éxito entre los matemáticos y los mecánicos teóricos debido a su generalidad y rigor matemático; pero es mucho menos apreciada entre los físicos y químicos debido a su falta de justificación mediante argumentos físicos sólidos ²⁵.

0.3.2. Variables internas

Para propósitos prácticos los funcionales constitutivos como \mathcal{M} no resultan muy convenientes, en vez de eso a uno le gustaría tratar con espacios grandes y *funciones constitutivas*. Esto puede lograrse al incorporar a las variables internas ²⁶ α en el espacio de estados. Estas variables son independientes entre si fuera del equilibrio. En equilibrio éstas dependen de las variables de equilibrio de acuerdo con la ley cero ²⁷.

En las termodinámicas extendidas los flujos son incluidos en el espacio de estados. Es posible distinguir al menos dos enfoques en termodinámica irreversible extendida, cada uno de los cuales engloba varios formalismos diferentes. Los dos principales enfoques difieren en la manera en que se explota la información contenida en la igualdad de disipación. La termodinámica extendida, por un lado, vista como un desarrollo posterior y consecuente de la termodinámica racional; emplea la desigualdad de disipación por el llamado método de Liu

²⁵Jou,D., Casas-Vázquez,J., Lebon, G., *Extended Irreversible Thermodynamics*, Springer, Berlin, (1993)

²⁶Coleman, B.D., Owen, D.R., *On the thermodynamics of semi-systems with restrictions on the accessibility of states*, *Arch. Rat. Mech. Anal.* 66, 173-181, (1977), Cooper, J.L.B., *The foundations of thermodynamics*, *J. Math. Anal. Appl.* 17, 172-193, (1967), Duistermaat, J.J., *Energy and entropy as real morphisms for addition and order*, *Synthese* 18, 327-393, (1968)

²⁷Muschik, W., *Fundamentals of non-equilibrium thermodynamics en Non-Equilibrium Thermodynamics with applications to solids*, Springer, Wien, 1993

²⁸ y la termodinámica irreversible extendida (TIE) que utiliza la desigualdad de disipación de manera análoga a como se hace en TIL. En ambos casos, cantidades como el flujo de calor y el tensor de los esfuerzos (o bien, la traza y la parte simétrica sin traza de tal tensor) son incluidas en el espacio de estados. Para la termodinámica irreversible extendida la explotación de la desigualdad de disipación es análoga al tratamiento en TIL de tal modo que se presupone que una *ecuación de Gibbs generalizada* aplica y ésta incluye contribuciones adicionales de las variables extendidas ²⁹.

Como en el caso de la TIL la expresión para la producción de entropía es una suma de productos de flujos y fuerzas. En el caso de elegirse relaciones constitutivas *lineales* entre los flujos y las fuerzas se obtienen ecuaciones diferenciales hiperbólicas, tales como la *ecuación de conducción de calor de Cattaneo*, las cuales generan una velocidad de propagación finita para las perturbaciones ³⁰. El carácter independiente de los flujos como el tensor de esfuerzos y el flujo de calor ha sido demostrado de varias maneras y parte de la violación de la hipótesis de equilibrio local. Frecuentemente se cita el llamado experimento de Reynolds. Reynolds puso piedras en una bolsa de piel, luego llenó con agua hasta el tope y comenzó a torcer la bolsa induciendo corte. El nivel de agua descendió debido a que el empaquetamiento de las piedras se perturba mientras las capas de éstas se deslizan alejándose unas de otras. Como resultado las piedras están más alejadas en promedio creando espacios que llena el agua. Esto implica desde luego que la densidad total decrece al sujetar al sistema a un esfuerzo de corte a temperatura y presión constante. Así la hipótesis de equilibrio local es violada puesto que

²⁸Müller, I & Ruggeri, T. *Extended thermodynamics*, Springer tracts in natural philosophy vol. 37, 1993

²⁹La mayoría de los formalismos de TIE utilizan en estas ecuaciones de Gibbs extendidas a la *entropía fuera de equilibrio* η , el formalismo seguido en esta tesis, conocido como el formalismo de la función de compensación utiliza en su lugar a la *función de compensación*, a fin de tomar en cuenta la no-unicidad de la entropía fuera del equilibrio local, ver sección "El formalismo de la función de compensación"

³⁰García-Colín, L.S.; Olivares-Robles, M.A.; *Physica A*, **220**, 165-172, (1995), para una descripción del transporte hiperbólico en termodinámicas extendidas ver Hernández-Lemus, E., and Orgaz, E., *Hysteresis in non-equilibrium steady states: the role of dissipative couplings*, *Rev. Mex. Fis.* 42, (2002)

la densidad ya no es sólo una función de la presión y la temperatura.

Sin embargo, en décadas pasadas se ha generado un desafortunado debate acerca del significado de la entropía y la temperatura fuera del equilibrio local ³¹. Recientemente ha sido demostrado ³² que el concepto de temperatura retiene el mismo significado físico en sistemas dentro y fuera de equilibrio. Tal demostración está basada en consideraciones generales de la termodinámica, argumentos fenomenológicos y de teoría cinética. De manera independiente se ha llegado a la misma conclusión a través del análisis del acto mismo de medición de la temperatura (y la presión) en el marco de la relación de Gibbs-Duhem fuera del equilibrio ³³.

En la termodinámica extendida (la versión de la termodinámica irreversible extendida relacionada con la termodinámica racional ³⁴) se utilizan ecuaciones adicionales de balance para los flujos. Desde el punto de vista completamente fenomenológico, la validez de tales ecuaciones de balance para cada uno de los flujos es un *ansatz*. Tales ecuaciones de balance pueden, sin embargo derivarse de la teoría cinética mediante la inclusión de flujos de orden superior en el espacio de estados ³⁵, tal derivación, por otro lado parte de la ecuación de Boltzmann que sólo es válida para gases diluidos. Considerando que hay campos asociados adicionales, surge la necesidad de ecuaciones constitutivas adicionales. Frecuentemente se asume que, para los flujos y producciones de orden superior, las ecuaciones constitutivas lineales en las variables extendidas son suficientes. El espacio de estados de la termodinámica extendida incluye flujos, pero no gradientes o derivadas temporales de las variables. Es posi-

³¹Jou, D. & Casas-Vázquez, J.; *Phys Rev E* 45, 8371 (1992). Jou, D. & Casas-Vázquez, *Phys Rev E* 49 1040 (1994), García-Colín, L.S. & Micenmacher, V., *Mol Phys*, 88, 399 (1996) . García-Colín, L.S., *Mol Phys* 86, 697 (1995)

³²Eu, B.B. & García-Colín, L.S., *Phys Rev E* 54 2501, (1996)

³³Bhalekar, A.A., *Pramana Journal of Physics* 53, 2, (1999) p. 331-339

³⁴véase Müller, I & Ruggeri, T. *Extended thermodynamics*, Springer tracts in natural philosophy vol. 37, (1993)

³⁵ver Müller, I & Ruggeri, T. *Extended thermodynamics*, Springer tracts in natural philosophy vol. 37, 1993, también Ikenberry, K. & Truesdell, C.; *J. Rat. Anal.* 5 (1956), 54

ble probar que utilizando relaciones constitutivas en este espacio de estados, las ecuaciones de balance forman un sistema hiperbólico de ecuaciones diferenciales parciales ³⁶. Tales sistemas de ecuaciones permiten velocidades finitas para las perturbaciones.

Recientemente se ha discutido acerca del hecho de que más allá de las cantidades cuyas ecuaciones de balance se han mencionado, algunas veces se necesitan más variables para su descripción única. Algunos ejemplos de esto son las llamadas *variables internas*, parámetros de orden y de *daño*, triadas de Coserrat, directores, tensores de alineación y otros ³⁷. Hay, en principio 2 posibilidades para incluir estas cantidades en una descripción teórica de campo continuo. Es posible introducir campos adicionales y sus ecuaciones de balance en el espacio-tiempo, o bien las variables adicionales pueden *extender* el espacio-tiempo al llamado *espacio mesoscópico* en el que ahora se definen los balances de masa, momento, etc. La primera posibilidad para describir materiales complejos al introducir campos adicionales tiene ya una larga historia en las teorías físicas del continuo. La segunda posibilidad al introducir el espacio mesocópico se originó probablemente en la descripción teórica de los cristales líquidos al tomar la función de distribución de las orientaciones de las moléculas en consideración. Tal hipótesis mesoscópica se ha llevado a la práctica de muy diversas maneras, aunque todas ellas tienen en común la introducción de alguna clase de *función de distribución* o medida de probabilidad en el espacio-tiempo .

Estas consideraciones han llevado a varias personas, entre las que están Nettleton, Muller, Eu, García-Colín, Lebon, Jou y Casas-Vázquez, a proponer una manera alternativa; que de alguna manera actúa como *intermediaria* entre la Termodinámica Irreversible Lineal y la Termodinámica Racional. Este enfoque es actualmente llamado Termodinámica Irreversible

³⁶Weiss, W. *Zur Hierarchie der Erweiterten Thermodynamik* PhD Thesis, TU Berlin, 1990

³⁷Muschik, W. et al, *J. Non. Newt. Fl. Mech.*, 96, (2001), 255-290

Extendida y provee una descripción mesoscópica y causal de los procesos fuera del equilibrio.

Las bases de la Termodinámica Irreversible Extendida pueden ser rastreadas hasta el conocido artículo de Maxwell *On the dynamical theory of gases*, en el cual un término de relajación fue introducido en la ecuación constitutiva de los gases ideales. La presencia de este término, también es encontrada en el tratamiento (bastante más sofisticado y elaborado) de Grad de la teoría cinética de los gases ³⁸, así como por Cattaneo y Vernotte ³⁹ en transferencia de calor más allá del régimen lineal de Fourier. Ya en un contexto más contemporáneo (y más relacionado con la Termodinámica Irreversible Extendida como teoría general) sobresalen los trabajos de Nettleton y Muller en los 60's.

El trabajo de grupos como el de Lebon, Jou y Casas-Vázquez, pero principalmente los de Eu y García-Colín ha revelado que la entropía es definible aún para procesos irreversibles y, en el caso de los últimos, sus investigaciones han revelado que la entropía no es *definible unívocamente* para procesos irreversibles y que existe una cantidad (que Chen y Eu ⁴⁰ llaman *diferencial de compensación*) que sí es una diferencial exacta, si se cumplen las condiciones de integrabilidad. Esta diferencial juega el papel de la diferencial de la entropía definida para un segmento reversible del ciclo considerado por Clausius, y además, la diferencial de entropía se vuelve idéntica con la diferencial de compensación en los procesos reversibles donde la contribución disipativa se anula. Este resultado teórico remueve la objeción que algunos termodinamicistas expresan, respecto a la validez del concepto de entropía en los procesos alejados del equilibrio y lo hace con sólo extender los conceptos esbozados por

³⁸Grad,H., *Principles of the kinetic theory of gases*, en *Handbuch der Physik*, vol. XII, p. 205-294, see p. 214, ed. S. Flügge, Springer-Verlag, (1958), Grad, H., *Commun. Pure Appl. Math.* **2**, 331, (1949)

³⁹Cattaneo, C. *Sulla conduzione del calore*, *Atti del Seminario Matematico e Fisico dell'Università di Modena*, **Vol. 3**, pp. 83-101 (1948-49); Vernotte, P., *Les paradoxes de la théorie continue de l'équation de la chaleur*, *Compte Rendus*, **Vol. 246**, pp. 3154-3155 (1958)

⁴⁰Chen, M. Eu, B.C., *J.Math. Phys.* 34, (7), 3012-29 (1993), Eu, B.C., *Phys. Rev. E* 51, (1), 768-71 (1995)

Clausius en su definición original de entropía.

Solamente bajo circunstancias sumamente especiales existe una forma diferencial pfaffiana para la densidad de entropía fuera del equilibrio, reminiscente de la relación de Gibbs en equilibrio, pero las ecuaciones constitutivas que acompañan a tal diferencial de entropía son la ecuación de Maxwell para el esfuerzo, las ecuaciones de Cattaneo-Vernotte para el flujo de calor y así por el estilo, que; incidentalmente son las precursoras de las bien conocidas relaciones lineales entre flujos y fuerzas de la Termodinámica Irreversible Lineal puesto que estas últimas pueden ser obtenidas de las primeras bajo la suposición de que los flujos generalmente relajan en una escala de tiempo más rápida que las variables conservadas; por lo tanto, la relación de Gibbs extendida no puede ser una diferencial exacta en tal escala de tiempo, pero en escalas de tiempo más largas reduce a la relación de Gibbs de equilibrio local que es una diferencial exacta. En circunstancias más generales aparece una forma diferencial pfaffiana para la diferencial de compensación que se reduce a la relación de Gibbs de equilibrio local, una forma diferencial pfaffiana para la densidad de entropía. Esta función de compensación junto con su análoga de equilibrio proveen toda la información termodinámica para el sistema de interés.

Una parte importante del poder del formalismo de la termodinámica de equilibrio, como teoría reside en su habilidad para interrelacionar varias cantidades macroscópicas y sus derivadas con variables intensivas tales como la densidad, temperatura y así por el estilo. Esta habilidad se deriva de la integrabilidad de la entropía o de otras diferenciales relacionadas ⁴¹. El hecho de que la diferencial de entropía para procesos irreversibles no pueda ser una forma diferencial pfaffiana la priva aún de la más remota posibilidad de ser una diferencial exacta. Esta situación es solucionada si la diferencial de compensación es usada, bajo la suposición

⁴¹Chen, M.; Eu, B.C., *J.Math. Phys.* 34, (7), 3012-29 (1993)

de integrabilidad, puesto que la forma diferencial de compensación es una pfaffiana que es, en principio, integrable, si las condiciones de integrabilidad se satisfacen.

Así, las técnicas que hemos aprendido de la termodinámica de equilibrio son *extendidas* a situaciones de no-equilibrio al usar la diferencial de compensación bajo la suposición de integrabilidad ⁴². Es adecuado remarcar el hecho de que una trayectoria cerrada de integración debe incluir un segmento reversible en el subespacio de equilibrio del espacio de Gibbs de no-equilibrio, dado que el sistema no puede ser espontáneamente restaurado al estado original sólo por procesos irreversibles.

0.3.3. El formalismo de la *Función de Compensación o Calortropía*

De entre las diversas propuestas para la construcción de una teoría termodinámica formal para los procesos que se manifiestan lejos de la condición de equilibrio, actualmente consideramos a la desarrollada por B.C. Eu ⁴³ como aparentemente mas adecuada, primero porque los métodos que ésta plantea parecen concordar mas con los métodos de la termodinámica clásica (de equilibrio) sin una necesidad tan grande de argumentos extra-termodinámicos, para la construcción final del cuerpo de la teoría. En segundo lugar porque este formalismo comparte la estructura matemática elegante y sencilla (y porque no decirlo bella) que la formulación de Caratheodory ⁴⁴ da a la termodinámica clásica.

Al hacer esto Eu clarifica el significado de términos tales como *lejos del equilibrio* ya que al cuantificar el alejamiento que un sistema tiene de tales estados, es posible establecer regímenes en los cuales las ecuaciones constitutivas lineales ya no son adecuadas para la de-

⁴²Chen, M.; Eu, B.C., *J.Math. Phys.* 34, (7), 3012-29 (1993), Eu, B.C., *Phys. Rev. E* 51, (1), 768-71 (1995)

⁴³Eu, B.C., *Kinetic theory and irreversible thermodynamics*, New York : J. Wiley, (1992), Eu, B.C., *Phys. Rev. E* 51, (1), 768-71 (1995)

⁴⁴Caratheodory, C. *Math. Ann.* 67, 355 (1909)

scripción del fenómeno. Eu se da a la tarea de elaborar su formalismo bajo la hipótesis de que la termodinámica irreversible y la teoría cinética de la materia no son ya, entidades separadas, especialmente en el caso de procesos irreversibles no lineales que ocurren en sistemas no locales, ya que estos obedecen a la dinámica subyacente al *problema de muchos cuerpos* que está involucrado en los niveles atómico y molecular de descripción, con escalas de tiempo ya no tan alejadas de la escala de tiempo que describe procesos irreversibles no lineales⁴⁵. Para lograr esto se toma el punto de vista de que "[...] *"Las ecuaciones cinéticas irreversibles, tales como la famosa ecuación de Boltzmann, son ecuaciones fundamentales que soportan a las ecuaciones de la dinámica microscópica que describe el movimiento de las partículas, tales como las ecuaciones de Newton o de Schrödinger, que serán tomadas como postulado para la descripción mesoscópica del comportamiento de un sistema macroscópico"* [...]"⁴⁶ y a partir de ello desarrollar métodos de solución para estos con la visión de desarrollar una teoría de los procesos irreversibles consistente con las leyes de la termodinámica.

Ahora bien existe un punto mas que debemos evaluar en camino a considerar a esta teoría como una extensión adecuada de la termodinámica para sistemas lejos del equilibrio local, este punto es ¿ Son aplicables los métodos de la Termodinámica Irreversible Extendida según el formalismo de la *calortropía* o función de compensación, de B.C. Eu a problemas concretos ? ¿ Realmente reproduce este formalismo los resultados experimentales?.

El tema central de este trabajo es el desarrollo, dentro de la termodinámica de los procesos irreversibles, de formalismos que puedan tomar en cuenta regímenes no-lineales de compor-

⁴⁵Eu, B.C. *Nonequilibrium ensemble method and irreversible thermodynamics in Lectures on thermodynamics and statistical mechanics: Proceedings of the XXIII Winter Meeting on Statistical Physics, Cuernavaca (México) 1994*, Ed. Costas, M; Rodríguez, R. and Benavides, A.L. World Scientific Singapore (1994), Eu, B.C. *J. Chem. Phys.* 103, (24), 10652-62, (1995), Eu, B.C. *J. Chem. Phys.* 102, (18), 7169-79, (1995), Eu, B.C. *J. Chem. Phys.* 85, (3), 1592-602, (1986)

⁴⁶Eu, B.C. *J. Chem. Phys.* 102, (18), 7169-79, (1995)

tamiento y discernir entre su caracterización mediante la expansión del espacio de variables. Se consideran además de las variables llamadas localmente conservadas, como los campos de densidad de masa, energía interna y momento, que usualmente se consideran independientes; variables adicionales relacionadas principalmente con los gradientes espacio-temporales de éstas o modificando las ecuaciones constitutivas (que forman el conjunto de ecuaciones de “cerradura” para las ecuaciones de conservación de los campos de densidad, energía, etc. y juegan un papel análogo al de las ecuaciones de estado en termodinámica de equilibrio) a fin de incluir no linealidades y efectos de orden superior, específicamente aplicados en la caracterización de fenómenos críticos fuera del equilibrio local.

Los orígenes: el trabajo de Clausius

Dentro de los intentos por “extender” el intervalo de validez de la Termodinámica Irreversible Lineal se han elaborado diversas teorías (agrupadas todas ellas bajo el nombre genérico de Termodinámica Irreversible Extendida (TIE)) tales como: termodinámica racional, de variables internas, enfoque ondulatorio, variacional, de redes, extendida, etc.; actualmente consideramos que el enfoque más fructífero está basado en una generalización del teorema de Carnot a estados fuera de equilibrio ⁴⁷.

Éste se justifica con base en un análisis de la desigualdad de Clausius y de la noción del calor no compensado que al tomarse en cuenta genera una cantidad conocida como función diferencial de compensación cuya integral cíclica sobre el proceso se anula a pesar de ser un proceso de carácter irreversible.

$$\exists d\Psi \rightarrow \oint d\Psi = 0.$$

⁴⁷Eu, B.C., *Phys. Rev. E* 51, (1), 768-71 (1995)

Esta función coincide con la entropía de Clausius en la medida en que los procesos se vuelven reversibles, esto es:

$$\lim_{reversible} \Psi = S_{Clausius}.$$

O bien:

$$\oint_{rev} \frac{dQ}{T} = \oint_{rev} d\Psi = 0. \quad (17)$$

De la definición de calor no compensado para procesos irreversibles:

$$N = - \oint \frac{dQ}{T} \geq 0 \rightarrow \oint \frac{dQ}{T} + \oint dN = 0. \quad (18)$$

Por lo que podemos definir:

$$d\Psi = \frac{dQ}{T} + dN \rightarrow \forall_{proceso} \oint d\Psi = 0. \quad (19)$$

Con lo cual podemos escribir de manera similar la primera y la segunda leyes de la termodinámica, a saber:

Primera Ley $\exists U \rightarrow \oint dU = 0.$

Segunda Ley $\exists \Psi \rightarrow \oint d\Psi = 0.$

Esta función presenta además una forma diferencial Pfaffiana, derivable de un balance para la entropía de no-equilibrio (lo que nos asegura su integrabilidad independiente de la

trayectoria, lo cual la convierte en una función de estado)⁴⁸.

$$\oint d\Psi = \int_0^\tau \frac{d\Psi}{dt} dt = 0. \quad (20)$$

Pero como es una variable no conservada, su derivada temporal está dada por una ecuación de continuidad, por lo que; en forma local:

$$\frac{d\Psi}{dt} = \int_V \left(\frac{\partial(\rho\Psi)}{\partial t} + \nabla \cdot (u\rho\Psi) \right) dV. \quad (21)$$

Además:

$$T^{-1} \frac{dQ}{dT} = - \int \nabla \cdot \left(\frac{Q_c}{T} \right) \cdot dr. \quad (22)$$

$$\frac{dN}{dt} = \int_V \rho \Xi_c dr. \quad (23)$$

De donde obtenemos la expresión local para la densidad de calortropía:

$$\rho \frac{d\Psi}{dt} = \nabla \cdot \left(\frac{Q_c}{T} + \rho \Xi_c \right). \quad (24)$$

Que, como muestra Eu se puede escribir como una 1 – forma Pfaffiana⁴⁹.

⁴⁸Chen, M.; Eu, B.C., *J.Math. Phys.* 34, (7), 3012-29 (1993)

⁴⁹de la teoría de formas diferenciales sabemos que una 1-forma es una expresión del tipo: $dy(x_i) = w_i dx_i$ donde las x_i 's son independientes por lo que la 1-forma genera una diferencial exacta (que es por tanto integrable), muy similar a una relación de Gibbs, véase por ejemplo, von Westenholtz, C., *Differential forms in Mathematical Physics*, North-Holland, Amsterdam, (1981)

Forma local de la función de compensación

Una expresión local *de campo* para la función de compensación será pues mucho más útil:

$$\frac{d\Psi}{dt} = \int_V \left[\frac{\partial \rho \Psi^\dagger}{dt} + \nabla \cdot (\vec{u} \rho \Psi^\dagger) \right] dV, \quad (25)$$

Escribimos también las contribuciones compensada y no-compensada como cantidades locales (e.g. $\Psi^\dagger = \Psi/m$, donde m es la unidad de masa) como sigue:

$$T^{-1} \frac{dQ}{dt} = T^{-1} \int_B d\mathcal{B} \cdot (-1)Q^C = - \int_V \nabla \cdot \left(\frac{Q^C}{T} \right) dV. \quad (26)$$

$$\frac{dN}{dt} = \int_V \rho \sigma_{ne}^\dagger dV. \quad (27)$$

El significado físico de σ_{ne}^\dagger es la tasa local de producción de calor no compensado y no debe ser confundida con la así llamada *producción de entropía*, salvo en los casos en que apliquen la hipótesis de equilibrio local, pues la entropía sólo está bien definida en los segmentos reversibles de este ciclo ⁵⁰. El término Q^C es la cantidad de calor *compensado* por procesos reversibles internos en el sistema.

La expresión de campo para la *función de compensación* se lee:

$$\rho \frac{d\Psi^\dagger}{dt} = -\nabla \cdot \left(\frac{Q^C}{T} \right) + \rho \sigma_{ne}^\dagger. \quad (28)$$

Definimos las siguientes *densidades* o cantidades locales. Sea \mathcal{E} la densidad de energía, \mathcal{P} el tensor de esfuerzos por unidad de volumen, \vec{Q} el flujo de calor, y \vec{J}_a el flujo de masa del componente a . Para el tensor de esfuerzos podemos escribir:

$$\mathcal{P} = \sum_{a=1}^r \mathcal{P}_a = \sum_{a=1}^r (\Pi_a + \Delta_a \delta + p_a \delta). \quad (29)$$

⁵⁰Meixner, J. *On the Foundations of Thermodynamics of Processes in A Critical Review of Thermodynamics*, Ed. Stuart, E.B. Mono Book, Baltimore (1970)

Π_a es el tensor de esfuerzo cortante para el componente a:

$$\Pi_a = \frac{(\mathcal{P}_a + \mathcal{P}_a^t)}{2} - \frac{1}{3}\delta\text{Tr}(\mathcal{P}_a). \quad (30)$$

Δ_a es el esfuerzo normal de exceso para el componente a:

$$\Delta_a = \frac{1}{3}\delta\text{Tr}(\mathcal{P}_a) - p_a. \quad (31)$$

p_a es la presión parcial del componente a y δ el tensor unitario en 3 dimensiones.

Si escribimos todo de manera local:

$$\rho \frac{dv}{dt} = \nabla \cdot \vec{u} \rightarrow \frac{d\rho}{dt} = -\nabla \cdot (\rho\vec{u}). \quad (32)$$

$$\rho \frac{dC_a}{dt} = -\nabla \cdot \vec{J}_a. \quad (33)$$

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = \nabla \cdot \mathcal{P} + \rho\mathcal{F}_{ext}. \quad (34)$$

$$\rho \frac{d\mathcal{E}}{dt} = -\nabla \cdot \vec{Q} - \mathcal{P} : \nabla\vec{u} + \sum_a \vec{J}_a \cdot \mathcal{F}_{ext,a}. \quad (35)$$

$v = \rho^{-1}$ es el volumen específico, $C_a = \frac{\rho_a}{\rho}$ es la fracción masa del componente a , \mathcal{F}_{ext} y $\mathcal{F}_{ext,a}$ son respectivamente la fuerza externa total por unidad de volumen y la fuerza parcial externa por unidad de volumen para el componente a . Habiendo escrito esto notamos que la *forma local de la segunda ley de la termodinámica*⁵¹, es decir, $\rho\sigma_{ne}^\dagger \geq 0$ impone condiciones en la evolución de las densidades locales.

A fin de hacer explícitas estas condiciones definimos el flujo de calor y la producción de calor no compensado como sigue:

$$\vec{J}^C = \frac{\vec{Q}^C}{T} = \sum_a \frac{\vec{Q}_a^C}{T} \quad (36)$$

⁵¹Resulta muy importante hacer notar que, en general no se puede probar tal expresión en el contexto del formalismo de Eu (o, en general de las termodinámicas irreversibles extendidas). Sin embargo, es común que esta condición se presente como requerida, por ejemplo en Eu, B.C., *Phys. Rev. E* 51, (1), 768-71 (1995). Una discusión muy interesante se puede hallar en del Río J. A. y López de Haro, M., On the criteria for deriving approximations of different orders in extended irreversible thermodynamics *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **14**, pag 59-72. (1990)

$$\vec{J}^C = \sum_a \frac{\vec{Q}_a - \mu_a^\dagger \vec{J}_a + \dots}{T}. \quad (37)$$

$$\sigma_{ne} = \rho \sigma_{ne}^\dagger. \quad (38)$$

$$\sigma_{ne} = -T^{-1} \sum_a (\mathcal{P}_a - p_a \delta) : \nabla \vec{u} + \vec{Q}_a^C \cdot \nabla \ln T + \vec{J}_a \cdot (\nabla \mu_a^\dagger - \mathcal{F}_{ext,a}) + \dots \geq 0. \quad (39)$$

Y por tanto, la evolución temporal de la *función de compensación* está dada por:

$$\frac{d\Psi^\dagger}{dt} = T^{-1} \left[\frac{d\mathcal{E}}{dt} + p \frac{dv}{dt} - \sum_a \mu_a^\dagger \frac{dC_a}{dt} - \sum_a \mathcal{X}_a : \frac{d\mathcal{P}_a}{dt} \right]. \quad (40)$$

Si escribimos esta ecuación diferencial en el lenguaje de las formas diferenciales:

$$d_t \Psi^\dagger = T^{-1} [d_t \mathcal{E} + p d_t v - \sum_a \mu_a^\dagger d_t C_a - \sum_a \mathcal{X}_a : d_t \mathcal{P}_a]. \quad (41)$$

Como podemos ver T^{-1} es un factor integrante de la 1-forma diferencial relacionada con Ψ^\dagger ⁵².

Forma de Gibbs generalizada ($T d\Psi$)

El formalismo de la calotropía posee un espacio de variables muy similar al conjunto gibbsiano característico de la termodinámica clásica; por lo cual es razonable esperar que algunas de las características geométricas-topológicas del G-espacio sean heredadas por el espacio termodinámico extendido⁵³.

Espacio extendido de variables (\mathcal{G} -espacio) en el formalismo de la función de compensación

La entropía fuera del equilibrio local y la Conjetura de Meixner

Cabe mencionar que la entropía fuera de equilibrio (que se utiliza en la mayor parte de las extensiones a la termodinámica) no es, en general, una diferencial exacta, lo que llevó a J.

⁵²Chen, M.; Eu, B.C., *J.Math. Phys.* 34, (7), 3012-29 (1993)

⁵³Eu, B.C. *J. Chem. Phys.* **103**, (24), 10652-62, (1995), Eu, B.C. *J. Chem. Phys.* **102**, (18), 7169-79, (1995)

Meixner⁵⁴, a postular su conjetura sobre la imposibilidad de construir unívocamente expresiones para la entropía fuera del equilibrio. La función de compensación como una extensión natural de la entropía termodinámica al ser la primera, una función de estado que represente a los sistemas fuera de equilibrio. Para estos, es posible, al menos en principio calcular las funciones explícitas para la calortropía y el calor no-compensado lo que proporcionaría una “medida de alejamiento del equilibrio“ algo que usualmente queda muy vagamente definido en otros enfoques teóricos.

⁵⁴Meixner, J. *On the Foundations of Thermodynamics of Processes in A Critical Review of Thermodynamics*, Ed. Stuart, E.B. Mono Book, Baltimore (1970), Meixner, J.E., *Rheol. Acta* 12, 465, (1973)

Fenómenos críticos: Generalidades

Si nos fijamos en la noción más simple de *fase* diremos que una fase es una región donde el estado de la materia es uniforme en todas partes, tanto en su composición química como en las variables que determinan su estado físico. Así una *transición de fase* refiere al hecho de que un sistema termodinámico sufra un cambio de uno de estos estados uniformes a otro. Cada transición está asociada con una región en la cuál existe una *falla* en los criterios de estabilidad de fase generados por la ecuación fundamental del sistema. Es importante tomar en cuenta que éstas fallas tienen su origen más fundamental en la dinámica de las fluctuaciones del sistema. Si realizamos un análisis cuantitativo de las fluctuaciones en tales sistemas veremos que las fluctuaciones son afectadas de manera decisiva por los detalles de la relación fundamental subyacente. En contraste, los valores promedio de los parámetros extensivos reflejan sólo la parte estable de la relación termodinámica fundamental asociada.

Probablemente el primer intento por sistematizar o clasificar las transiciones de fase fue propuesto por P. Ehrenfest ¹. Ellos definieron el comportamiento termodinámico de las transiciones de fase en términos de las derivadas de la energía de Gibbs molar en la transición, ya que observaron que su comportamiento analítico es anómalo en las transiciones de fase. En este esquema definieron una *transición de fase de primer orden*² como aquel proceso en el

¹Ehrenfest, P., and Ehrenfest, T., *Foundations of the statistical approach in mechanics*, North Holland, 1973, traducción del artículo *Begriffliche Grundlagen der statischen Auffassung in der Mechanik*, aparecido como artículo número 6 del Volumen IV:2:II de la *Encyklopädie Der Mathematischen Wissenschaften*, editado por B. G. Teubner en Leipzig, (1912)

²La denominación transiciones de primer orden, segundo orden, etc. ha caído en desuso, por carecer de la

cual la energía de Gibbs molar es continua pero sus derivadas como la entropía, el volumen o la magnetización son discontinuas, por lo que en general el proceso estará acompañado de intercambio de *calor latente* de algún tipo; estas transiciones también son llamadas transiciones discontinuas de fase ³.

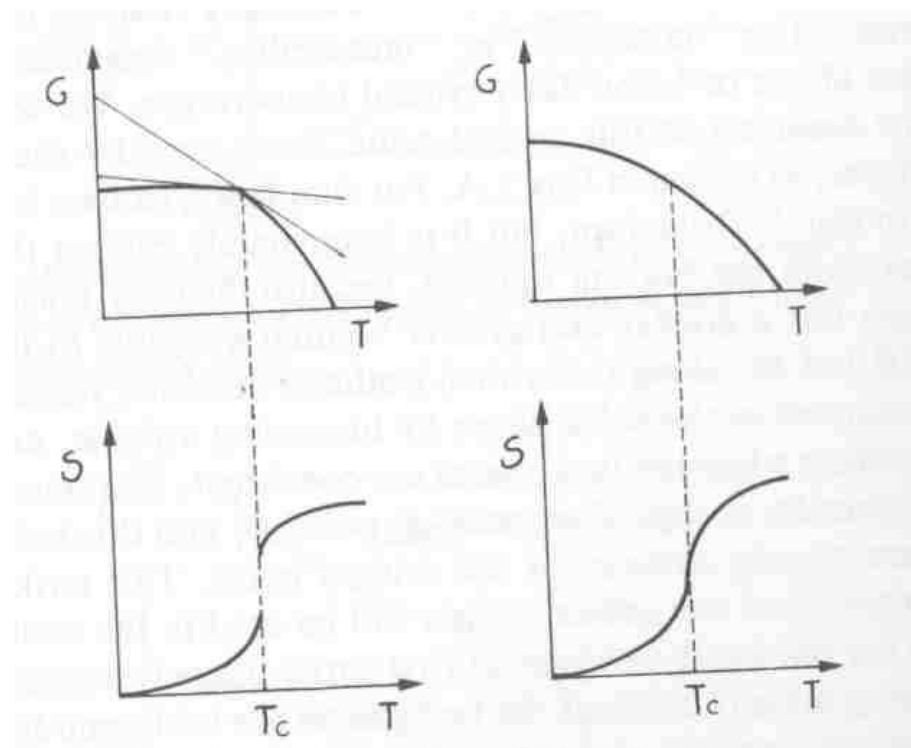


Figura 1: Transiciones de fase discontinua y continua

De manera similar se define una *transición de fase continua* como aquel proceso en el cual la energía de Gibbs molar y sus primeras derivadas permanecen continuas, pero sus derivadas de segundo orden o superiores son discontinuas, por lo que, no habrá calor latente asociado. En la figura 1 podemos observar la diferencia entre una transición de fase discontinua y una continua. Observamos la inexistencia de un *calor latente* en el caso de la transición continua.

generalidad necesaria, ver, por ejemplo Callen, H.B. *Thermodynamics and an Introduction to thermostatics*, Wiley, 1985

³García-Colín, L.S. *Introducción a la Termodinámica Clásica*, Trillas, México (1995)

Es, sin embargo en las transiciones continuas que se ha presentado un verdadero reto a la estructura conceptual de la termodinámica. La termodinámica clásica predice el hecho de que las susceptibilidades termodinámicas (relacionadas con las derivadas de orden superior de los potenciales termodinámicos, como la ya mencionada energía libre de Gibbs) presentan divergencia en el punto crítico y la estructura general de la termodinámica sugiere fuertemente la forma analítica (o perfil) de estas divergencias. Las susceptibilidades de hecho divergen, pero la forma de estas divergencias difiere de lo esperado. Además, tales divergencias exhiben ciertas regularidades que hacen pensar en la presencia de un principio integrador cuya explicación sobrepasa los resultados de la termodinámica clásica ⁴.

La observación experimental del papel que las fluctuaciones (de tamaño enorme) juegan en la cercanía de los puntos críticos data de 1869 cuando Andrews ⁵ reportó el fenómeno de *opalescencia crítica* de los fluidos. La dispersión de luz debida a las enormes fluctuaciones en la densidad tornan la apariencia del agua en lechosa y opaca en la vecindad de la temperatura y presión crítica (647.29 K, 22.09 MPa). El calentar o enfriar el agua una fracción de Kelvin (o la variación en la presión comparable en magnitud) restauran el agua a su acostumbrada apariencia transparente. La intensidad de la luz dispersada por un fluido se incrementa enormemente debido a las correlaciones espaciales de largo alcance que existen entre las moléculas en la vecindad del punto crítico. En la figura 2 podemos observar una fotografía de un fenómeno óptico relacionado, presente en la transición superfluida del Helio.

Para discutir el fenómeno de opalescencia crítica analizaremos la transición líquido-vapor; con este fin resulta útil definir la función de correlación densidad-densidad estática

⁴Para una introducción al estudio de los fenómenos críticos véase Stanley, H.E. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, London (1971), respecto al papel de las divergencias ver Widom, B., *J. Chem. Phys* 43, 11, 3898, (1965), Widom, B. *J. Phys. Chem.* 100, 13190-99, (1996)

⁵Andrews, T., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 159, 575, (1869)

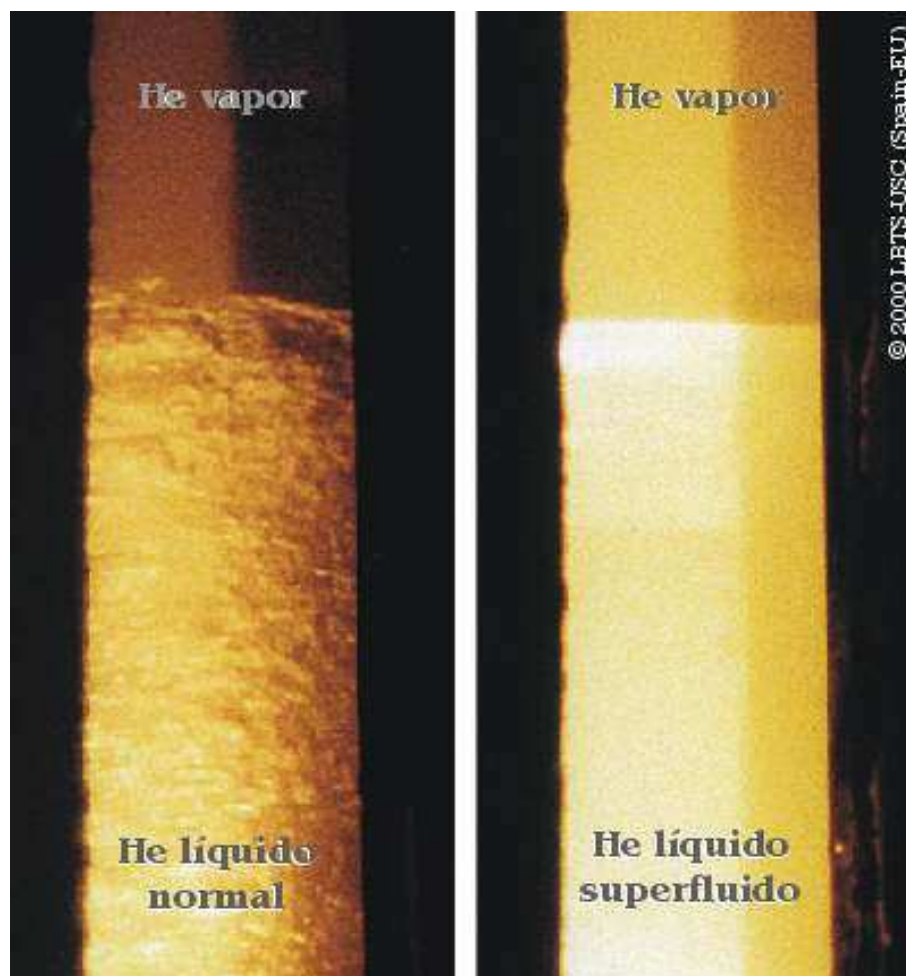


Figura 2: Transición superfluida del Helio (efectos ópticos)

6:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') \equiv \langle \delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}') \rangle \quad (1)$$

Esta función mide la correlación de las fluctuaciones en la densidad en dos diferentes puntos del fluido \vec{r} y \vec{r}' separados una distancia $|\vec{r} - \vec{r}'|$. Conforme $|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty$ las fluctuaciones en la densidad entre estos dos puntos no deben estar correlacionadas de tal forma que

⁶Berne, B.J., Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, (1978), también Mukamel, S., *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, New York (1995)

esperamos que:

$$\lim_{|\vec{r}-\vec{r}'|\rightarrow\infty} G(\vec{r}, \vec{r}') = 0. \quad (2)$$

Ahora bien, en un sistema espacialmente uniforme $G(\vec{r}, \vec{r}')$ debe ser invariante respecto a una traslación arbitraria \vec{a} es decir, $G(\vec{r} + \vec{a}, \vec{r}' + \vec{a}) = G(\vec{r}, \vec{r}')$ lo que requiere que $G(\vec{r}, \vec{r}') = G(\vec{r} - \vec{r}')$, por lo que $G(\vec{r}, \vec{r}')$ solo dependerá de la distancia de separación entre los dos puntos ⁷.

El factor de estructura $S(\vec{q})$.

$$S(\vec{q}) \equiv \langle |\delta\rho(\vec{q})|^2 \rangle = \langle \sum_{i,j} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle. \quad (3)$$

se puede expresar en función de $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}'$ como

$$S(\vec{q}) = V \int d^3\vec{R} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R})} G(\vec{R}). \quad (4)$$

La intensidad de la luz dispersada por el fluido es proporcional a $S(\vec{q})$, o más explícitamente a $\frac{S(\vec{q})}{S^0(\vec{q})} = \rho^{-1} \int_V d^3\vec{R} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R})} G(\vec{R})$. Usualmente en los fluidos simples $G(\vec{R})$ tiene un alcance típico de $10^{-10}m$ ⁸ que es muy pequeño comparado con la longitud de onda de la luz, de tal forma que el factor de fase $e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R})}$ varía muy lentamente en comparación con $G(\vec{R})$ y puede ser reemplazado por la unidad, en cuyo caso la intensidad de la luz dispersada es esencialmente independiente del ángulo de dispersión. En la vecindad del punto crítico $G(\vec{R})$ es de muy largo alcance, de tal forma que el factor $e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R})}$ no puede ser ignorado. La intensidad integrada es, por lo tanto una función altamente dependiente del ángulo de dispersión para esta región. Si tomamos la expresión para la fluctuación en el número de partículas de un ensamble gran canónico de equilibrio $\langle \Delta N^2 \rangle = \beta^{-1} V \rho^2 \chi_T$ y recordamos que $\langle \Delta N^2 \rangle = \int_V d^3r \int_V d^3r' G(\vec{r} - \vec{r}')$ notamos que $\frac{S(\vec{q})}{S^0(\vec{q})} = \beta^{-1} \rho \chi_T$, pero cerca del punto

⁷Yeomans, J.M. *Statistical Mechanics of Phase transitions*, Oxford Science, Publications, New York (1992)

⁸Berne, B.J. y Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, (1978)

crítico χ_T diverge ⁹, de donde se sigue que la intensidad de la luz dispersada se incrementa muy fuertemente conforme nos aproximamos al punto crítico. De hecho hay tal intensidad en la luz dispersada que el fluido se ve nebuloso u opalescente y este es justamente el fenómeno de opalescencia crítica.

Observamos que un valor grande de χ_T corresponde a un incremento en el alcance de las correlaciones y también a un incremento de la intensidad de la luz dispersada, por lo que los tres fenómenos, incremento en las fluctuaciones de la densidad, divergencia de la compresibilidad isotérmica e incremento en la longitud de correlación están relacionados. Una de las primeras propuestas para explicar el fenómeno de opalescencia crítica fue debida a Ornstein y Zernike, dada la importancia de algunos de los conceptos que introdujo tal estudio esbozaremos de manera breve en que consistió. En la expresión del factor de estructura dada por la ecuación (3) notamos que los términos con $i = j$ no han sido excluidos. Por lo tanto $G(\vec{R})$ contiene correlaciones entre partículas idénticas (*autocorrelación*). Si separamos las contribuciones mixtas de las de autocorrelación obtenemos:

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = \rho\delta(\vec{r} - \vec{r}') + \rho^2\Gamma(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (5)$$

En esta expresión el primer término es debido a la autocorrelación y el segundo término es debido a correlaciones entre partículas distintas. Puesto que $G(\vec{r} - \vec{r}')$ tiene dimensiones de ρ^2 , $\Gamma(\vec{r} - \vec{r}')$ es adimensional. Definimos ahora la función de correlación directa $C(\vec{r})$ de tal modo que su transformada de Fourier espacial sea $\hat{C}(\vec{q})$

$$\hat{C}(\vec{q}) \equiv \frac{\hat{\Gamma}(\vec{q})}{1 + \rho\hat{\Gamma}(\vec{q})}. \quad (6)$$

Donde $\hat{\Gamma}(\vec{q})$ es la transformada de Fourier de $\Gamma(\vec{r})$. Con lo cual podemos escribir:

$$\frac{S(\vec{q})}{S^0(\vec{q})} = 1 + \rho\hat{\Gamma}(\vec{q}) = [1 - \rho\hat{C}(\vec{q})]^{-1}. \quad (7)$$

⁹Stanley, H.E. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, London (1971), ver también Hohenberg, P.; Halperin, B.I. *Rev. Mod.Phys.* 49, 435, (1977)

De tal forma que si determinamos $\hat{C}(\vec{q})$ tendremos elementos suficientes para describir el fenómeno de opalescencia crítica. Es posible mostrar que $\hat{C}(\vec{q})$ no depende fuertemente de la temperatura. Notemos que conforme $T \rightarrow \infty$ las interacciones moleculares pierden importancia relativa por lo que $\frac{S(\vec{q})}{S^0(\vec{q})} \rightarrow 1$ de donde $\hat{C}(\vec{q}) \rightarrow 0$. Por otro lado, a medida que $T \rightarrow T_c$, $\lim_{q \rightarrow 0} \frac{S(\vec{q})}{S^0(\vec{q})} \rightarrow \infty$ y por lo tanto $\lim_{q \rightarrow 0} \hat{C}(\vec{q}) \rightarrow \rho^{-1}$ que es finita. Así pues, $C(\vec{R})$ permanece de corto alcance conforme $T \rightarrow T_c$ a diferencia de $\Gamma(\vec{R})$ que diverge.

Si $C(\vec{R})$ es de corto alcance, no es irrazonable suponer que las integrales de la forma $\int_0^\infty d^3 R R^l C(\vec{R})$ son finitas. Esto permite expresar $\hat{C}(\vec{q})$ como un desarrollo en potencias de q . Esto puede lograrse desarrollando el factor de fase $e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}$ en una serie de Taylor alrededor de $q = 0$. A segundo orden en q tenemos $\hat{C}(\vec{q}) = C_0 - C_2 q^2$ con $C_0 \equiv 4\pi \int_0^\infty dR R^2 C(\vec{R})$ y $C_2 \equiv \frac{2\pi}{3} \int_0^\infty dR R^4 C(\vec{R})$ lo que nos arroja:

$$\frac{S(\vec{q})}{S^0(\vec{q})} = R_0^2 [q_0^2 + q^2], \quad (8)$$

en donde $R_0^2 \equiv \rho C_2$ y $q_0^2 \equiv \frac{1-\rho C_0}{R_0^2}$ y, debido a que la función de correlación directa es de corto alcance, las integrales C_0 y C_2 (y, por lo tanto R_0 y q_0) se espera sean finitas y *bien comportadas* conforme $T \rightarrow T_c$. Se sigue que:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{S(\vec{q})}{S^0(\vec{q})} = R_0^2 q_0^2 = \beta(\rho \chi_T)^{-1}. \quad (9)$$

La ecuación anterior nos da una relación entre R_0 y q_0 . Usualmente consideramos que R_0 varía poco con la densidad y la temperatura. Podemos pues escribir:

$$\frac{S(\vec{q})}{S^0(\vec{q})} = \beta^{-1} \rho \chi_T \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{q}{q_0}\right)^2} \right]. \quad (10)$$

Esta es una función lorentziana de q conocida como la aproximación de *Ornstein-Zernike*. Está basada en las siguientes aproximaciones:

1. La función de correlación directa es de corto alcance

2. $\hat{C}(\vec{q})$ puede ser desarrollada en una serie de potencias en q
3. Para valores pequeños de q es posible despreciar los términos de $\mathcal{O}(q^3)$ y superiores.

La última restricción limita la validez de la aproximación a valores pequeños de q , es decir distancias \vec{R} grandes. La inversión de Fourier de 10 nos da la forma asintótica de $G(\vec{R})$ para valores grandes de \vec{R} es decir:

$$G(\vec{R}) \sim \frac{1}{R_0^2} \frac{e^{-q_0 R}}{R} \quad (11)$$

En la expresión anterior el alcance de las correlaciones esta determinado por el valor de q_0^{-1} , el cual nos permite definir una longitud característica ¹⁰ $\zeta = q_0^{-1}$. ζ es llamada la *longitud de correlación*. Es importante hacer notar que conforme $T \rightarrow T_c$, $\hat{C}(\vec{q}) \rightarrow \rho^{-1}$ y es posible mostrar de $\hat{C}(\vec{q}) = C_0 - C_2 q^2$ que $\lim_{T \rightarrow T_c} q_0 = 0$ de donde en el punto crítico la longitud de correlación se torna formalmente infinita y $G(\vec{R})$ se vuelve de muy largo alcance.

Existe evidencia indirecta de que la aproximación de Ornstein-Zernike es incorrecta. Por ejemplo, esta aproximación predice que la longitud de correlación diverge con el mismo exponente crítico que la susceptibilidad χ_T lo que contradice la evidencia experimental. Sin embargo, el modelo de Ornstein y Zernike introdujo conceptos tan importantes en el desarrollo de la teoría de los fenómenos críticos, tales como la longitud de correlación y los desarrollos en series de q (que permitieron sentar las bases para los desarrollos en series de temperatura reducida, los aproximantes de Padé y aún el enfoque del grupo de renormalización) que hacen que a pesar de sus limitaciones se le considere un enfoque teórico fundamental en el área.

¹⁰Este resultado es válido si se considera que la función de distribución en cada punto es similar a la de equilibrio, se ha llamado a esto una cerradura de equilibrio local

0.1. Transiciones de fase críticas

Tratamientos similares a los ya mencionados, se han dado a fenómenos como las transiciones de magnetización y otras. Si estudiamos estos fenómenos mediante un análisis geométrico de las superficies termodinámicas observamos lo siguiente: fijémonos en un punto sobre la *curva de coexistencia de fases* cercano al punto crítico (es decir el lugar geométrico donde las susceptibilidades asociadas divergen). Si analizamos la función de Gibbs, por ejemplo, en la cercanía de este punto observaremos que existen al menos dos mínimos locales de esta función en el intervalo (condición necesaria para una transición de fase), conforme nos acercamos al punto crítico los dos mínimos en la energía de Gibbs coalescen. Para todos los puntos más allá de este punto crítico existe un mínimo local en la energía de Gibbs que es único (sólo hay una fase *estable*), sin embargo, conforme nos acercamos al punto crítico este mínimo local se aplana, más adelante desarrolla una curvatura inestable que eventualmente divide la región en dos mínimos locales. En términos técnicos el sistema sufre una *bifurcación* ¹¹.

De acuerdo con la interpretación en términos de la teoría clásica de fluctuaciones, el hecho de que el mínimo en la energía de Gibbs se aplane en la región cercana al estado crítico implica la ausencia de una fuerza que *restaure* el efecto de las fluctuaciones que alejan al sistema del punto crítico y de allí que estas fluctuaciones sean divergentes. El punto crítico es una *atractor local* en el espacio termodinámico.

Ésta concepción clásica del desarrollo de las transiciones de fase fue formulada por Lev Landau y Vitali Ginzburg ¹² y desarrollado de manera generalizada por Tisza ¹³. La idea

¹¹Ma, S.K. *Modern theory of critical phenomena*, Addison-Wesley, (1976)

¹²Landau, L.D. & Lifschitz, E.M., *Statistical Physics*, Pergamon Press, Oxford, (1991)

¹³Tisza, L., *Generalized Thermodynamics*, MIT Press, (1966) ver especialmente artículos 3 y 4

esencial de la teoría era realizar un desarrollo de un potencial termodinámico conveniente (usualmente denominado el funcional de energía libre) en una serie de potencias de $(T - T^c)$, la desviación de la temperatura de su valor en el punto crítico sobre la curva de coexistencia de fases. Un análisis cualitativo de este funcional permitía determinar los signos relativos de los coeficientes y de allí inferir el comportamiento de las susceptibilidades. Sin embargo a pesar de que la teoría de Landau-Tisza es una teoría basada en los postulados más fundamentales de la termodinámica con la suposición, aparentemente muy razonable de analiticidad de los potenciales termodinámicos en la vecindad del punto crítico ¹⁴, las conclusiones de esta teoría estaban en conflicto con los resultados obtenidos mediante evidencia experimental. Aunado a esto está el hecho de que tales mediciones experimentales resultaban ser muy complicadas debido al gran tamaño de las fluctuaciones de las variables termodinámicas en la cercanía del crítico ¹⁵.

Esta era la situación cuando en 1944 Lars Onsager ¹⁶ presentó el primer resultado riguroso obtenido de la solución de un modelo no trivial para un sistema que presenta una transición de fase continua, el modelo de Ising de 2-dimensiones para transiciones de fase magnéticas. Este resultado mostraba un tipo de divergencia muy diferente al esperado conforme a lo predicho por la teoría Landau-Tisza. Este fue el comienzo del desarrollo de una descripción de los fenómenos críticos que no se basara en la analiticidad de los potenciales termodinámicos.

Como ya hemos mencionado, una gran variedad de sistemas termodinámicos presentan transiciones de fase críticas, caracterizadas (en equilibrio) por la divergencia de los coefi-

¹⁴Claramente en tales estudios estaba presente, al menos de manera intuitiva el hecho de que para caracterizar los puntos críticos era pertinente tomar en cuenta factores relacionados con la geometría y la estructura diferencial del espacio de estados termodinámico

¹⁵Véase, por ejemplo el capítulo 14 de García-Colín, L.S., *Introducción a la termodinámica clásica*, Trillas, (1995)

¹⁶Onsager, L.; *Phys. Rev.* **65**, 3-4, 117, (1944)

cientes fenomenológicos de respuesta (C_p , κ_T , etc.), asociados a las derivadas de los potenciales termodinámicos ¹⁷. Resulta natural pensar pues, que, para el caso fuera de equilibrio, las derivadas de los potenciales termodinámicos generalizados presentarán comportamiento anómalo en el punto crítico. Este hecho ha sido observado experimentalmente y existen pruebas, tanto directas como indirectas, acerca de algunos coeficientes de transporte (asociados a las derivadas de las contribuciones de las variables no localmente conservadas (es decir, provenientes de las variables independientes adicionales) de los potenciales generalizados y que, por tanto cumplen un papel análogo al de los coeficientes de respuesta en equilibrio) que divergen o se anulan en la vecindad del punto crítico ¹⁸.

De especial importancia en los últimos años ha resultado la evidencia experimental que Sengers y su grupo han encontrado¹⁹, así como sus trabajos con teoría de acoplamiento modal ²⁰; aunque los tratamientos con mode-mode coupling han caído un poco en desuso, debido a su falta de generalidad, además de introducir una gran cantidad de parámetros en estos tratamientos que se traducen en una cantidad considerable de hipótesis ad hoc ²¹.

¹⁷Binney, J. et al, *The theory of critical phenomena*, Oxford Science (1992), Stanley, H.E. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, London (1971)

¹⁸Fixman, M., *J. Chem. Phys.* 36, 310, (1962), Hohenberg, P.; Halperin, B.I. *Rev. Mod.Phys.* **49**, 435, (1977)

¹⁹ver, por ejemplo, Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; et al; *Phys. Rev. A* 28, 3, (1983)

²⁰Kawasaki, K. in *Critical Phenomena*, Green, M.S. (ed.), Proceedings of the Varenna School, Academic Press, N.Y. (1971), véase además la sección sobre teoría de acoplamiento de modos en el siguiente capítulo.

²¹Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; *Phys. Rev. A* 27, 1071, (1983); Sengers, J.V. & Levelt-Sengers, J.M.H. en *Progress in Liquid Physics*, Ed. C.A. Croxton, Wiley, New York, 103, (1978); Chang, R.F.; Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; *Phys. Rev. A*, 19, 866, (1979); Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; Esfandiari, P.; *Phys. Rev. A* 22, 282, (1980)

0.2. Caracterización de las transiciones críticas

0.2.1. El parámetro de orden

A pesar de que la teoría clásica de Landau-Ginzburg no fue exitosa en predecir resultados cuantitativamente correctos, introdujo una serie de conceptos fundamentales. Una observación particularmente crucial de Landau es que, en toda transición de fase existe un parámetro, que llamó *parámetro de orden* que puede definirse de manera tal que su valor sea cero en la fase de *alta temperatura* y diferente de cero en la fase de *baja temperatura*²². Tal parámetro puede darse como la diferencia de densidades, momentos magnéticos, coeficientes de segregación, momentos dipolares, etc. dependiendo de cuál sea la transición que se desea describir, tales parámetros de orden pueden ser cantidades escalares, vectoriales o tensoriales. El identificar el parámetro de orden y además reconocer que las susceptibilidades generalizadas divergen en el punto crítico motivó la definición de un conjunto de *exponentes críticos* que describen el comportamiento de éstas cantidades en el punto crítico y su vecindad. Estos exponentes se refieren a la manera que las susceptibilidades, calores específicos, parámetros de orden y cantidades relacionadas a la dinámica de fluctuaciones (como la longitud de correlación) divergen o se anulan en la región crítica.

El concepto de *longitud de correlación* o sea el tamaño de las regiones correlacionadas en el sistema es de importancia fundamental. Cerca del punto crítico las fluctuaciones de longitud de onda grande predominan y este alcance o longitud de correlación diverge. Debido a que grandes regiones del sistema están estrechamente correlacionadas, los detalles de la estructura atómica (o molecular si se prefiere) del sistema o material específico se convierten en variables de importancia secundaria. La estructura atómica está tan enmascarada por las correlaciones de largo alcance que una gran cantidad de materiales se comportan de una man-

²²Una explicación físicamente muy ilustrativa de este concepto puede hallarse en Fisher, M.E. *Renormalization group theory: Its basis and formulation in statistical physics*, *Rev. Mod. Phys.* 70, 653-681 (1998)

era muy similar (un fenómeno conocido como *universalidad*²³) lo que ha llevado a proponer soluciones como la teoría del grupo de renormalización de la que hablaremos más adelante.

0.2.2. Dispersión de luz y dispersión inelástica de neutrones

El fenómeno de *dispersión de luz* se basa en la interacción entre la materia y la radiación y constituye el fundamento de una gran variedad de técnicas espectroscópicas. Cuando los fotones son re-absorbidos (re-emitidos) por una molécula, éstos pueden perder (ganar) energía de los grados de libertad traslacionales, vibracionales, rotacionales y electrónicos de las moléculas. Debido a esto tendrán un desplazamiento en sus frecuencias normales. Por lo tanto el espectro de frecuencias de la luz dispersada exhibirá resonancias en las frecuencias correspondientes a los modos de éstas moléculas. En el caso de la dispersión de luz utilizada para caracterizar las fluctuaciones térmicas en un fluido, también llamada *dispersión de Rayleigh*, ésta se debe únicamente a las variaciones en la frecuencia debidas a interacción con modos traslacionales y rotacionales de las moléculas. En las figuras 3 y 4 podemos observar un arreglo típico de un equipo conocido como fotocorrelacionador que se utiliza en espectroscopías de dispersión de luz (imagen cortesía del laboratorio de Jan Sengers, ISPT, University of Maryland, USA).

Cuando las técnicas de dispersión de luz se aplican a un medio continuo (como es el caso de una fase condensada) surgen efectos de interferencia debidos a la acumulación de correlaciones entre las partículas que lo constituyen. A partir del estudio de estas correlaciones, particularmente si se consideran perturbaciones cerca de un estado de referencia, es posible desarrollar una *teoría de fluctuaciones de la dispersión de luz*. Las primeras ideas acerca de esta teoría surgen de los estudios de Einstein y Smoluchowski. De acuerdo con esta teoría, la intensidad de la luz reflejada puede calcularse a través de las fluctuaciones cuadráticas

²³Aunada a este concepto de universalidad se halla la noción de una *clase de universalidad*, es decir un conjunto de fenómenos que comparten características en su escalamiento crítico

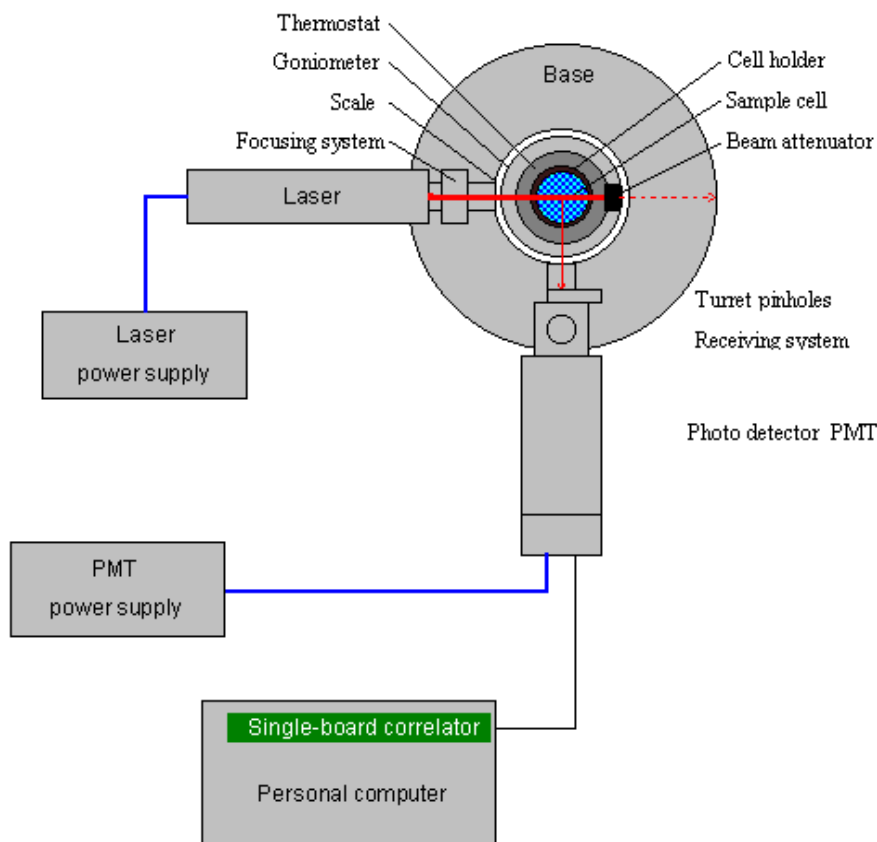


Figura 3: Esquema de fotocorrelacionador empleado en dispersión de luz en fluidos críticos promedio en la densidad y la concentración que pueden ser relacionadas con observables macroscópicos como la compresibilidad isotérmica y la presión osmótica dependiente de la concentración en el caso de fluidos en equilibrio térmico y de coeficientes fenomenológicos similares en el caso de existir procesos disipativos tales como difusión. Un avance significativo en la extensión de estas ideas fue dado por Ornstein y Zernike ²⁴ quienes estudiaron el fenómeno de *opalescencia crítica* es decir la dispersión anómala de luz que presenta un fluido en la vecindad de su punto crítico. Como ya hemos mencionado, el marcado incremento en la turbidez de los fluidos en esta región es una consecuencia del hecho de que la función de correlación de pares en un sistema cerca del punto crítico indica interacciones de muy largo alcance (la longitud de correlación se vuelve infinita).

²⁴Ornstein, L.S., Zernike, F., Phys. Z., 27, 761, (1926)

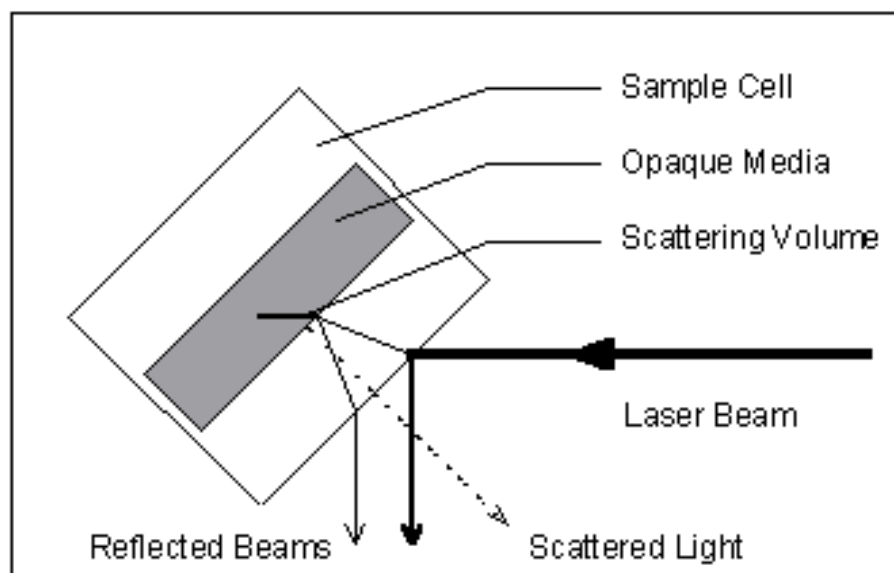


Figura 4: Esquema de funcionamiento del dispersor de luz

Fluctuaciones y funciones de correlación en el tiempo

Las funciones de correlación dependientes del tiempo han sido familiares por mucho tiempo ya en la teoría de ruidos y procesos estocásticos²⁵. Éstas han sido utilizadas constantemente también en una multitud de áreas en la física estadística y la espectroscopía pues proveen un método conciso para expresar el grado en el que dos variables dinámicas están correlacionadas en un cierto periodo de tiempo.

Consideremos una propiedad A que depende de las posiciones y momentos de todas las partículas en el sistema. Debido a la evolución dinámica y termodinámica del sistema las posiciones y momentos de las partículas están cambiando constantemente y por lo tanto A está cambiando también. A pesar de que suponemos que cada una de las partículas se mueve siguiendo las ecuaciones de Newton (o las de Schrödinger) el hecho de que sean tan numerosas hace que su movimiento parezca aleatorio, de tal manera que la dependencia temporal de esta variable $A(t)$ es muy similar al patrón de una señal con *ruido*. Sin embargo

²⁵Wax, N. (Ed.) Selected Papers on Noise and Stochastic Processes, Dover, N.York, (1954)

es posible *eliminar el ruido* de esta señal. El promedio sobre un período de tiempo suficientemente grande (esto es, muy grande respecto al período de fluctuación del sistema) nos dará una medida del valor esperado de esta variable \mathbf{A} .

$$\overline{\mathbf{A}(\mathbf{t}_0, \mathbf{T})} = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \mathbf{A}(\mathbf{t}) dt = \langle A(t) \rangle. \quad (12)$$

Se puede mostrar que bajo ciertas condiciones generales este promedio es independiente de t_0 ²⁶, esta condición llamada de convergencia estacionaria es usualmente asumida en la mecánica estadística para sistemas en equilibrio o cerca de éste; su validez en sistemas fuera de equilibrio local es aún discutida, sin embargo su uso no es poco frecuente. Es posible mostrar mediante la desigualdad de Cauchy-Schwartz que:

$$\overline{\mathbf{A}(\mathbf{0})^2} \geq \overline{\mathbf{A}(\mathbf{0})\mathbf{A}(\tau)}. \quad (13)$$

Para cualquier propiedad \mathbf{A} no periódica y no conservada y para tiempos τ mayores que el tiempo característico de las fluctuaciones de \mathbf{A} , $\mathbf{A}(\mathbf{t})$ y $\mathbf{A}(\mathbf{t} + \tau)$ se espera que estén completamente libres de correlación, esto es:

$$\langle \mathbf{A}(\mathbf{0})\mathbf{A}(\tau) \rangle = \langle \mathbf{A}(\mathbf{0}) \rangle \langle \mathbf{A}(\tau) \rangle. \quad (14)$$

Para una gran variedad de casos la función de autocorrelación decae en el tiempo como una exponencial simple.

$$\langle \mathbf{A}(\mathbf{0})\mathbf{A}(\tau) \rangle = \langle \mathbf{A} \rangle^2 + \{ \langle \mathbf{A}^2 \rangle - \langle \mathbf{A} \rangle^2 \} \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_r}\right). \quad (15)$$

donde τ_r es llamado el tiempo de relajación o tiempo de correlación de la propiedad \mathbf{A} .

²⁶Birkhoff probó lo anterior para un sistema ergódico, esto es un sistema que no posee descomposiciones métricas. Ver por ejemplo, Uhlenbeck, G.E.; Ford, G.W., Lectures in Statistical Mechanics, AMS, (1963)

0.3. La teoría del grupo de renormalización

Las bases de la *teoría del grupo de renormalización* (TGR) tal como la conocemos en la física estadística y la física de la materia condensada, podemos encontrarlas en las ideas expresadas en las relaciones entre exponentes críticos y las hipótesis de escalamiento desarrolladas, entre otros por Kadanoff²⁷, Widom²⁸, Fisher²⁹ y Domb³⁰, y, de manera independiente por Pokrovskii y Patashinskii³¹. Estas ideas fueron desarrollándose en el trabajo de Kenneth Wilson³² hasta llegar a la idea principal tras las técnicas de renormalización, esto es: La integración sistemática de los grados de libertad *apropiados* que resulta en los llamados *flujos de renormalización*. Asimismo jugó un papel muy importante el trabajo de Franz Wegner acerca de los operadores *relevantes*, *irrelevantes* y *marginales* como una técnica perturbativa³³. Sin embargo, no sería justo decir que tales fueron las primeras ideas acerca de la *eliminación de grados de libertad irrelevantes*. El trabajo de Lev Landau acerca de las llamadas *teorías de campo efectivo* y el concepto mismo de parámetro de orden (ya mencionado) creado por el y Ginzburg³⁴ sustentaron fuertemente los desarrollos citados.

La introducción misma del parámetro de orden destaca de un modo muy claro un nuevo nivel de observación de los fenómenos físicos. Tradicionalmente, caracterizamos al mundo *microscópico* en las escalas de átomos, moléculas, incluso núcleos; digamos con longitudes

²⁷Kadanoff, L.P., *Physics* (NY)**2**, 263-272, (1966), Kadanoff, L.P., et al, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 395-431, (1967)

²⁸Widom, B., *J. Chem. Phys.* **43**, 3892-97, (1965); *ibid* pp. 3898-3905

²⁹Fisher, M.E., *Physica* **25**, 521-524, (1959), Fisher, M.E., *Physica* **28**, 172-180, (1962), Fisher, M.E., *J. Math. Phys.* **5**, 944-962, (1964)

³⁰Domb, C., *Adv. Phys. (Philos. Mag. Supp.)* **9**, 149-361, (1960)

³¹Patashinskii, A.Z., Pokrovskii, V.L., *Zh. Eksp. teor. Fiz. / Sov. Phys. JETP* **23**, 292-297, (1966)

³²Wilson, K.G., *Phys. Rev. B*, **4**, 3174-83, (1971); *ibid.* pp. 3184-3205, Wilson, K.G., *Phys. Rev. Lett.* **28**, 548-551, (1972), también es destacable el artículo de revisión (lectura Nobel) de 1983, Wilson, K.G., *Rev. Mod. Phys.* **55**, 583-600, (1983)

³³Wegner, F.J., *Phys. Rev. B* **5**, 4529-4536, (1972)

³⁴Veáse el capítulo XIV del curso de física teórica, Landau, L.D. y Lifshitz, E.M., *Statistical Physics*, Vol. 5 del *Course of Theoretical Physics*, Pergamon, (1958), también Ginzburg, V.L. y Landau, L.D., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **20**, 1064, (1959) citado en Ginzburg, V.L., *Phys. Usp.* trad. de *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **40**, 407-432, (1997), así como el capítulo 14 de García-Colín, L.S., *Introducción a la termodinámica clásica*, Trillas, (1995)

del orden de 10^{-18} hasta 10^{-15} m y al mundo *macroscópico* en escalas superiores a los milímetros, es decir 10^{-3} m y superiores. Sin embargo, el parámetro de orden, con su carácter dinámico, *fluctuante*, interviene en escalas que son intermedias a las descripciones macro y micro; digamos entre los 10^{-8} y los 10^{-5} m . El cambio en las propiedades de los sistemas debido a este cambio en la escala es justamente la esencia del procedimiento de renormalización ³⁵. Uno de los logros más importantes de la TGR es que *incluye la posibilidad de exponentes críticos no clásicos* ³⁶. Como recordamos la evidencia experimental y trabajos como la solución de Onsager al modelo de Ising ³⁷ indicaron que la teoría clásica de Landau predecía (en ciertos casos) de manera errónea, los valores de los exponentes críticos. A pesar de que varios trabajos importantes corroboraban para ciertos casos la existencia de exponentes críticos no-clásicos, la sistematización de tal fenómeno fue posible gracias a la TGR. Esbozaremos brevemente el procedimiento de renormalización.

Consideremos una variable microscópica localmente definida $\psi(\vec{r})$, ésta puede ser, por ejemplo, la magnetización local $\vec{M}(\vec{r})$ en el caso de un ferromagneto, en un fluido puede ser la desviación entre la densidad local y la densidad promedio $\delta\rho(\vec{r})$, etc. A través de algún experimento, por ejemplo espectroscópico ³⁸, es posible observar la llamada función de correlación de pares: $G(\vec{r}) = \langle \psi(\vec{0})\psi(\vec{r}) \rangle$. Aquí los paréntesis angulares significan un promedio estadístico sobre las fluctuaciones térmicas con respecto al equilibrio.

³⁵Algunos han criticado el hecho de que al procedimiento de renormalización se le llame *grupo de renormalización*. A pesar de que en algunas de las aplicaciones el grupo de renormalización empleado puede ser invertible y de esta manera constituir un grupo continuo o discreto de transformaciones, en general es solamente un *semigrupo*. Es decir, un grupo de renormalización corresponde a una transformación que, en la gran mayoría de los casos no es invertible de manera bien definida o sea que NO es un grupo. Este uso inadecuado de la terminología puede ser tolerado si consideramos que los aspectos más formales de la teoría de grupos juegan, a lo sumo un rol pequeño en la TGR

³⁶Benfatto, G., Gallavotti, G., *Renormalization Group*, Physics Notes ed. P.W. Anderson, Princeton University Press, (1995)

³⁷Onsager, L.; *Phys. Rev.* **65**, 3-4, 117, (1944)

³⁸Dispersión de luz, rayos X, neutrones, electrones, etc.

Físicamente, $G(\vec{r})$ es importante porque provee una medida directa de los efectos de las fluctuaciones microscópicas en un punto (el origen, $\vec{0}$) en el comportamiento de otro punto a distancia $r = |\vec{r}|$ de éste. Es decir $G(\vec{r})$ nos da una medida de qué tan *correlacionado* está el sistema. En las vecindades del punto crítico se presenta, como ya hemos comentado un fenómeno de crecimiento desmedido de la correlación hasta escalas esencialmente macroscópicas. Un fenómeno representativo es la opalescencia crítica de los fluidos, de la que ya hemos hablado. Como consecuencia de esto, precisamente en el punto crítico es muy general encontrar *decaimientos de ley de potencias* en la forma siguiente:

$$G_c(\vec{r}) \approx D/r^{d-2+\eta}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (16)$$

Tal correlación está entonces caracterizada por el exponente crítico $d - 2 + \eta$. Las teorías clásicas ya descritas predicen de manera inequívoca que η se anula. Debido a que es precisamente η el valor que provoca la ruptura del comportamiento clásico, suele llamarse el *índice de anomalía* o simplemente la *anomalía*. Matemáticamente la razón tras el valor nulo de η en las teorías clásicas es que se ha asumido en tales teorías que todas las funciones tienen un comportamiento suave, analítico, es decir *no-singular* y, por lo tanto poseen un desarrollo en series de Taylor con exponentes enteros positivos. Físicamente la predicción $\eta = 0$ resulta típicamente de despreciar las fluctuaciones, o más bien, de considerar que sólo las fluctuaciones en escalas más pequeñas jugarán un rol significativo: en tales circunstancias las fluctuaciones pueden, desde el punto de vista macroscópico ser incorporadas en una serie de parámetros *efectivos* (o renormalizados) sin cambiar la forma básica de la teoría subyacente.

Pero, una dependencia de ley de potencias implica la *falta* de una escala de longitud definida, y por lo tanto la *invariancia de escala*. Con el fin de ilustrar lo anterior reescalaremos las distancias por un factor b de tal forma que:

$$\vec{r} \Rightarrow \vec{r}' = b\vec{r}. \quad (17)$$

Y, al mismo tiempo, reescalamos el parámetro ψ (que identificaremos con el parámetro de orden) con un factor *covariante* conveniente b^ω , donde ω será un *exponente crítico*. Tenemos entonces que:

$$G_c(\vec{r}) = \langle \psi(\vec{0})\psi(\vec{r}) \rangle \Rightarrow G'_c(\vec{b}\vec{r}) = b^{2\omega} \langle \psi(\vec{0})\psi(\vec{b}\vec{r}) \rangle_c \approx b^{2\omega} D / b^{d-2+\eta} r^{d-2+\eta}. \quad (18)$$

Notamos que, si hacemos $\omega = \frac{1}{2}(d-2+\eta)$ se eliminan los términos del factor de escala b y recuperamos la forma de la ecuación (16). En otras palabras $G_c(\vec{r})$ es invariante ante cambios de escala (o covariante). Su variación no revela escalas de longitud grandes, pequeñas o intermedias.

Puesto que el comportamiento de ley de potencias implica invariancia de escala y, por tanto la ausencia de escalas bien separadas, la suposición de analiticidad de las teorías clásicas se vuelve sospechosa. La anomalía η en general no se anula; por ejemplo en la solución de Onsager al modelo de Ising en 2 dimensiones, es posible verificar que $\eta = \frac{1}{4}$. Entonces las expansiones en serie de Taylor de las teorías clásicas y la suposición de analiticidad NO son válidas. El gran poder de la TGR es que nos provee de un marco conceptual (y en muchos casos de una herramienta de cálculo) en el que valores no nulos de la anomalía η aparecen de modo natural.

La manera de aplicar la TGR partiendo del conocimiento de la dinámica microscópica es la siguiente: generamos un esquema de reescalamiento de la función de partición obtenida del hamiltoniano microscópico. Tras reescalar la función de partición es posible definir un *hamiltoniano efectivo*, es decir el hamiltoniano que deberíamos poner en la medida de Gibbs $\mu \simeq e^{-\beta\mathcal{H}}$ para obtener la función de partición reescalada. Continuamos reescalando la función de partición hasta que esta ya no varíe; en tal caso esta nueva función de partición sera covariante o invariante de escala y los potenciales termodinámicos derivados de

ésta cumplirán con las leyes de potencia pertinentes. Cuando encontramos un punto en el que ya no varía la función de partición, decimos tener un *punto fijo* en el esquema de renormalización. Las transformaciones (discretas o continuas) de escala que hacemos definen un semigrupo. Si estudiamos las representaciones algebraicas fundamentales de tal semigrupo es posible conocer cuales son sus puntos fijos y así saber hasta donde reescalar (donde está el punto fijo). El hamiltoniano efectivo obtenido sólo tendrá información *relevante*, es decir aquella que determina el comportamiento del sistema en el punto crítico. Es importante hacer notar que, a la fecha, tal procedimiento no ha podido aplicarse con éxito al estudio de los fluidos, sin saberse exactamente cuál es la limitante.

Evidentemente hay varias maneras diferentes de efectuar tal esquema dependiendo de la naturaleza del fenómeno crítico bajo observación y de la forma explícita del hamiltoniano. Sin embargo es posible encontrar procedimientos muy generales de solución de la TGR ³⁹

³⁹Ejemplos sobresalientes se pueden hallar, por ejemplo en: Cardy, J., *Scaling and Renormalization in Statistical Physics*, Cambridge University Press (1996); Binney, J. et al, *The theory of critical phenomena*, Oxford Science (1992), Fisher, M.E. *Renormalization group theory: Its basis and formulation in statistical physics*, *Rev. Mod. Phys.* 70, 653-681 (1998) y Benfatto, G., Gallavotti, G., *Renormalization Group*, Physics Notes ed. P.W. Anderson, Princeton University Press, (1995). Una introducción sencilla se encuentra en Yeomans, J., *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Oxford University Press (1992)

Transiciones de fase fuera del equilibrio

0.1. Transiciones de fase dinámicas

Cuando un sistema está en un punto crítico o cerca de éste se presentan anomalías en una gran variedad de propiedades dinámicas, así como las presentes en las propiedades estáticas usualmente tratadas en la teoría de fenómenos críticos. Las propiedades dinámicas del sistema a las que hacemos referencia son cantidades tales como los coeficientes de transporte y las tasas de relajación, funciones de correlación para múltiples tiempos y la respuesta lineal (y no lineal) a perturbaciones dependientes del tiempo. Todas estas cantidades dependen de las *ecuaciones de movimiento*¹ de manera tal que no están simplemente determinadas por la función de distribución para las partículas en equilibrio dada para un instante dado en el tiempo. Las propiedades estáticas en contraste, son cantidades como los coeficientes termodinámicos, las funciones de correlación para un sólo tiempo y la respuesta lineal a perturbaciones independientes del tiempo, todas las cuales están determinadas por la función de distribución en equilibrio².

Las propiedades dinámicas pueden medirse por una gran variedad de experimentos. Por ejemplo, las funciones de correlación dependientes del tiempo se determinan por dispersión inelástica de neutrones o por experimentos de dispersión de luz centrados en una sola fre-

¹Nos referimos por ecuaciones de movimiento a las relaciones subyacentes a la dinámica del sistema; éstas pueden o no ser las ecuaciones de movimiento microscópicas (es decir, las ecuaciones de Newton o de Schrödinger). Por ejemplo estas ecuaciones de movimiento pueden ser ecuaciones cinéticas tipo Boltzmann

²Hohenberg, P.C. y Halperin, B.I. Theory of dynamic critical phenomena, Rev Mod Phys 49, 3, Julio (1977)

cuencia ³. Las tasas de relajación pueden medirse cambiando la temperatura o algún otro parámetro y observando la tasa con la cual el sistema relaja hasta el estado de equilibrio. Las tasas de relajación también pueden obtenerse indirectamente en experimentos de atenuación acústica o resonancia magnética. Los coeficientes de transporte pueden medirse directamente o extraídos de experimentos de dispersión ⁴. Sin embargo, en general esta clase de experimentos son sumamente complicados y costosos; en particular debido a la dificultad introducida por la intensa dinámica de las fluctuaciones en la vecindad de los puntos críticos lo que induce una enorme cantidad de procesos disipativos, en general acoplados.

Algunos de los enfoques teóricos con los que se ha intentado describir estos fenómenos son la teoría de *retardamiento crítico* (o envejecimiento crítico - critical slowing down-) de las fluctuaciones (sección 4.4), la teoría de acoplamiento de modos (sección 4.3) para las anomalías en los coeficientes de transporte, las hipótesis de escalamiento dinámico (sección 4.5.2) y universalidad, y también el enfoque de la teoría del grupo de renormalización para los fenómenos críticos (sección 3.5) y su posible extensión a los fenómenos críticos dinámicos.

La teoría convencional del retardamiento crítico de las fluctuaciones debida a Van Hove ⁵ y a Landau y Khalatnikov ⁶ asume que los coeficientes de transporte (o los coeficientes cinéticos) para el parámetro de orden permanecen finitos en el punto crítico; ésta teoría convencional implica que existe al menos un modo cuya tasa de relajación se anula en el punto crítico. A pesar de que se sabe que en la mayoría de los casos esta teoría es incorrecta, en

³Berne, B.J., Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, (1978)

⁴Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; et al; *Phys. Rev. A* 28, 3, (1983); Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; *Phys. Rev. A* 27, 1071, (1983)

⁵Van Hove, L., *Phys Rev* 93, 1374, (1954)

⁶Landau, L.D. y Khalatnikov, I.M., *Dokl Akad Nauk SSSR* 96, 469, (1954) reimpresso en inglés en *Collected Papers of L.D. Landau*, editado por D. Ter Haar, Pergamon Press, Londres, (1965)

cuanto a sus predicciones cuantitativas, en ningún caso los coeficientes de transporte o cinéticos divergen tan fuertemente como la susceptibilidad del parámetro de orden, por lo que el fenómeno de envejecimiento crítico se observa en todos los casos.

El punto de partida para todas las teorías proviene de un argumento de Landau que se basa en la identificación de los varios *modos lentos* del sistema, esto es, los modos cuya relajación va a cero para longitudes de onda grandes cerca del punto crítico. Estos modos involucran a las densidades conservadas del sistema, que forman la descripción hidrodinámica, para longitudes de onda suficientemente grandes y temperaturas diferentes de la temperatura crítica T^c . Además de estos modos es frecuente la inclusión de un *modo del parámetro de orden* si es que el parámetro de orden no es ya una de las densidades conservadas. Frecuentemente se ha discutido sin embargo, que la falla de este enfoque teórico ha sido el no tomar en cuenta las interacciones no lineales entre los modos lentos en una escala de longitudes de onda comparable a la longitud de correlación. Tales interacciones no lineales pueden ser de dos tipos. Las más importantes son los acoplamientos reversibles o *no disipativos* que algunas veces han sido llamados *modos convectivos* o modos de fuente, pues estos términos son responsables por las divergencias en los coeficientes cinéticos y de transporte. La magnitud de estos acoplamientos no disipativos en el límite de longitudes de onda grandes generalmente está dada por las llamadas *relaciones de paréntesis de Poisson* entre las variables lentas ⁷.

El segundo tipo de interacciones no lineales surge del acoplamiento de términos en el funcional de energía libre, que también están presentes en la teoría de fenómenos críticos estáticos ⁸ y que llevan a *acoplamientos disipativos* de los modos dinámicos. Estos acoplamientos

⁷ véase Berne, B.J., Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, (1978), también Zwanzig, R., *Phys. Rev.* **124**, 983, (1961) y Zwanzig, R., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67, (1965)

⁸ ver, por ejemplo, Fisher, M.E., *Rev Mod Phys* **46**, 597 (1974) y Ma, S, *Modern theory of critical phenomena*, Benjamin New York, (1976)

son responsables de los casos cuando un coeficiente cinético se anula en el punto crítico.

Los efectos de las interacciones no disipativas han sido calculados de manera aproximada utilizando una gran variedad de formalismos que es posible agrupar bajo el denominador *Teorías de acoplamiento de modos*. La primera de estas teorías fue propuesta por Fixman⁹ y luego reformulada en términos de las hipótesis de escalamiento por Kadanoff y Swift¹⁰ y por Kawasaki¹¹. La primera derivación microscópica de la teoría de acoplamiento de modos es debida a García-Colín¹². Los cálculos de acoplamiento de modos han sido razonablemente exitosos en varias áreas de los fenómenos críticos dinámicos, especialmente para describir los puntos críticos de fluidos simples y mezclas binarias de éstos.

Una teoría que surgió casi de manera paralela a las teorías de acoplamiento de modos y a partir de un enfoque puramente fenomenológico es conocida como teoría de *escalamiento dinámico* y fue desarrollada en analogía con las leyes de escalamiento para los fenómenos críticos de equilibrio por Fisher, Ferrell y otros¹³. La hipótesis de escalamiento dinámico establece, por ejemplo, que las susceptibilidades dependientes de la frecuencia y el vector de onda pueden ser expresadas como una función independiente de $|T - T^c|$, siempre que las escalas de longitud y frecuencia estén re-escaladas por potencias apropiadas de $(T - T^c)$.

Un desarrollo más ha sido la aplicación de los métodos del *grupo de renormalización* a los fenómenos críticos dinámicos. Estas técnicas son una generalización de los métodos desarrollados por Wilson y otros para el estudio de fenómenos críticos estáticos y permiten un

⁹Fixman, M., J Chem Phys 36, 310, (1962)

¹⁰Kadanoff, L.P. y Swift, J, Phys Rev 166, 89, (1968)

¹¹Kawasaki, K., J Phys Chem Solids, 28, 1277, (1967), Ann Phys (NY) 61, 1, (1970)

¹²García-Colín, L.S., J. Stat. Phys. **20**, 1, 19, (1979)

¹³Fisher, M.E., Rep. Prog. Phys. **XXX**, part II, 615, (1967); Ferrel, R.A. et al, Phys Rev Lett 18, 891, (1967), Ann Phys (NY) 47, 565, (1968)

tratamiento apropiado tanto de las interacciones disipativas como de las no-disipativas. Una contribución importante del enfoque de la teoría del grupo de renormalización tanto para fenómenos estáticos como dinámicos ha sido la elucidación del concepto de *universalidad*. Es importante hacer notar que no ha sido posible a la fecha (y probablemente no lo sea en absoluto) describir adecuadamente el comportamiento crítico para fluidos fuera de equilibrio mediante enfoques basados en la teoría del grupo de renormalización.

Puesto que el estudio de los fenómenos críticos tiene que ver con el comportamiento de un sistema cuya longitud de correlación ζ es muy grande si la comparamos con el espaciamiento interatómico, es natural suponer que muchos detalles del hamiltoniano microscópico serán de poca importancia para el comportamiento crítico. De aquí se sigue que los sistemas que muestran fenómenos críticos pueden ser divididos en grupos amplios que se conocen como *clases de universalidad* de tal forma que todos los miembros de una clase de universalidad tengan propiedades críticas "idénticas".

0.2. Caracterización de las transiciones de fase críticas dinámicas

Siguiendo la anterior línea de pensamiento es posible generar una serie de preguntas fundamentales acerca de las propiedades relevantes en las que cualquier teoría de fenómenos críticos dinámicos se deberá concentrar.

- ¿ Cuáles son las diferentes clases de universalidad para los fenómenos críticos dinámicos y de que propiedades de los sistemas dependen éstas ?
- Dentro de una clase de universalidad determinada, ¿ Cuáles son los valores de los exponentes que caracterizan el comportamiento singular de las diversas propiedades estáticas y dinámicas ?

- ¿ Existen relaciones numéricas simples (leyes de escalamiento) entre los exponentes críticos dinámicos y los diversos exponentes estáticos ?
- ¿ Determinan por completo los exponentes críticos dinámicos estas leyes de escalamiento ?
- Además de los exponentes algunas veces es posible construir funciones adimensionales y relaciones entre los coeficientes que describen las propiedades críticas dinámicas. ¿ Cuáles de ellos son universales dentro de una clase dada ? ¿ Cuáles son los valores numéricos de las funciones universales, funciones de escalamiento y relaciones ?

Respecto a las propiedades que determinan a las clases de universalidad dinámicas, sabemos que los fenómenos críticos estáticos dependen de la dimensionalidad espacial d así como de las propiedades de simetría del parámetro de orden (por ejemplo del número de componentes, de la presencia o ausencia de anisotropías cúbicas, etc.). Además las propiedades estáticas también dependen de si existen fuerzas de largo alcance o no, si existen impurezas, etc. Las propiedades dinámicas de los sistemas críticos pueden además depender de características que no afecten el comportamiento estático, para elucidar cuáles son éstas, es importante estudiar el papel que las leyes de conservación juegan al determinar el comportamiento en la descripción hidrodinámica de un sistema lejos del punto crítico, de manera similar a como lo hacen las relaciones de paréntesis de Poisson entre las cantidades conservadas, ya que de manera natural esperamos que éstas leyes de conservación afecten también el comportamiento crítico a bajas frecuencias y longitudes de onda grandes en el punto crítico ¹⁴.

Si uno acepta la hipótesis de universalidad, entonces será suficiente estudiar el comportamiento dinámico de el modelo dinámico más simple de esta clase que sea consistente con el comportamiento estático conocido y con un conjunto dado de leyes de conservación, rela-

¹⁴Berne, B.J., Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, (1978)

ciones de paréntesis de Poisson, simetría, dimensionalidad, etc. Si podemos resolver el comportamiento crítico dinámico para ese modelo, entonces conoceremos el comportamiento crítico para todos los miembros de dicha clase de universalidad. A fin de probar la suposición de universalidad, es necesario agregar todas las posibles perturbaciones al modelo consistentes con las restricciones impuestas por las leyes de conservación, etc. y observar si estas perturbaciones son realmente *irrelevantes* en la vecindad del punto crítico ¹⁵.

0.3. Teoría de acoplamiento de modos

La época de los años 60's y 70's vio desarrollarse de una manera muy importante el área de los fenómenos críticos. En ese tiempo pocas cosas se habían entendido acerca de el papel que las fluctuaciones críticas de gran escala jugaban en el comportamiento estático y dinámico de sistemas cerca del crítico. La teoría de acoplamiento de modos (TAM) se origino por esas fechas como un enfoque sumamente prometedor para el estudio de los fenómenos críticos dinámicos ¹⁶.

Para 1980, sin embargo, las ideas de la teoría del grupo de renormalización habían aventajado grandemente en resultados a la teoría de acoplamiento modal (TAM) en cuanto a predicción cualitativa (y algunas veces incluso cuantitativa) del comportamiento dinámico de sistemas cerca del punto crítico. Más adelante la teoría se aplicó con relativo éxito a algunos otros problemas tales como la dinámica de líquidos poliméricos y la transición vítrea. Esta teoría merece revisarse ahora a pesar de esto, debido a que influenció fuertemente con sus ideas el trabajo experimental posterior en el área de los fenómenos críticos al heredar el

¹⁵Hohenberg, P.; Halperin, B.I. *Rev. Mod.Phys.***49**, 435, (1977), también es relevante ver Halperin, B.I. & Hohenberg, P.C.; *Phys. Rev.* **177**, 952, (1969)

¹⁶Un trabajo pionero fue el de Marshall Fixman. Fixman, M., *J. Chem. Phys.* 36, 310, (1962). Es además interesante revisar Kawasaki, K. in *Critical Phenomena*, Green, M.S. (ed.), Proceedings of the Varenna School, Academic Press, N.Y. (1971). Una revisión moderna de las ideas de la TAM se halla en Kawasaki, K, *Physica A* **281** (2000) pp. 348-360

lenguaje de la hidrodinámica en el espacio de Fourier-Laplace y hacerlo común en el ámbito de las espectroscopías de dispersión de luz y neutrones ¹⁷.

Uno de los primeros éxitos de la TAM aplicada a los fenómenos críticos dinámicos fue la explicación del fenómeno conocido como *envejecimiento crítico* (critical slowing down). Este fenómeno siendo un efecto cooperativo de muchos cuerpos reveló la existencia de una gran riqueza de estructuras en una descripción de la materia que no era ni macroscópica ni microscópica, sino *mesoscópica* y que hoy forma el nivel de descripción por excelencia de los fenómenos irreversibles no locales. ¹⁸

El ejemplo arquetípico de este comportamiento no local, donde los efectos colectivos son de importancia capital es la dinámica crítica. En los fenómenos críticos, aún en equilibrio, el comportamiento de las propiedades físicas está fuertemente dominado por fluctuaciones de gran longitud de onda que involucran por tanto a muchas partículas. Expliquemos pues la esencia del estudio que la TAM hace de estos fenómenos.

La fórmula de Green-Kubo para un coeficiente cinético de Onsager está dada por :

$$L = V^{-1} \int_0^{\infty} \langle J(t) J(0) \cdot \rangle \quad (1)$$

Donde V es el volumen del sistema, $J(t)$ es un flujo microscópico y los corchetes angulares indican el promedio sobre una distribución de equilibrio ¹⁹.

Por construcción, el flujo J es ortogonal a todas las variables macroscópicas (es decir a sus expresiones microscópicas correspondientes) \mathcal{A} , frecuentemente referidas como *variables*

¹⁷Boon, J.P., Yip, S. *Molecular hydrodynamics*, Dover, New York, (1991)

¹⁸Kawasaki, K. en Brey, Marro et al Ed. *25 years of Non-equilibrium Statistical Mechanics* Springer, Berlin, 1995 p.70

¹⁹Evidentemente, a este nivel la TAM está utilizando también una *cerradura de equilibrio local*. Siendo así, no existe justificación para su uso en el estudio de fluidos fuera del equilibrio. Las anomalías en la descripción TAM de los fluidos mencionadas, por ejemplo en el artículo de J.D. Gunton en *Dynamical Critical Phenomena and Related Topics*, Ed. C.P. Enz, Springer, New York, (1979), se deben en su mayoría a este hecho.

gruesas ²⁰:

$$\langle J(t) \mathcal{A}(t) \rangle = 0. \quad (2)$$

Pues de otra manera el integrando en la definición del coeficiente de Onsager L no decaerá a cero en poco tiempo y la integral en el tiempo diverge. La anterior condición, sin embargo, no garantiza que el integrando mencionado decaiga a cero *rápidamente*, ya que sólo demanda que J sea ortogonal a la primera potencia de \mathcal{A} y no a potencias subsecuentes. De hecho hay contribuciones importantes de las componentes de J que contienen tales potencias superiores de \mathcal{A} porque cuando \mathcal{A} varía lentamente, entonces sus productos se espera que contengan componentes que varían lentamente. Un ejemplo muy sobresaliente de esto lo tenemos en la *divergencia de la conductividad térmica* de un fluido en el punto crítico, donde las fluctuaciones en la densidad derivan en una *longitud de correlación divergente* que denotamos como ξ . Una expresión del tipo *Green-Kubo* para la conductividad térmica es:

$$\lambda = \frac{1}{K_B T^2} \int dr \int_0^\infty dt \langle j_x(\vec{r}, t) j_x(\vec{0}, t) \rangle, \quad (3)$$

donde $j_x(\vec{r}, t)$ es la componente x del flujo de calor. Así su componente lenta está dada por $T \delta s(\vec{r}, t) v_x(\vec{r}, t)$ donde $\delta s(\vec{r}, t)$ es la *fluctuación local de la entropía* y $v_x(\vec{r}, t)$ es la componente x de la velocidad local de propagación de la fluctuación. Resulta más conveniente para la caracterización dinámica utilizar la fluctuación de la entropía como parámetro de orden en lugar de la usual fluctuación de la densidad. Si asumimos independencia estadística entre las fluctuaciones en la entropía y la velocidad podemos calcular λ en términos del calor específico a presión constante. De esta manera uno encuentra que en la vecindad del punto crítico λ se comporta a *grosso modo* como ξ . Esta solución es un ejemplo de TAM. El nombre *teoría de acoplamiento modal* viene de la descomposición del flujo J , que es esencialmente

²⁰En la definición los promedios de las variables \mathcal{A} se suponen abstraídos de tal forma que las \mathcal{A} 's solo contienen fluctuaciones al equilibrio.

una derivada temporal de una variable gruesa, en un producto de variables gruesas. Una variable gruesa típicamente representa una clase de perturbación en un sistema en equilibrio, que podríamos llamar un *modo* por analogía con la teoría de turbulencia de plasmas. Esta clase de formalismo surgió inicialmente de los cálculos de Fixman ²¹.

Una manera intuitiva de construir la expresión de TAM para la densidad de flujo de calor, puede ser formalizada utilizando el hecho de que J está relacionada con la derivada temporal de una variable gruesa $\dot{\mathcal{A}}_i$, donde el punto implica derivada temporal y el índice especifica diferentes variables gruesas. La contribución de acoplamiento modal $\dot{\mathcal{A}}_{i(TAM)}$ de $\dot{\mathcal{A}}_i$ está dada (en la aproximación bimodal) por:

$$\dot{\mathcal{A}}_{i(TAM)} = \frac{\langle \dot{\mathcal{A}}_i \mathcal{A}_j^* \mathcal{A}_k^* \rangle}{(\chi_j \chi_k)} \mathcal{A}_j \mathcal{A}_k, \quad (4)$$

$$\dot{\mathcal{A}}_{i(TAM)} = \frac{K_B T \langle \{ \mathcal{A}_i \mathcal{A}_j^* \mathcal{A}_k^* \}_{PB} \rangle}{(\chi_j \chi_k)} \mathcal{A}_j \mathcal{A}_k; \quad (5)$$

donde $\chi_i \equiv \langle \dot{\mathcal{A}}_i^* \mathcal{A}_i \rangle$ y se cumple que $\langle \dot{\mathcal{A}}_i \mathcal{A}_j^* \rangle = 0 \forall i \neq j$. $\{ \}_{PB}$ es un *paréntesis de Poisson* y el asterisco implica conjugación compleja. Dado que la ecuación anterior involucra sólo cantidades estáticas es llamado un acoplamiento modal *reversible*, mientras que existen otros tipos de no-linealidades llamados *acoplamientos de modos disipativos*. Estos 2 tipos de acoplamientos modales describen comportamientos muy diferentes, éste último es llamado *renormalización del tiempo de vida*, en contraste con la de los coeficientes de transporte

Existe una clase más general de acoplamiento modal, así como una expresión exacta para éste. Si consideramos la tasa instantánea de cambio de \mathcal{A}_i promediada sobre un estado de equilibrio restringido de tal manera que $\mathcal{A}_j = a_j \forall j$, lo cual denotamos como: $\langle \dot{\mathcal{A}}_i; \{a\} \rangle$, donde $\{a\}$ denota el conjunto de valores fijos adoptados por las \mathcal{A} 's se puede mostrar que

²¹Fixman, M. *J Chem Phys* 36, (1962) p.310

22.

$$\langle \dot{\mathcal{A}}_i; \{a\} \rangle = - \sum_j (K_B T \frac{\partial}{\partial a_j} \langle \{\mathcal{A}_i, \mathcal{A}_j\}_{PB}; \{a\} \rangle - \langle \{\mathcal{A}_i, \mathcal{A}_j\}_{PB}; \{a\} \rangle \frac{\partial H\{a\}}{\partial a_j}). \quad (6)$$

Donde $H\{a\}$ es la funcional de energía libre asociada con la función de distribución de equilibrio local $D_l\{a\}$ a través de la siguiente relación:

$$H\{a\} \equiv -\beta \ln(D_l\{a\}), \quad (7)$$

$$D_l\{a\} \equiv \langle \prod_i \delta(\mathcal{A}_i - a_i); \rangle \quad (8)$$

y $\beta \equiv \frac{1}{K_B T}$. El acoplamiento modal reversible se obtiene si desarrollamos la anterior ecuación en a hasta segundo orden ²³, la ecuación estocástica de movimiento no-lineal completa para \mathcal{A} en la aproximación de dos modos está dada por:

$$\dot{\mathcal{A}}_i = - \sum_j L_{ij}^0 \frac{\partial H\{\mathcal{A}\}}{\partial \mathcal{A}_j} + \frac{K_B T \langle \{\mathcal{A}_i, \mathcal{A}_j^* \mathcal{A}_k^*\}_{PB} \rangle}{\chi_j \chi_k} \mathcal{A}_j \mathcal{A}_k + \zeta_i \quad (9)$$

L_{ij}^0 es el coeficiente cinético *desnudo* de Onsager y ζ_i es el ruido térmico relacionado con su dual a través del siguiente teorema de fluctuación disipación:

$$\langle \zeta_i(t) \zeta_i^*(t') \rangle = 2L_{ij}^0 \delta(t - t') \quad (10)$$

Esta ecuación estocástica junto con la aproximación de factorización que descompone una función de correlación de las 4 \mathcal{A} 's en sumas de productos de correlaciones de pares, da lugar a una ecuación autoconsistente para $\langle \mathcal{A}_i(t) \mathcal{A}_j^*(t') \rangle$. Esta es la *ecuación autoconsistente de acoplamiento modal* que ha sido utilizada en la dinámica crítica desde finales de la década de los 60's. La elección de variables gruesas está dictada por sus variaciones lentas en el

²²Veáanse por ejemplo: Kawasaki, K; Brand, HR. *Physica A* 208, (1994), 407; así como Kirkpatrick, TR, Nieuwoudt, JC. *Phys Rev A* 33, (1986), 2651.

²³Kawasaki, K. en Green, MS (ed.) *Critical Phenomena*, Proceedings of the Varenna School, Academic Press, N.Y. (1971)

tiempo. Las ideas de dinámica crítica de acoplamiento modal junto con la teoría del grupo de renormalización que formuló Wilson dieron lugar a la teoría conocida como Teoría del grupo de renormalización dinámico (TGRD) ²⁴.

Es importante hacer notar las ventajas y desventajas de estos 2 formalismos (TAM) y (TGRD). El espíritu de la TAM es predecir propiedades dinámicas de los sistemas a partir de ciertas propiedades estáticas obtenidas por otros medios, ya sean teóricos, computacionales o experimentales. La TGRD por otro lado intenta predecir tanto propiedades estáticas como dinámicas simultáneamente. Por lo tanto, en lo que a la dinámica crítica se refiere la TGRD es más fundamental que la TAM. Por otro lado, la TAM es más flexible al utilizarse para resolver problemas fuera del campo de los fenómenos críticos. Por ejemplo, efectos de correlaciones fuertes de alcance corto que son muy importantes en la teoría de fluidos densos son fáciles de incorporar en TAM. Una técnica muy poderosa recientemente desarrollada llamada Teoría de Modos Normales Instantáneos (TMNI) ²⁵, es en cierto sentido similar a la TAM puesto que el espectro de MNI es una propiedad de equilibrio.

0.4. Envejecimiento crítico

Ya hemos visto que los sistemas cerca del punto crítico exhiben grandes fluctuaciones en el parámetro de orden, que obedecen a la conocida relación entre la función de correlación de 2 tiempos y el factor de estructura estático a través de un propagador exponencial de evolución temporal en el espacio de Fourier ²⁶. Como un ejemplo de estudio describiremos más adelante la representación de una mezcla binaria fuera de equilibrio local, en la vecindad de su punto crítico de consolución y sujeta a flujo de materia de uno de los componentes como “variable rápida”. Para tal sistema el parámetro de orden es la concentración de una de las

²⁴Hohenberg, P; Halperin, BI *Rev. Mod.Phys.* 49 (1977) 435

²⁵Keyes, T.J.*Phys.Chem A*101 2921, (1997)

²⁶Zwanzig, R., *Ann. Rev. Phys. Chem.* 16, 67, (1965)

componentes en la mezcla. Así en el caso de fluctuaciones en la concentración, tenemos que,

$$\langle C_q(t), C_{-q}(0) \rangle = \chi_q e^{-Dq^2 t}.$$

Aquí $\chi_q = \langle C_q(0)^2 \rangle$ es el factor de estructura estático y D es el coeficiente de difusión asociado (en este caso difusión de materia).

Se sabe que el coeficiente de difusión se anula en el punto crítico, este hecho es conocido como *envejecimiento* crítico de las fluctuaciones, debido a que la tasa de decaimiento de las fluctuaciones deja de ser una cantidad dependiente del tiempo. Si observamos, por ejemplo el punto crítico de consolución en una mezcla binaria, caso del que ya habíamos hablado con anterioridad, observamos una razón física directa para este hecho; D se identifica como el coeficiente de difusión de una de las especies entre las 2 fases, y en el punto de consolución (donde las 2 fases se reducen a una) no existe fuerza impulsora para los mecanismos de difusión pues ya no hay gradientes espaciales de concentración.

Por otro lado, de acuerdo con la teoría dinámica de los fenómenos críticos, la función de correlación estacionaria o factor de estructura estático χ_q puede representarse por una ley de potencias de la forma ²⁷:

$$\chi_q = \Gamma \epsilon^{-\gamma} g(q\zeta),$$

donde $\epsilon = \frac{(T-T_c)}{T_c}$, ζ es la *longitud de correlación* que diverge como: $\zeta = \zeta_0 \epsilon^{-\nu}$ y $g(x)$ es una función monótona de x , hasta ahora no especificada.

Ahora bien, uno esperaría que la tasa de decaimiento de estas fluctuaciones dependiera no

²⁷Hohenberg, P; Halperin, BI *Rev. Mod.Phys.* 49 (1977) 435

sólo del número de onda, sino también de la frecuencia de estas fluctuaciones (para incorporar los importantes efectos dinámicos). La teoría de los fenómenos críticos dinámicos, como ha sido desarrollada hasta ahora *muestra* que esta tasa de decaimiento está relacionada con modos viscosos en fluidos fuera de equilibrio. Fue mostrado por Sengers, et al ²⁸ que el exponente de escalamiento dinámico (en el espacio de Fourier) obtenido en la teoría *linealizada* de acoplamiento modal para la contribución no-regular del coeficiente de difusión está dado por:

$$D = D_0 q^y;$$

donde $y = 1 + z_\eta$ siendo, de acuerdo con determinaciones experimentales de Sengers ²⁹ $z_\eta \simeq 0,065$ el valor del exponente crítico asociado con la parte asintótica no-regular de la viscosidad cortante.

0.5. Simetría en los potenciales termodinámicos

0.5.1. Funciones homogéneas generalizadas

Una función f que satisface la siguiente relación (ecuación 11) para un valor fijo de un parámetro n se llama una *función homogénea*.

$$f(tx, ty) = t^n f(x, y). \tag{11}$$

Al parámetro n se le llama típicamente *orden de homogeneidad*. La función f puede ser un campo escalar, un campo vectorial o una función real o compleja. Las *medias*, las *funciones elípticas de Weierstrass* y las *funciones centrales del triángulo* están entre los ejemplos matemáticos más comunes de funciones homogéneas. Asimismo una transformación en las

²⁸Sengers, J.V.; et al; *Phys. Rev. A* 28, 3, (1983); Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; *Phys. Rev. A* 27, 1071, (1983)

²⁹Sengers, J.V.; et al; *Phys. Rev. A* 28, 3, (1983)

variables de un tensor cambia al tensor en uno cuyas componentes son funciones lineales homogéneas de las componentes del tensor original.

Sin embargo, el estudio de las funciones homogéneas cobra importancia física en la descripción termodinámica de los sistemas, a través de la noción de *extensividad*. Un postulado de la termodinámica de equilibrio que es también muy usual en las descripciones termodinámicas de procesos irreversibles es el que los *potenciales termodinámicos* son funciones homogéneas de orden 1 en un parámetro que describe el tamaño del sistema, típicamente su masa o su volumen. A esta condición se le llama extensividad ³⁰.

Estrechamente relacionado con esta condición está el *teorema de Euler sobre funciones homogéneas* cuya aplicación en la termofísica es enorme, como veremos posteriormente. Sea $f(x, y)$ una función homogénea de orden n definida por la ecuación 11. Definimos $x' \equiv xt$ y $y' \equiv yt$, de tal modo que derivando la ecuación 11 respecto a t tenemos:

$$n t^{n-1} f(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x'} \frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial y'} \frac{\partial y'}{\partial t}, \quad (12)$$

$$n t^{n-1} f(x, y) = x \frac{\partial f}{\partial x'} + y \frac{\partial f}{\partial y'} = x \frac{\partial f}{\partial (xt)} + y \frac{\partial f}{\partial (yt)}. \quad (13)$$

Tomemos ahora $t = 1$, entonces

$$n f(x, y) = x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} \quad (14)$$

La expresión 14 puede generalizarse a campos con un número arbitrario de variables.

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = n f(\vec{x}) \quad (15)$$

Una forma equivalente a la ecuación 15 se conoce en la termostática como *relación de Gibbs-Duhem* ³¹.

³⁰Callen, H.B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, N. York (1985)

³¹Recientemente se ha discutido la validez de una relación del tipo Gibbs-Duhem en el contexto de las termodinámicas irreversibles extendidas, véase por ejemplo Bhalekar, A.A., *Pramana Journal of Physics* 53, 2, (1999) p. 331-339

0.5.2. Hipótesis de escalamiento

Cerca del punto crítico uno de los campos físicos relevantes (las variables localmente conservadas [más estrictamente sus densidades] y el parámetro de orden ψ [en el caso de no ser una de estas variables localmente conservadas]) presenta una divergencia más importante que las demás. Este campo es llamado el campo del parámetro de orden, y se le asocia un campo conjugado h_ψ en términos del cuál se define la susceptibilidad generalizada. La hipótesis de escalamiento para las variables termodinámicas (los modos macroscópicos) es la suposición de que la singularidad dominante en la energía libre $F(h_\psi, T)$ puede ser escrita en la forma siguiente (con A_0 y K_0 constantes determinadas experimentalmente) ³² :

$$\frac{F(h_\psi, T)_{sing}}{Vk_B T_c} = f^*(h_\psi, T) = A_0 |\Delta T|^{2-\alpha} f\left(\frac{K_0 \Delta T}{|h_\psi|^{\frac{1}{\beta\delta}}}\right) \quad (16)$$

De acuerdo con la teoría de escalamiento de los fenómenos críticos estáticos ³³ la susceptibilidad generalizada asociada al parámetro de orden obedece una ley de potencias respecto al parámetro de orden de la forma:

$$\chi_\psi \sim \zeta^{2-\eta} \quad (17)$$

En la anterior ecuación χ_ψ es la susceptibilidad asociada al parámetro de orden, ζ es la longitud de correlación y, para el caso de la clase de universalidad a la que pertenece una mezcla binaria cerca del punto crítico de consolución ($d=3 \rightarrow$ dimensiones, $n=1 \rightarrow$ parámetro de orden escalar [diferencia de concentraciones]) $\eta = 0,04$. Asimismo encontramos que para este caso la longitud de correlación diverge como $\zeta \sim (T^c - T)^{-\nu}$ con $\nu = 0,62$.

³²Hohenberg, P.; Halperin, B.I. *Rev. Mod.Phys.***49**, 435, (1977)

³³Fisher, M.E. *Rep. Prog. Phys.* 30, 731, (1967); Stanley, H.E., *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, Oxford University Press, (1971)

Dinámica de las transiciones críticas no locales

Una vez que hemos establecido las nociones fundamentales del análisis de las transiciones de fase fuera del equilibrio, así como los métodos e ideas subyacentes a tales análisis y habiendo estudiado también (en los capítulos iniciales) las diversas *versiones* de la *Termodinámica de Procesos Irreversibles* para sistemas que no obedecen las premisas de la hipótesis de equilibrio local; estamos listos para abordar el problema fundamental de estudio tratado en esta tesis, a saber, la adecuada caracterización de los fenómenos críticos dinámicos para sistemas fuera del equilibrio local. Este capítulo describe de qué manera es posible emplear los conceptos y métodos de la *Termodinámica Irreversible Extendida* para tratar con los problemas de la dinámica de sistemas en la vecindad del punto crítico.

Conociendo qué tipo de dependencia con el número de onda tendrá el coeficiente de difusión en el límite asintótico, estamos en posición de abordar el problema de su caracterización en términos de un formalismo macroscópico en el espacio real. En este trabajo no deseamos utilizar el procedimiento usual en la hidrodinámica generalizada de construir las ecuaciones de evolución para las variables relevantes, linealizarlas alrededor del equilibrio y tomar sus transformadas de Fourier-Laplace para comparar con la teoría de acoplamiento modal y los experimentos de dispersión ya que esto eliminaría el comportamiento no-lineal, que es probablemente dominante en estos fenómenos. Utilizaremos dos procedimientos alternos, la aplicación directa de la hipótesis de escalamiento en los potenciales termodinámicos

y el cálculo de funciones de correlación macroscópicas a partir de estos potenciales.

El primero de éstos consiste en utilizar una hipótesis desarrollada por Fisher denominada *hipótesis de escalamiento dinámico* (HED) ¹, que establece que las variables dinámicas escalan en una variable $x = q\zeta$. Haremos la suposición de que en el punto crítico, la longitud de correlación tiende a infinito y, en el límite termodinámico (macroscópico) el número de onda tiende a cero, pero x permanece finita. Esta última es una hipótesis fuerte (de hecho, por necesidad aproximada) pero evita el procedimiento de linealización.

En el caso del coeficiente de difusión tenemos que $D = D(q)$ pero de acuerdo con la HED $q = \frac{x}{\zeta}$ así que:

$$D = D_0 q^y \text{ se convierte en: } D = D_0 \left(\frac{x}{\zeta}\right)^y; D = D_0 \frac{x^y}{\zeta^y}.$$

pero si x permanece finita x^y es una *constante* que puede ser incorporada en la amplitud D_0 , de modo tal que:

$$D = D_1 \zeta^{-y}.$$

Ahora bien si la longitud de correlación diverge con la *temperatura* ϵ de acuerdo con la mencionada ley de potencias en la vecindad del crítico tenemos que:

$$D = D_1 (\zeta_0 \epsilon^{-\nu})^{-y} \text{ o bien } D = D_2 \epsilon^{\nu y}.$$

Que de manera simple da:

$$D = D_2 \epsilon^{\beta'}. \tag{1}$$

¹Fisher, M.E., *Rep. Prog. Phys.*, part II, 615, (1967)

La ecuación 1 nos da la dependencia asintótica del coeficiente de difusión con la temperatura cerca del punto crítico de co-solución. Este *exponente crítico dinámico* es el que debemos contrastar con los resultados de nuestro formalismo macroscópico al que aplicamos la hipótesis de escalamiento para funciones homogéneas generalizadas.

La determinación del exponente β' a partir de un formalismo termodinámico de campo es como sigue:

Comenzamos con el análisis de la *hipótesis de escalamiento* en la representación del potencial termodinámico *simétrico* (en el sentido de Widom-Fisher)² para una mezcla binaria. De aquí construiremos un espacio termodinámico extendido para una mezcla binaria; representado por las variables temperatura (T), concentración de una especie (c) y Flujo de materia de esta especie (J), siendo esta última una contribución fuera del equilibrio local.

$$f^* = f^*(T, c, J).$$

Para f^* asumimos que la hipótesis de escalamiento es válida, esto es, los potenciales termodinámicos que utilizaremos son funciones homogéneas generalizadas de sus variables naturales como ocurre en el caso de los potenciales termodinámicos de equilibrio. Esta propiedad de homogeneidad generalizada se desprende de las condiciones de integrabilidad para la 1-forma de Gibbs³. Siendo este el caso tenemos que:

$$f(\lambda^{a_E} \epsilon, \lambda^{a_c} c^+, \lambda^{a_J} J) = \lambda f^*(\epsilon, c^+, J),$$

con $\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$; $c^+ = \frac{c_1^I - c_1^{II}}{c_c}$ y donde λ es un parámetro arbitrario. Los superíndices I y II en

²Widom, B., *J. Chem. Phys.* **43**, 11, 3898, (1965), Fisher, M.E., *Rep. Prog. Phys.*, part II, 615, (1967)

³Chen, M.; Eu, B.C., *J.Math. Phys.* 34, (7), 3012-29 (1993)

la definición de c^+ se refieren al valor de c_1 en la fase correspondiente I o II. Las derivadas parciales de f^* con respecto a sus *variables naturales* son conjugadas a éstas de tal modo que:

$$\left(\frac{\partial f^*}{\partial c^+}\right) = \mu^+(\epsilon, c^+, J) \text{ y } \left(\frac{\partial f^*}{\partial J}\right) = -X(\epsilon, c^+, J).$$

Donde $\mu^+ = \frac{\mu^0 - \mu_c^0}{\mu_c^0}$; siendo $\mu^0 = \mu_1 - \mu_2$. Debido a la propiedad de f^* como una función homogénea generalizada, se sigue que:

$$\lambda^{a_J-1} X(\lambda^{a_E} \epsilon, \lambda^{a_c} c^+, \lambda^{a_J} J) = X(\epsilon, c^+, J);$$

$$\lambda^{a_c-1} \mu^+(\lambda^{a_E} \epsilon, \lambda^{a_c} c^+, \lambda^{a_J} J) = \mu^+(\epsilon, c^+, J).$$

Si elegimos valores apropiados para el parámetro λ , tales como $\lambda = (-\epsilon)^{\frac{-1}{a_E}}$, $\lambda = (c^+)^{\frac{-1}{a_c}}$; $\lambda = (J)^{\frac{-1}{a_J}}$ podemos obtener el comportamiento de las variables conjugadas en la vecindad del punto crítico en términos de los *exponentes homogéneos*.

$$\mu^+ = \mu_0(-\epsilon)^\beta; c^+ = J = 0; X = X_0(-\epsilon)^{\beta'},$$

$$\mu^+ = \mu_0(c^+)^\delta; \epsilon = J = 0; X = X_1(c^+)^{\delta'},$$

$$\mu^+ = \mu_0(J)^r; \epsilon = c^+ = 0; X = X_2(J)^{r'}.$$

De aquí podemos obtener relaciones entre los exponentes de la forma:

$$\beta = \frac{1-a_c}{a_E}; \beta' = \frac{1-a_J}{a_E},$$

$$\delta = \frac{1-a_c}{a_c} ; \delta' = \frac{1-a_J}{a_c},$$

$$r = \frac{1-a_c}{a_J} ; r' = \frac{1-a_J}{a_J}.$$

Estas ecuaciones pueden re-escribirse, para dar lugar a relaciones entre los exponentes relacionados con cantidades tanto en equilibrio como fuera de éste (Recuérdese por ejemplo, que las derivadas parciales como μ^+ se calculan para J constante, o sea estados estacionarios que pueden coincidir con estados en el *límite reversible* de manera que $\Psi \rightarrow S$) con lo cual tenemos:

$$a_c = \frac{1}{1+\delta} = \frac{r'}{\delta'(1+r')},$$

$$a_J = \frac{1}{1+r'} = \frac{\delta}{r(1+\delta)},$$

$$a_E = \frac{\delta}{\beta(1+\delta)} = \frac{r'}{\beta'(1+r')}.$$

Aplicando este mismo formalismo a las segundas derivadas, que representan las *susceptibilidades extendidas* y las *capacidades caloríficas extendidas* fuera de equilibrio, podemos escribir que:

$$\frac{\partial^2 f^*}{\partial c^{+2}} = \kappa_T(\epsilon, c^+, J),$$

$$\frac{\partial^2 f^*}{\partial J^2} = L_T(\epsilon, c^+, J),$$

$$\frac{\partial^2 f^*}{\partial \epsilon^2} = -\frac{C_{c,J}(\epsilon, c^+, J)}{T}.$$

A su vez, la condición de homogeneidad implica las siguientes relaciones:

$$\lambda^{2a_c-1} \kappa_T(\lambda^{a_E} \epsilon, \lambda^{a_c} c^+, \lambda^{a_J} J) = \kappa_T(\epsilon, c^+, J),$$

$$\lambda^{2a_J-1} L_T(\lambda^{a_E} \epsilon, \lambda^{a_c} c^+, \lambda^{a_J} J) = L_T(\epsilon, c^+, J),$$

$$\lambda^{2a_E-1} C_{c,J}(\lambda^{a_E} \epsilon, \lambda^{a_c} c^+, \lambda^{a_J} J) = C_{c,J}(\epsilon, c^+, J).$$

Más aún, el comportamiento cerca de la región crítica está descrito por las siguientes *relaciones de escalamiento*:

$$\kappa_T = \kappa_T^0 (-\epsilon)^\gamma,$$

$$L_T = L_T^0 (-\epsilon)^\theta,$$

$$C_{c,J} = C_{c,J}^0 (-\epsilon)^\alpha.$$

De manera que estos nuevos exponentes están relacionados con los seis anteriores como sigue:

$$\gamma = \frac{1-2a_c}{a_E} = \frac{\beta(\delta-1)}{\delta},$$

$$\theta = \frac{1-2a_c}{a_c} = \frac{\beta'(r'-1)}{r'},$$

$$\alpha = \frac{1-2a_c}{a_J} = \frac{\beta(1+\delta)}{\delta} - 2.$$

Debido a que las ecuaciones anteriores son poco útiles en condiciones *de laboratorio*, nos

referiremos más bien a formas más adecuadas, dadas por:

$$c^+ = B(-\epsilon)^\beta,$$

$$C_{P,c} = A(-\epsilon)^{-\alpha},$$

$$\chi_T = C(-\epsilon)^{-\gamma},$$

$$\mu_2 = D(c^+)^\delta.$$

Donde, como es usual:

$$\frac{C_{P,c}}{T} = - \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} \right)_{P,c},$$

$$\chi_T = - \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial \mu^2} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c^+} \right)_{P,T},$$

$$c^+ = - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \mu} \right)_{P,T}.$$

Éstas son cantidades *de equilibrio* para una mezcla binaria y las utilizaremos junto con un exponente *de no-equilibrio* para determinar los otros, debido al hecho, de que sólo tres de estos exponentes son independientes. A partir de estas cantidades construimos relaciones entre los varios exponentes en las diferentes representaciones; esto es entre α , β , γ y δ .

Para esto utilizamos de la teoría termodinámica de representaciones ⁴, las siguientes rela-

⁴Callen, H.B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, N. York (1985), Tisza, L., *Generalized Thermodynamics*, MIT Press, Cambridge, (1966)

ciones. Tomando la transformada de Legendre $\mu_2[C_1]$ es claro que, de la ecuación 2

$$dg = d\mu_2[c_1] = -sdT + \mu dc_1, \quad (2)$$

podemos obtener las ecuaciones 3 y 4

$$d\mu_2 = -sdT - c_1 d\mu, \quad (3)$$

$$d\mu = -\left(\frac{1}{c_1}\right)d\mu_2 - sdT, \quad (4)$$

donde $s = \frac{S}{V}$. Ahora bien, cada potencial termodinámico es una función homogénea generalizada que obedece las relaciones siguientes:

$$g = g(T, c_1) \ni g(\lambda^{a_E} \epsilon, \lambda^{a_c} c^+) = \lambda g(\epsilon, c^+),$$

$$\mu_2 = \mu_2(T, \mu) \ni \mu_2(\lambda^{a'_E} \epsilon, \lambda^{a_\mu} \mu) = \lambda \mu_2(\epsilon, \mu),$$

$$\mu = \mu_2(T, \mu_2) \ni \mu(\lambda^{a''_E} \epsilon, \lambda^{a_{\mu_2}} \mu_2) = \lambda \mu(\epsilon, \mu_2).$$

De modo que las nuevas relaciones entre los exponentes (Tras inversión y transformaciones de Legendre adecuadas) están dadas por:

$$a'_E = \frac{a''_E}{a_{\mu_2}},$$

$$a_E = a'_E,$$

$$a_c = 1 - a_\mu,$$

$$a_{\mu} = \frac{1}{\mu_2}.$$

De aquí se infiere que el coeficiente de difusión se comporta como una potencia de la temperatura con exponente β' del modo siguiente:

$$D\nabla c = J \propto X = (-\epsilon)^{\beta'}.$$

A través de este formalismo, hemos construido un puente entre la termodinámica clásica (de equilibrio) y la termodinámica de no-equilibrio. Si podemos obtener información acerca de uno de los exponentes críticos dinámicos, entonces podremos predecir los otros a fin de checar la consistencia de la teoría.

Ahora bien; hemos desarrollado otro formalismo mediante el cual, haciendo uso de que nuestros potenciales termodinámicos forman conjuntos gibbsianos, obtenemos las funciones de correlación como promedios *de campo* de las funciones sobre estos conjuntos. Al aplicar tales formalismos pretendemos explorar acerca de si las funciones de correlación así obtenidas, heredarían las propiedades matemáticas (integrabilidad, homogeneidad, escalamiento, etc.) de sus *potenciales* antecesores, y en caso positivo utilizar tales funciones de correlación para estudiar el comportamiento crítico en sistemas macroscópicos.

A fin de hacer nuestros promedios de campo lo más generales posible, hemos hecho uso de la equivalencia entre funciones de correlación en el tiempo de pares y los *propagadores* u operadores de evolución temporal sobre una variable dinámica ⁵; con la salvedad de que las variables *dinámicas* en el presente formalismo son potenciales termodinámicos en nuestro conjunto gibbsiano ⁶ (ver sección 5.2.2) y los *operadores de evolución temporal* son con-

⁵Zwanzig, R., *Ann. Rev. Phys. Chem.* 16, 67, (1965)

⁶Eu, B.C. *J. Chem. Phys.* **103**, (24), 10652-62, (1995), así como Eu, B.C. *J. Chem. Phys.* **102**, (18), 7169-79,

siderados como productos internos con los *duales* de tales potenciales ⁷. De la teoría de los procesos estocásticos ⁸ obtenemos las propiedades de tales productos internos, al introducir en el producto interno una *función de peso*, lo cuál se hará en las últimas etapas de estudio del sistema.

De acuerdo con el formalismo de la termodinámica irreversible extendida ya mencionado ⁹, la diferencial total de compensación para un fluido multicomponente sujeto a varios *flujos* dependientes del tiempo (o *variables rápidas*) está dada por:

$$Td_t\Psi = d_tU + Pd_tV - \sum_i \mu_i d_tC_i + \sum_j X_j \odot d_t\Phi_j. \quad (5)$$

De manera alternativa, la diferencial de la función de Gibbs extendida:

$$d_tG = -\Psi d_tT + V d_tP + \sum_i \mu_i d_tC_i - \sum_j X_j \odot d_t\Phi_j. \quad (6)$$

La ecuación 6 para una mezcla binaria fluida en un ambiente mecánicamente isotrópico ($d_tP = 0$) nos deja que:

$$d_tG = -\Psi d_tT + \mu^\dagger d_tC_2 - X^\dagger d_tJ_2, \quad (7)$$

donde $\mu^\dagger = \mu_2 - \mu_1$ y $X^\dagger = X_2 - X_1$ que, después de transformaciones de Legendre adecuadas se reduce a,

$$d_tB = -\Psi d_tT - C_2 d_t\mu^\dagger - X^\dagger d_tJ_2. \quad (8)$$

(1995)

⁷Hernández-Lemus, E. y García-Colín, L.S., *Non-equilibrium critical behavior: An extended irreversible thermodynamics approach*, *Journal of Non-equilibrium Thermodynamics*, (2006)

⁸van Kampen, N.; *Stochastic processes in physics and chemistry*, North Holland, (1992)

⁹Eu, B.C., *Kinetic theory and irreversible thermodynamics*, New York : J. Wiley, (1992).

Siendo

$B = G - \mu^\dagger C_2$, de tal modo que:

$$C_2 = -\Psi\left(\frac{dT}{d\mu^\dagger}\right) - \left(\frac{dB}{d\mu^\dagger}\right) - X^\dagger\left(\frac{dJ_2}{d\mu^\dagger}\right). \quad (9)$$

El formalismo de la calortropía establece, a partir de relaciones de Maxwell generalizadas¹⁰ que:

$$\Psi = \Psi_{eq} + \Psi_{ne}, \quad (10)$$

$$\Psi = \Psi_{eq} + \sum_{\alpha} \int_0^{\alpha} \{d\Phi^{\alpha} \odot \left(\frac{\partial X^{\alpha}}{\partial T}\right)\}; \quad (11)$$

$$\Psi_{eq} = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT, \quad (12)$$

$$\Psi_{ne} = \int_0^{J_2} \left(\frac{\partial X^\dagger}{\partial T}\right) \odot dJ_2. \quad (13)$$

Si sustituimos las ecuaciones 12 y 13 en la ecuación 11 resulta en:

$$C_1 = \left[\int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT\right] \left(\frac{\partial T}{\partial \mu^\dagger}\right) + \left[\int_0^{J_2} \left(\frac{\partial X^\dagger}{\partial T}\right) \odot dJ_2\right] \left(\frac{\partial T}{\partial \mu^\dagger}\right) - X^\dagger \odot \left(\frac{\partial J_2}{\partial \mu^\dagger}\right). \quad (14)$$

De la ley de Antoine sabemos que:

$$\mu^\dagger(r, t) = \mu^{\dagger 0} + H(r)T(r, t) \quad (15)$$

Si proponemos las variables no-conservadas como provenientes de procesos estocásticos no-markovianos bajo fenomenología funcional lineal (Onsageriana):

$$J_2(r, t) = \int_{-\infty}^t (\lambda_1 e^{\frac{(t'-t)}{\tau_1}} \mu^\dagger(r, t')) dt', \quad (16)$$

$$X^\dagger(r, t) = \int_{-\infty}^t (\lambda_2 e^{\frac{(t''-t)}{\tau_2}} J_2(r, t'')) dt'', \quad (17)$$

¹⁰Eu, B.C., *Kinetic theory and irreversible thermodynamics*, New york : J. Wiley, (1992).

En estas ecuaciones, las amplitudes (λ_i 's) son independientes del tiempo, pero pueden ser anisotrópicas y los tiempos de relajación (τ_i 's) son escalares independientes de la trayectoria. Como podemos ver, la ecuación de campo para la concentración está acoplada vía el flujo de materia y el potencial químico a un campo de temperaturas dependiente del tiempo. Así la concentración decae acoplada a la relajación térmica.

0.1. Homogeneidad de los potenciales termodinámicos extendidos

Si recordamos los factores que motivaron la introducción del formalismo de la función de compensación (ver *La entropía fuera del equilibrio local y la Conjetura de Meixner* en la sección 2.3.3.) con relación a las condiciones de integrabilidad para la entropía fuera de equilibrio (más explícitamente para la calortopía o función de compensación) es posible obtener algunas conclusiones acerca de la naturaleza de los potenciales termodinámicos derivados de tal formalismo.

Definición

Una función φ es un factor integrante para Ω en un dominio D si $\varphi(x) \neq 0 \forall x \in D$ y con $df = \varphi \Omega$ para alguna función f . Si esta función φ existe en D , entonces:

$$d\Omega = d\varphi^{-1} \wedge df = \varphi d\varphi^{-1} \wedge \Omega \quad (18)$$

aquí \wedge indica el producto exterior. Si definimos $\vartheta = \varphi d\varphi^{-1}$, entonces $d\Omega = \vartheta \wedge \Omega$. Por lo cual si Ω tiene un factor integrante tenemos que

$$\Omega \wedge d\Omega = 0 \quad (19)$$

El teorema expresado en la ecuación 19 se conoce como la **condición de integrabilidad** para Ω . Si escribimos explícitamente la condición anterior obtenemos las siguientes relaciones:

$$\Omega_i(\partial_j\Omega_k - \partial_k\Omega_j) + \Omega_j(\partial_k\Omega_i - \partial_i\Omega_k) + \Omega_k(\partial_i\Omega_j - \partial_j\Omega_i) = 0 \quad (20)$$

Una condición suficiente para que 20 se cumpla es la llamada condición de simetría:

$$\partial_i\Omega_j = \partial_j\Omega_i \quad (21)$$

Las condiciones establecidas por la ecuación 21 son, en el caso de la forma diferencial de compensación Relaciones de Maxwell generalizadas ¹¹. Una vez que se ha establecido la existencia de relaciones de Maxwell generalizadas y considerando el hecho de que ha sido posible obtener expresiones del tipo Gibbs-Duhem para este mismo caso ¹² se sigue de manera directa que los potenciales termodinámicos extendidos obtenidos por diferenciación directa de la función de compensación respecto a sus variables naturales deben ser funciones homogéneas generalizadas. Tal característica resultará sumamente útil más adelante, al considerar sus propiedades de escalamiento.

0.2. Funciones de correlación macroscópicas

Definimos una función de correlación como el promedio termodinámico del producto de dos variables dinámicas, cada una de las cuales expresa la desviación instantánea de una propiedad del sistema de su valor de equilibrio en puntos particulares del espacio-tiempo. El promedio se toma sobre las coordenadas fase de todas las moléculas en el sistema y, usualmente se utiliza como función de peso un ensemble o conjunto (usualmente el de equilibrio o medida de Gibbs, aunque tal uso de una cerradura de equilibrio local es inaplicable a la descripción de fluidos fuera de equilibrio). Una función de correlación es, por lo tanto una

¹¹Muschik, W, *Arch. Rat. Mech. Anal.* **66**, 379, (1977)

¹²Bhalekar, A.A., *Pramana Journal of Physics* 53, 2, (1999) p. 331-339

función del espacio y el tiempo, y describe las fluctuaciones térmicas que ocurren en un sistema. Una de las variables dinámicas más relevantes es la densidad de partículas. La función de correlación formada por el promedio de dos variables de densidad se llama función de correlación de densidades. Esta cantidad, cuando se calcula correctamente, es una de las funciones más importantes en cualquier estudio acerca del comportamiento fuera del equilibrio de los fluidos debido a que contiene, en esencia toda la información acerca de la dinámica del sistema.

Si se tiene disponible una teoría adecuada, el conocimiento de la función de correlación de las densidades nos permite conocer las propiedades termodinámicas, estructurales y de transporte del fluido. Por ejemplo, todos los coeficientes de transporte pueden expresarse en términos de funciones de correlación en el tiempo, de modo que el conjunto de tales funciones juega el mismo rol fundamental en los fenómenos de transporte que juega la función de partición en termodinámica en equilibrio. Sin embargo, a diferencia de la función de partición, la función de correlación de las densidades puede medirse directamente ¹³.

Es importante subrayar la omnipresencia de las funciones de correlación en las investigaciones tanto teóricas como experimentales de la dinámica de los fluidos. Debido a que las funciones de correlación en el tiempo están bien definidas para cualquier estado físico del fluido y son válidas en cualquier región de variaciones espaciales y temporales, son cantidades apropiadas para los cálculos teóricos. Debido a que esencialmente todos los experimentos que se hacen acerca de las propiedades dinámicas de los fluidos se analizan mejor a la luz de las funciones de correlación en el tiempo, estas son también la base de las mediciones experimentales. Además de proveer un marco de referencia para la comparación entre la teoría y el experimento, las funciones de correlación son útiles para relacionar medidas llevadas al

¹³Boon, J.P., Yip, S. *Molecular hydrodynamics*, Dover, New York, (1991)

cabo en diferentes regiones de variación en el espacio-tiempo. Las interdependencias entre las diversas propiedades son sutiles y generalmente desconocidas; por lo que, el conocimiento de una propiedad no nos permite derivar las otras. Sin embargo, podemos determinar si las diferentes propiedades son todas consistentes con la misma función de correlación en el tiempo y, de esta manera comenzar a forjar una descripción unificada de los fluidos.

En general, una función de correlación se calcula promediando las variables dinámicas apropiadas sobre el tiempo, lo que en ocasiones implica invocar la hipótesis ergódica¹⁴ que establece la equivalencia entre los promedios temporales y los promedios sobre conjuntos representativos¹⁵. Por lo tanto el problema teórico de estudiar las funciones de correlación en el tiempo es básicamente el de describir las propiedades dinámicas de un sistema de muchos cuerpos¹⁶. En el nivel de descripción continuo, estos cálculos están basados en las ecuaciones de la hidrodinámica con valores dados de coeficientes termodinámicos y de transporte. Para obtener las funciones de correlación usualmente se opta por linealizarlas (es decir, referirlas a un estado de variaciones pequeñas de las variables conservadas de sus valores de equilibrio) y convertirlas en un problema de valores iniciales. Tal procedimiento ha llevado a la teoría conocida como hidrodinámica generalizada¹⁷ que está desde luego restringida a estados muy cerca del equilibrio para los que tal linealización es válida bajo la hipótesis de equilibrio local.

En el nivel de descripción molecular, el problema ha sido analizado utilizando diferentes formalismos. Tales diferentes enfoques caen en una de dos categorías dependiendo de si se incluye explícitamente en la descripción una variable de momento a fin de describir la dinámi-

¹⁴Para una introducción formal a las limitaciones impuestas por tal hipótesis ver, Ruelle, D., *Statistical Mechanics: Rigorous Results*, Advanced Book Classics, Addison Wesley, 4a. impresión, Massachusetts, (1983). Una visión de la condición de ergodicidad en sistemas con interacciones físicamente razonables se halla resumida en Arnold, V.I., Avez, A., *Ergodic Problems of Classical mechanics*, New York, (1967)

¹⁵Ruelle, D., op cit, p.52-68

¹⁶Una formulación algebraica de tal problema ergódico se halla en Ruelle, D., op cit, p.154-163

¹⁷Ver Yip, S. & Boon, J.P. *Molecular Hydrodynamics*, Dover publications (1991)

ca de las interacciones moleculares. En una de estas categorías las funciones de correlación en el tiempo se calculan deduciendo una ecuación aproximada en las variables posición y tiempo, como en el caso de las ecuaciones de Langevin. A este enfoque se le ha llamado justamente hidrodinámica generalizada . En la segunda categoría, la misma función de correlación espacio-temporal se calcula deduciendo una ecuación de transporte aproximada en las variables, posición, ímpetu y tiempo, un ejemplo sobresaliente es la famosa ecuación de Boltzmann. Este segundo enfoque se conoce como teoría cinética. En ambos casos la aproximación esencial puede reescribirse en términos de una cantidad llamada la función de memoria, que en un caso es función de la posición y el tiempo (hidrodinámica generalizada) y en el otro es una función de las variables fase dependientes del tiempo.

En general, hasta el momento de introducir la función de memoria ambos casos están libres de aproximaciones. Así la reducción del problema de estudiar las funciones de correlación en el tiempo al cálculo de una función de memoria apropiada es un paso muy importante en el análisis teórico de la dinámica de los fluidos. La razón es que es posible encontrar aproximaciones muy efectivas a las funciones de correlación en el tiempo mediante aproximaciones muy sencillas en las funciones de memoria. Esto es posible debido a que la función de memoria puede definirse de tal manera que un número importante de las propiedades de las funciones de correlación se preserven sin importar las aproximaciones en ellas introducidas . Ejemplo de estas propiedades es el comportamiento asintótico de la función de correlación a tiempos muy cortos o muy largos; tales límites pueden obtenerse sin el conocimiento de la propia función de correlación en el tiempo.

A fin de hacer algunas de estas afirmaciones más explícitas, consideremos una ecuación típica que relaciona una función de correlación con su función de memoria $C(t, t')$:

$$\frac{\partial C(t)}{\partial t} = - \int_0^t dt' K(t') C(t - t'). \quad (22)$$

La utilidad de este tipo de ecuaciones que llamaremos genéricamente *ecuación de la función de memoria* o simplemente *ecuación de memoria* es que, dado el conocimiento del kernel de memoria $K(t)$ es posible calcular $C(t)$ que es la cantidad de interés ya que puede compararse con datos experimentales. La relativa generalidad de la ecuación 22 es tal que es posible incorporar las ecuaciones hidrodinámicas y sus extensiones dentro de este esquema. Por otro lado, es posible tomar las funciones de correlación experimentales para varios sistemas e invertirlos a fin de obtener "familias" de funciones de memoria. La función $K(t)$ es llamada función de memoria ya que, puesto que las funciones de correlación en el tiempo describen el decaimiento de fluctuaciones térmicas espontáneas, $C(t)$ es una función cuyo valor máximo ocurrirá, en general, a $t = 0$ e irá decreciendo con el tiempo (si lo que intentamos modelar es como crecen estas fluctuaciones tal vez como consecuencia de procesos irreversibles, sólo es necesario considerar $C(t)$ mínimo en $t = 0$ en lugar de máximo y el resto del argumento aplica). La ecuación de memoria indica que la tasa de decrecimiento de la función en el tiempo t depende de su valor en tiempos anteriores y la función $K(t)$ expresa cuanto recuerda el sistema de su historia pasada¹⁸.

Supongamos que $K(t)$ es una función con un máximo muy pronunciado en la vecindad de $t = 0$, entonces el decaimiento de la función de correlación sería proporcional al valor instantáneo de tal función $C(t)$, de tal forma que podría decirse que el sistema no tiene memoria. Si, por otro lado la función de memoria $K(t)$ es en sí misma una función que decae lentamente en el tiempo, entonces los valores de la función de correlación $C(t)$ a diferentes tiempos estarán muy estrechamente relacionados, un comportamiento que puede describirse como un efecto de memoria. Es frecuente el enfoque de modelar la función de memoria $K(t)$, y, comúnmente lo podemos hacer a través de un modelo en el que conocemos el valor inicial de la función de correlación así como el de su curvatura mediante una relación derivada de la

¹⁸Zwanzig, R., Ann. Rev. Phys. Chem. 16, 67, (1965)

ecuación de memoria, a saber:

$$K(0) = -\frac{\ddot{C}(0)}{C(0)}. \quad (23)$$

A partir de esta expresión escribimos $K(t) = K(0)f(t)$ para alguna $f(t)$ a modelar y que cumpla que $f(0) = 1$. Sin importar la manera en que construyamos $f(t)$ ésta deberá preservar el comportamiento de la función de correlación en tiempos cortos; al menos en términos de su valor inicial y del valor inicial de su curvatura. Es posible además determinar la función de memoria al expresarla en términos de sus acoplamientos en el decaimiento de funciones de correlación de orden superior (que involucran más de dos variables dinámicas); tal descripción es llamada teoría de acoplamiento de modos (véase sección 4.3) y su espíritu es más cercano al de una descripción microscópica ¹⁹.

Las funciones de correlación en el tiempo que hemos definido son funciones del espacio-tiempo que describen las fluctuaciones térmicas en un fluido, pero son también funciones que describen la respuesta de un fluido a una perturbación externa débil. Esto ocurre debido a que los procesos dinámicos básicos que gobiernan las fluctuaciones térmicas en un fluido son los mismos que determinan la respuesta de éste a perturbaciones. Existe incluso una hipótesis (debida a Onsager), llamada comúnmente la hipótesis de regresión de fluctuaciones ²⁰ que asegura que ambos decaimientos tienen, (al menos bajo la hipótesis de equilibrio local) exactamente la misma forma. Esta equivalencia entre fluctuaciones espontáneas y respuesta lineal es la razón por la cual las funciones de correlación son también cantidades centrales en el estudio de fenómenos de transporte en los fluidos; en particular, a través de las funciones de correlación uno puede comprender el origen molecular de los coeficientes de transporte y sus generalizaciones cuando el fluido es perturbado a altas frecuencias y bajas longitudes de onda.

¹⁹Berne, B.J., Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, (1978)

²⁰De Groot, S. & Mazur, P. *Nonequilibrium Thermodynamics*, Dover publications (1984).

A fin de apreciar por completo la diversidad de información asociada con las funciones de correlación en el tiempo, es necesario distinguir entre dos tipos de propiedades. Las primeras constituyen el comportamiento integral o asintótico. Estas son propiedades de equilibrio como coeficientes termodinámicos o correlaciones estáticas; son cantidades que pueden calcularse sin resolver la ecuación de movimiento. El más importante de los resultados estructurales se encuentra en el factor de estructura estático y el módulo elástico, obtenidos en los límites asintóticos de la función de correlación de densidades y de corriente respectivamente. El siguiente tipo de propiedad es aquel relacionado con el comportamiento dinámico de las funciones de correlación en el tiempo. En este caso uno está interesado en la dependencia temporal de las funciones de correlación en el tiempo; un problema que no puede ser resuelto sin considerar la dinámica de las moléculas en el fluido. Es posible mostrar que los coeficientes de transporte de un fluido pueden expresarse como integrales de funciones de correlación en el tiempo²¹. Esto es básicamente una consecuencia del hecho de que las variaciones espacio-temporales lentas de las funciones de correlación están descritas por ecuaciones hidrodinámicas.

0.2.1. Distribuciones de equilibrio

Consideremos un sistema de partículas clásicas descritas por un hamiltoniano de la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{P}_j^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{j,l}^N u(|\vec{R}_j - \vec{R}_l|). \quad (24)$$

La distribución de equilibrio de las posiciones y momentos de las partículas está dada por:

$$f_{eq}(\Gamma) = \exp(-\beta\mathcal{H}) \left[\int d\Gamma' \exp(-\beta\mathcal{H}) \right]^{-1}; \quad (25)$$

²¹Berne, B.J., Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, (1978)

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$, T es la temperatura absoluta, k_B es la constante de Boltzmann y $\Gamma = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, \vec{P}_1, \dots, \vec{P}_N)$ es el espacio fase $6N$ dimensional.

Consideremos una variable dinámica $A(\vec{r}, t)$ que sea una función explícita de la posición y del tiempo e implícitamente una función de alguna o de todas las coordenadas de las partículas. Su variación temporal estará dada por:

$$\frac{\partial A(\vec{r}, t)}{\partial t} = i\mathcal{L} A(\vec{r}, t), \quad (26)$$

con \mathcal{L} el operador de Liouville definido como: $i\mathcal{L} \equiv [\cdot, \mathcal{H}]_{P.B.}$, o bien

$$i\mathcal{L} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{M} \vec{P}_j \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_j} - \frac{1}{2} \sum_{j,l}^* \frac{\partial u}{\partial \vec{R}_l} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{P}_l} - \frac{\partial}{\partial \vec{P}_j} \right). \quad (27)$$

La solución formal a la ecuación dinámica para $A(\vec{r}, t)$ es entonces:

$$A(\vec{r}, t) = e^{it\mathcal{L}} A(\vec{r}, 0). \quad (28)$$

El efecto del operador $i\mathcal{L}$ sobre una variable dinámica es el mismo que la diferenciación respecto al tiempo. Notemos también que $\mathcal{L}f_{eq}(\Gamma) = 0$ que es un resultado esperado pues $f_{eq}(\Gamma)$ es una distribución de equilibrio y por ende estacionaria. Los promedios termodinámicos usados en la mayor parte de las funciones de correlación (las calculadas en equilibrio o muy cerca de éste) se definen como:

$$\langle A(\vec{r}, t) \rangle = \int d\Gamma f_{eq}(\Gamma) A(\vec{r}, t). \quad (29)$$

La forma explícita de la función de distribución en equilibrio $f_{eq}(\Gamma)$ es la siguiente:

$$f_{eq}(\Gamma) = \mathcal{Q}_N^{-1} \exp(-\beta U) \prod_{j=1}^N f_0(\vec{P}_j), \quad (30)$$

donde $U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ es la fracción de energía potencial asociada al hamiltoniano \mathcal{H} , y \mathcal{Q}_N es la integral de configuración definida como:

$$\mathcal{Q}_N = \int d^3R_1 \dots d^3R_N \exp(-\beta U), \quad (31)$$

y $f_0(\vec{P})$ es la distribución de Maxwell normalizada:

$$f_0(P) = \left(\frac{\beta}{2\pi M}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-\beta P^2}{2M}\right). \quad (32)$$

0.2.2. Conjuntos gibbsianos fuera del equilibrio

Las funciones de correlación son usualmente consideradas como una representación del comportamiento promedio de un conjunto muy extenso de variables dinámicas microscópicas bajo ciertas condiciones de promediado (canonicidad, conservación de energía, densidad de masa o de número, etc.) usualmente tomadas en cuenta mediante alguna clase de formalismo como el de los multiplicadores de Lagrange²². Sin embargo, si aplicamos las hipótesis derivadas del formalismo de la función de compensación de la TIE podemos afirmar que estas funciones de correlación también representan promedios sobre conjuntos gibbsianos de una colección de variables macroscópicas de campo, cuando éstas se consideran (como ocurre frecuentemente en la termodinámica irreversible extendida) como provenientes de procesos estocásticos (en general ruidos no-markovianos) en una escala mesoscópica²³. Tal hipótesis sólo ha sido probada formalmente para sistemas gaseosos diluidos a través de la aplicación de la teoría cinética cuántica²⁴ pero existe fuerte evidencia para suponer su validez para otros sistemas físicamente significativos, al menos al nivel de un *ansatz*²⁵.

Mediante la aplicación del llamado Método de los momentos modificado para la extracción de información macroscópica de la teoría cinética se probó²⁶ que existe una cierta medida de probabilidad (una medida gibbsiana de hecho)²⁷ para un par arbitrario de esta-

²²ver, por ejemplo Wannier, G.H., *Statistical Physics*, Dover, 1987

²³Eu, B.C., *J Chem Phys* 85, (3), 1986

²⁴Eu, B.C., *Kinetic theory and Irreversible Thermodynamics*, J. Wiley and Sons, (1992)

²⁵Hernández-Lemus, E. y García-Colín, L.S., *Non-equilibrium critical behavior: An extended irreversible thermodynamics approach Journal of Non-equilibrium Thermodynamics*, (2006)

²⁶Eu, B.C., *J Chem Phys* 85, (3), 1986

²⁷Una medida de Gibbs es una medida en un espacio de dimensión infinita -formalmente, al menos- que tiene una estructura especial: Las probabilidades condicionales son expresables como el exponencial de una suma

dos estacionarios fuera del equilibrio local dada en términos de las producciones de entropía (calor no compensado) en tales estados estacionarios. Esta medida da lugar a una relación de Gibbs extendida que generaliza la expresión para el cambio de entropía usualmente empleada en la termostática. Esta relación de Gibbs extendida se obtiene de la teoría mediante la imposición de ciertas condiciones de consistencia en la parte fuera de equilibrio de la función de distribución. Estas condiciones están basadas en el principio de indiferencia material y la homogeneidad tensorial, además de las condiciones de integrabilidad de la 1-forma asociada, las cuales resultan ser formas generalizadas de las relaciones de Maxwell de la termodinámica de equilibrio²⁸. Si tal función de distribución se examina bajo la llamada hipótesis funcional da lugar a un formalismo termodinámico irreversible que, a pesar de ser de naturaleza no-local y no-lineal (lejos de equilibrio) obedece promediado térmico canónico y por lo tanto su topología es la de los espacios medida gibbsianos. El hecho de que pueda promediarse de manera canónica será de gran importancia en este trabajo, como veremos más adelante.

0.2.3. Medidas cuasi-gibbsianas en termodinámica irreversible extendida

Hemos mencionado que para el formalismo de la TIE basado en la función de compensación es posible construir a partir de resultados de la teoría cinética un conjunto característico similar al conjunto de Gibbs de la termodinámica de equilibrio. Este conjunto tendrá asociada una medida de probabilidad que resultará ser muy similar a la medida de Gibbs.

Del desarrollo de este conjunto surge un método que ha sido llamado el método del conjun-

de funciones de la *energía potencial* en la que cada una de estas funciones depende sólo de un número finito de coordenadas. En los formalismos usuales (de equilibrio) la suma de estas funciones potenciales forman el hamiltoniano que se supone converge uniformemente en las configuraciones de equilibrio. Esto implica que el hamiltoniano local es continuo como función de la condición de frontera y además implica que las probabilidades condicionales de una medida de Gibbs tienen una versión continua, lo cual posibilita el hecho de una descripción de *campo* en términos de medidas supuestamente construidas sobre conjuntos discretos. En procedimientos como la aplicación de la teoría del grupo de renormalización es necesario recuperar tales funciones potenciales a partir de las probabilidades condicionales

²⁸Chen, M.; Eu, B.C., *J.Math. Phys.* **34**, (7), 3012-29 (1993)

to fuera de equilibrio (nonequilibrium ensemble method = NEEM)²⁹ que tomará un papel paralelo al método del conjunto de Gibbs de la mecánica estadística de equilibrio. Aunque este método posee algunas similitudes con el método de McLennan y Zubarev³⁰, ellos parten de aproximaciones diferentes al problema y sus resultados difieren en la definición de conceptos fundamentales pues este método parte de la ecuación de Liouville que es invariante ante una reflexión temporal y por ende de naturaleza reversible, por esta razón se requiere de alguna clase de aproximación (por ejemplo, el empleo de alguna técnica de operadores de proyección) que induzca el comportamiento irreversible, con lo cual los fenómenos descritos aparecen en este formalismo de una manera un tanto artificial pues dependen de la técnica de granulación grueso utilizada.

Ahora bien si consideramos un sistema en el que la distribución simple de probabilidad obedece una ecuación del tipo de la ecuación de Boltzmann y suponemos que las fuerzas externas varían de manera tan lenta que las colisiones moleculares individuales no se ven afectadas por esta variación es posible definir una entropía de Boltzmann S que satisface al teorema $H (dS/dt) \geq 0$ (donde la igualdad se cumple en el estado de equilibrio). Es necesario, sin embargo hacer notar que el teorema H no es equivalente a la segunda ley de la termodinámica como frecuentemente se cree. Si se definen el flujo y la producción de entropía de Boltzmann siguiendo el procedimiento convencional, es posible mostrar³¹ que la forma local del teorema H implica la positividad de la producción de entropía de Boltzmann. En equilibrio la producción de entropía de Boltzmann es cero lo que tras algunas manipulaciones muestra que el logaritmo de la función de distribución de equilibrio es invariante ante colisiones y es por lo tanto una combinación lineal de los invariantes de la ecuación de Boltz-

²⁹Eu, B.C., *J Chem Phys* 103, 24 (1995)

³⁰McLennan, J.A., *Phys Fluids* 4, 1319 (1961); *Adv Chem Phys* 5, 261, (1963); Zubarev, D.N., *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*, Consultants Bureau, N.York (1974)

³¹Eu, B.C., *J Chem Phys* 103, 24 (1995)

mann, la energía, el momento y la masa. El uso de tal combinación lineal permite escribir una expresión canónica (gibbsiana) para la función de distribución de equilibrio idéntica en forma con la derivada del conjunto de Gibbs de equilibrio. Otro aspecto a notar es que en el equilibrio la entropía de Boltzmann coincide con la entropía de Clausius. Si se aplica este mismo procedimiento para construir un conjunto representativo fuera de equilibrio y se propone una forma para incorporar las variables rápidas (que en esta etapa aún están por determinarse) en las integrales de colisión ³².

Es posible ajustar una forma canónica similar a la distribución de Gibbs de equilibrio. Si se aplica el principio de correspondencia termodinámica usual en la mecánica estadística, es posible deducir la forma diferencial para la función de compensación que surge en el marco de la TIE ³³. De este modo el método del conjunto fuera de equilibrio (NEEM) proporciona un conjunto bien definido de ecuaciones de evolución para las variables macroscópicas, tanto conservadas como no-conservadas y las soluciones de éstas contienen toda la información necesaria para caracterizar los procesos de transporte en el sistema de interés. Con el fin de calcular los parámetros que definen la medida de probabilidad o función de distribución se realiza un desarrollo de esta función sobre un conjunto completo de polinomios. En este caso la elección más adecuada es un conjunto de polinomios de Hermite tensoriales ³⁴ a partir de los cuales es posible construir una función de partición fuera del equilibrio de la cual se obtienen mediante la hipótesis de correspondencia la función de compensación y el resto de las variables termodinámicas fuera del equilibrio. Sin embargo, a diferencia del método del conjunto de equilibrio, el método del conjunto fuera de equilibrio requiere las soluciones de las ecuaciones de evolución para los flujos y el cálculo de los términos de producción (por fluctuación y por disipación) en términos de las variables en el espacio \mathcal{G} sujetos a las condi-

³²Eu, B.C., *Semiclassical theories of molecular scattering*, Berlin Springer, (1984)

³³Eu, B.C., *J Chem Phys* 103, 24 (1995), Eu, B.C., *J Math Phys* 34, (7), July 1993

³⁴Eu, B.C., *Kinetic theory and Irreversible Thermodynamics*, J. Wiley and sons

ciones iniciales y de frontera dadas por las ecuaciones de evolución mismas.

A este respecto, las soluciones del tipo Chapman-Enskog de la ecuación de Boltzmann son de naturaleza similar al método de los momentos modificado utilizado en este caso. El principio utilizado para llegar a esta clase de soluciones es la llamada *hipótesis funcional*³⁵ y significa que la función de distribución, a pesar de ser una función del momento de las partículas, evoluciona en el espacio tiempo como una funcional de las variables macroscópicas que describen la evolución en el espacio y el tiempo de los procesos irreversibles presentes en el sistema. Tal clase de distribuciones, si bien son soluciones genuinas de la ecuación de Boltzmann deben ajustarse para ser también soluciones particulares que suplementen la descripción termodinámica, éstas han sido llamadas la *rama termodinámica de la función de distribución*. Tal distribución es diferente en naturaleza de la distribución en el espacio fase obtenida directamente al resolver la ecuación de Boltzmann sujeta a condiciones iniciales y de frontera sin la hipótesis funcional.

En este sentido la entropía de Boltzmann es una entropía informacional relacionada con la función de distribución en el espacio fase, mientras que la función de compensación es una representación de la misma función de distribución pero en el espacio termodinámico \mathcal{G} . Tales cantidades no son, en general iguales por lo que, a través de la definición de la entropía relativa que es la diferencia entre ambas cantidades es posible examinar la relación y el significado de éstas para la estructura matemática de la termodinámica de procesos irreversibles. Tal examen da como resultado el que la tasa de cambio en el tiempo de la entropía relativa no se anula en el límite en que la rama termodinámica de la función de distribución se vuelve débilmente convergente (convergente en términos de los promedios) con la distribución de

³⁵Chapman, S. y Cowling, T.G., *The mathematical theory of nonuniform gases*, Cambridge University Press, 3ed. (1970), Uhlenbeck, G.E. en *The Boltzmann equation* ed. Cohen, E.G.D. y Thirring, W., Springer (1973) p.107

probabilidad en el espacio fase, sino que tiende a un valor constante que es comúnmente asociado con disipación de energía ³⁶. Tal límite representa una contracción de la información que permite una descripción termodinámica en términos de una teoría fenomenológica de los procesos irreversibles basada en la función de compensación ya que ésta es una integral de una 1-forma en el espacio termodinámico mientras que la entropía de Boltzmann no lo es.

Examinemos este punto con un poco más de detenimiento: La derivada material de la entropía de Boltzmann consta de dos partes distinguibles, una es una forma diferencial en el espacio termodinámico \mathcal{G} asociada con la función de compensación Ψ y la otra consiste en los términos asociados con la derivada temporal de la entropía relativa. Mientras que la diferencial de la función de compensación (la primera parte) es integrable, la segunda parte no nos arroja una forma diferencial en \mathcal{G} ni se puede integrar para dar una superficie en $\mathcal{G}^\Psi = \mathcal{G} \cup \Psi$ por lo que la entropía de Boltzmann no es una función de estado en \mathcal{G} y su derivada material no es una diferencial exacta en este espacio y debido a este hecho no es una cantidad adecuada para ser la base sobre la cual formular una termodinámica de procesos irreversibles en el espacio \mathcal{G} . La función de compensación por otro lado si puede cumplir con ese rol. Esta conclusión desde luego no significa que la entropía de Boltzmann no sea una cantidad útil; de hecho contiene más información que la función de compensación en el espacio \mathcal{G} y, de hecho si tenemos interés en las propiedades informacionales en el espacio fase, la entropía de Boltzmann es sin duda el objeto de estudio correcto. Sin embargo, tales estudios rebasan el nivel de descripción de la termodinámica.

Es además adecuado hacer notar que el NEEM también induce una forma generalizada de las ecuaciones de la dinámica de fluidos que se reduce a la hidrodinámica para el caso de sistemas cerca del equilibrio. La presencia de estas ecuaciones generalizadas de la hidrod-

³⁶Eu, B.C., *Semiclassical theories of molecular scattering*, Berlin Springer, (1984)

*inámica para la descripción de la evolución espacio-temporal del sistema es una característica adicional ausente en la teoría del conjunto en equilibrio*³⁷.

*Resulta necesario aclarar que, en tanto que la rama termodinámica de la función de distribución es un subconjunto de las funciones de distribución que obedecen la ecuación de Boltzmann en el espacio fase ésta está sujeta a las restricciones que impone el teorema H de Boltzmann, ya que éste controla la evolución del sistema multipartículas en el espacio fase a nivel molecular, lo que trae por si mismo de manera natural el nivel de descripción de los fenómenos físicos y químicos que observamos. Sin embargo el alcance del teorema H es mucho mayor que sus consecuencias apreciables en la rama termodinámica y por tanto no es equivalente con la segunda ley de la termodinámica. Este punto sutil algunas veces ha sido motivo de confusión, a pesar de que su significado y alcances reales han sido abordados ya en la literatura*³⁸.

*Recientemente trabajos que parten del estudio de la dinámica no lineal y la teoría de sistemas dinámicos han llegado a conclusiones similares a las de la teoría cinética acerca de estas distribuciones de probabilidad (medidas). Ha sido posible, por ejemplo, deducir relaciones entre los coeficientes de transporte y los exponentes de Lyapunov para un fluido fuera de equilibrio en un estado estacionario*³⁹. *En los casos mencionados las propiedades estadísticas re-emergentes de la dinámica aparecen gobernadas por un comportamiento global gibbsiano, es decir, los resultados finales involucran únicamente exponentes de Lyapunov*

³⁷Eu, B.C. *J. Chem. Phys.* 103, (24), 10652-62, (1995), Eu, B.C. *J. Chem. Phys.* 102, (18), 7169-79, (1995) ver además Eu, B.C. *Nonequilibrium ensemble method and irreversible thermodynamics in Lectures on thermodynamics and statistical mechanics: Proceedings of the XXIII Winter Meeting on Statistical Physics, Cuernavaca (México) 1994*, Ed. Costas, M; Rodríguez, R. and Benavides, A.L. World Scientific Singapore (1994)

³⁸Eu, B.C., *J. Chem. Phys.* 103, 24 (1995), Eu, B.C. y Ohr, Y.G., *Physica A* 202, 321 (1994)

³⁹Encontramos algunos ejemplos en: Evans, D.J., Cohen, E. G. D. y Morris, G.P., *Phys Rev. A* **42**, 5990-5997, (1990); Posch, H.A. y Hoover, W.G., *Phys Rev. A* **38**, 473-482, (1988) y Gaspard, P. y Nicolis, G., *Phys Rev. Lett.* **65**, 1693-1696, (1990)

globales (para el sistema completo) y no contienen detalles de dinámica de colisiones entre grupos pequeños de partículas como ocurre en el caso estudiado por la teoría cinética. Resulta pues razonable que el comportamiento dinámico (dado por las medidas de probabilidad asociadas a las direcciones inestables en el espacio de fases -también llamadas medidas SRB- y los exponentes de Lyapunov asociados a éstas) y el comportamiento termodinámico fuera de equilibrio (dado por los coeficientes hidrodinámicos o de transporte) guarden una estrecha relación ⁴⁰. A continuación utilizaremos tal hipótesis para relacionar la descripción estadística (en términos de estas medidas tipo Gibbs) y el análisis macroscópico dado por la termodinámica fuera del equilibrio.

0.2.4. Escalamiento en las funciones de correlación macroscópicas fuera del equilibrio

En este trabajo proponemos que el campo de temperaturas tenga una relajación exponencial hasta su valor de equilibrio, de acuerdo con evidencia teórica y experimental para sistemas isotrópicos. Haciendo esto la ecuación para la concentración se lee (cf. ecns. ?? a ??):

$$C_1(r, t) = \left[\int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT \right] \left(\frac{1}{H(r)} \right) + \left[\frac{\lambda_1 \lambda_2 \tau_1 H(r) T(r)}{n(1 - n\tau_1)^2} \right] \left[\lambda_1 \tau_1^2 - \tau_2 \left(\frac{\lambda_1 \tau_1}{(1 - n\tau_1)} + \frac{\lambda_1(1 - n\tau_1) - 1}{(1 - n\tau_2)} \right) \right] e^{-nt}. \quad (33)$$

Esta ecuación es precisamente un miembro del conjunto gibbsiano de funciones macroscópicas dependientes del tiempo, sobre el cual realizaremos un promedio termodinámico a fin de obtener la función de correlación de 2 tiempos para la concentración de la especie 1 .

La función de correlación, por tanto, se calculó mediante tomar 2 de estas funciones y realizar su promedio de ensemble (es decir, su producto interno con una función de peso

⁴⁰Ver la sección A.2 del apéndice

apropiada). Si elegimos hacer un promedio canónico sobre un subconjunto isotrópico, obtenemos, para la función de correlación de 2 tiempos para la concentración, la expresión:

$$\langle C_1(r, t), C_1(r, t') \rangle = \int_{\Gamma} \Xi(r) e^{-n(t+t')} W(t') dt', \quad (34)$$

donde

$$\Xi(r) = AB + B^2, \quad (35)$$

con:

$$A = \left[\int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT \right] \left(\frac{1}{H(r)} \right), \quad (36)$$

$$B = \left[\frac{\lambda_1 \lambda_2 \tau_1 H(r) T(r)}{n(1 - n\tau_1)^2} \right] \left[\lambda_1 \tau_1^2 - \tau_2 \left(\frac{\lambda_1 \tau_1}{(1 - n\tau_1)} + \frac{\lambda_1(1 - n\tau_1) - 1}{(1 - n\tau_2)} \right) \right]. \quad (37)$$

En la ecuación 34 $W(t')$ es la función de peso. Una de las ventajas de este formalismo respecto a otros, tales como la teoría de acoplamiento de modos es que la correlación entre 2 modos espectrales de relajación diferentes está dada en términos de la función de peso, lo cual haremos más evidente posteriormente. De este modo nos es posible construir un formalismo de carácter más general que nos dará además un mayor entendimiento de la física subyacente a estos fenómenos. En efecto, es posible probar diferentes clases de acoplamientos en la relajación (delta-correlación, cuasi-markovianos, gaussianos, lorentzianos, de tipo Örnstein-Uhlenbeck (ruido rojo), acoplamientos multimodales no lineales simultáneos, etc.) sólo cambiando las funciones de peso, dentro de un esquema termodinámico unificado.

Por ejemplo, si analizamos el comportamiento de la función de correlación bajo una medida de Örnstein-Uhlenbeck (ruido coloreado rojo) obtendremos el comportamiento que se muestra en la gráfica 1, donde es posible destacar el fenómeno de envejecimiento crítico de las fluctuaciones dado por la meseta en la zona cercana al punto crítico que presenta la curva superior, asimismo presentamos cálculos para los diversos modos de relajación e incluimos

también la función de correlación para el caso de equilibrio ($n = 0$). En este caso, prácticamente vemos una línea horizontal pues las fluctuaciones tienen una dinámica congelada.

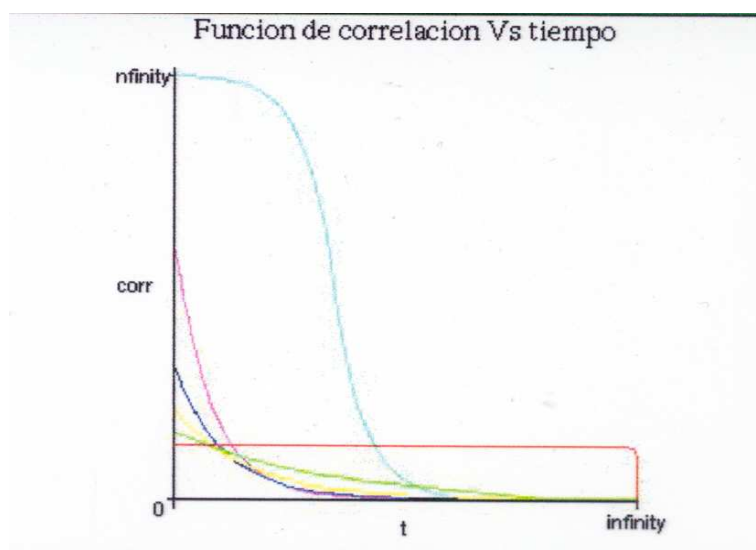


Figura 1: Función de correlación contra tiempo - medida de Örnstein-Uhlenbeck

Es posible realizar este procedimiento para valores diversos del exponente dinámico n . En efecto, si graficamos ahora, para el mismo caso (medida de Örnstein-Uhlenbeck) la función de correlación contra el tiempo y el exponente n , quedará más claro el procedimiento para determinar el valor crítico de dicho exponente n , tal como se muestra en la figura 2. Es posible notar en la figura que de manera muy evidente, existen valores del exponente dinámico tales que la función de correlación exhibe una divergencia más pronunciada. Si realizamos un análisis local para valores del exponente en el intervalo de valores más rápidamente divergentes para la función de correlación, es posible encontrar el valor crítico. En este caso encontramos un exponente crítico ν cuyo valor es aproximadamente de 0,63.

Para otras clases de ruido de color obtenemos resultados similares en la evolución temporal de la función de correlación. Sin embargo, el efecto de la singularidad se manifiesta de manera menos evidente. En las siguientes figuras (3 y 4) podemos observar el comportamien-

Funcion de correlacion Vs tiempo y exponente

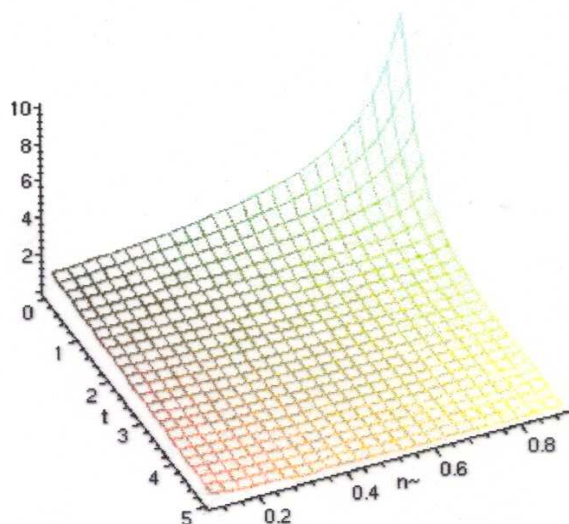


Figura 2: Función de correlación contra tiempo y exponente n - medida de Örnstein-Uhlenbeck

to del sistema cuando se utiliza una medida de probabilidad correspondiente a un proceso estocástico conocido como *Proceso de Poisson*. Este proceso tiene asociada una medida de probabilidad dada por un decaimiento exponencial ($\mu \sim e^{(t-t')}$). A pesar de esto el análisis de la singularidad en la ecuación 34 nos arroja un valor del exponente crítico ν cercano a 0,64 (el valor promedio obtenido, como veremos más adelante fue $\nu = 0,6303$).

En el caso de modelarse un proceso estocástico dado por una componente exponencial y una gaussiana figuras (5 y 6) conocido como *ruido amarillo* o de *Doob-Dobrushin*⁴¹, ($\mu \sim e^{(t-t')+(t-t')^2}$) podemos apreciar el efecto gaussiano (función de correlación sin plataforma) dado en la forma de un retardo en el decaimiento con la forma de una función

⁴¹R.L. Dobrushin introdujo esta medida mientras estudiaba las condiciones de regularidad para procesos homogéneos de Markov con estados contables al realizar su tesis doctoral bajo la dirección de A.N. Kolmogorov. Ver, por ejemplo Dobrushin, R.L. *Central limit theorem for nonstationary Markov chains. I, Theory of Probability and its Applications*, 1 (1956), pp. 65-80. También Dobrushin, R.L. y Tsybakov, B. S.; *Information transmission with additional noise* Sep 1962 pp. 293 - 304

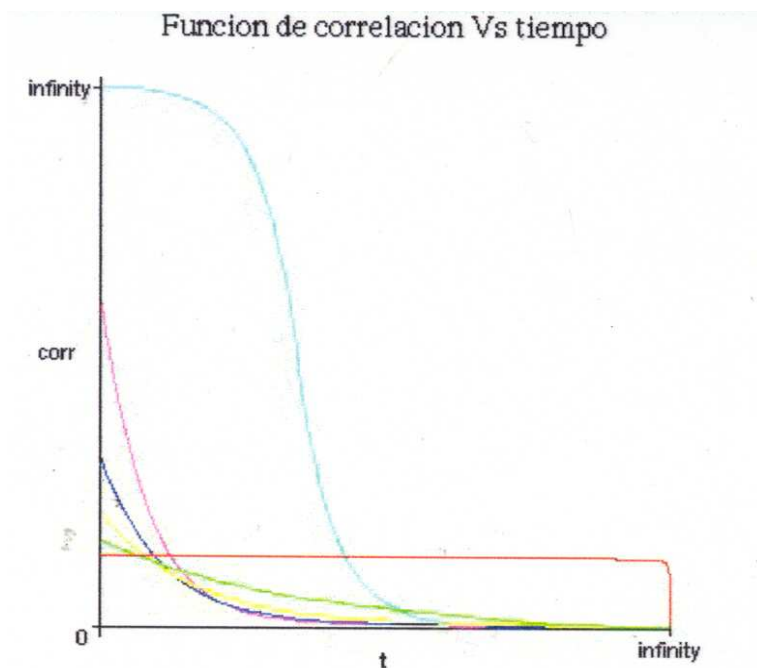


Figura 3: Función de correlación contra tiempo - medida de Poisson

error complementaria. Además se hace evidente el efecto del decaimiento exponencial al desplazar la singularidad haciendo menos evidente el exponente crítico asociado. El valor del exponente crítico ahora es difuso pues la singularidad se ensancha y por lo tanto no es posible asociar un exponente crítico con significado físico para el sistema bajo consideración.

Un fenómeno oscilatorio interesante se presenta si la medida corresponde a un proceso estocástico retroalimentado como es el caso de la medida de Krylov⁴² que incorpora un término radical cuadrático en la medida exponencial ($\mu \sim e^{(t-t')+\sqrt{(t-t')}}$). Podemos observar (figuras 7 y 8) que para algunos valores del exponente crítico la curva se vuelve sumamente inestable, presentando oscilaciones que nos recuerdan el comportamiento de los sistemas con resonancia estocástica⁴³.

⁴²Krylov, N.S. *Works on the Foundations of Statistical Physics*, Princeton University Press; (1979) (Migdal, A.B., Ya G. Sinai Traductores); Krylov, N. and Bogoliubov, N. *Introduction to Non-Linear Mechanics*, Princeton University Press, (1949)

⁴³Una revisión bastante completa del fenómeno de resonancia estocástica puede hallarse en Gammaitoni, L.

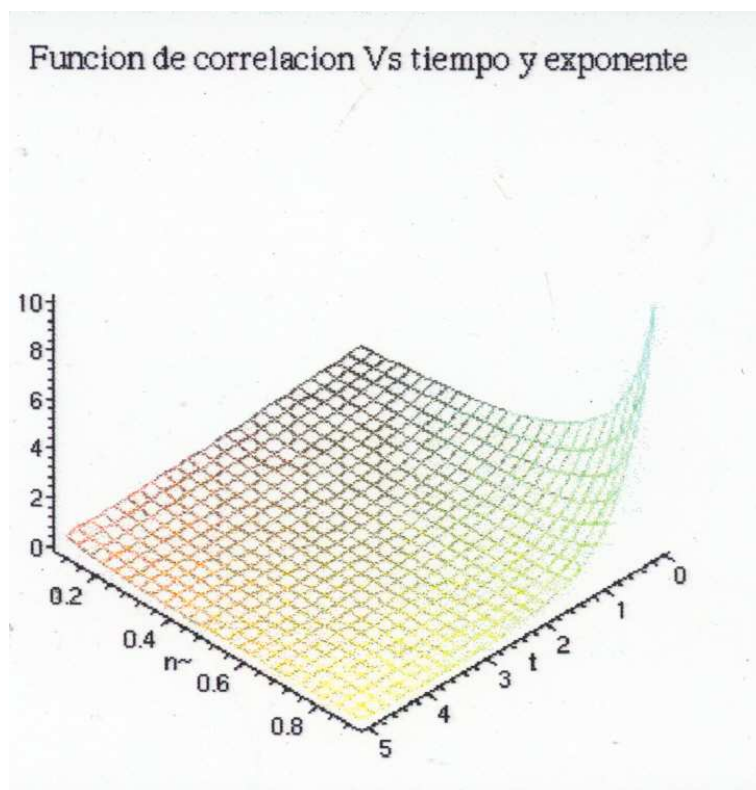


Figura 4: Función de correlación contra tiempo y exponente n - medida de Poisson

Esta clase de análisis se realizó con varias familias de procesos estocásticos. Un resultado interesante es que el comportamiento asintótico de la mayoría de estas resultó ser muy similar al obtenido con la medida de Örnstein-Uhlenbeck debido al carácter estacionario que tiene tal distribución. En tales casos la física asociada resultó ser muy similar y el exponente crítico correspondió a una singularidad definida alrededor de los valores 0,63 – 0,64 para tal exponente. Presentamos gráficos para dos distribuciones adicionales obtenidas de la teoría de percolación en los gráficos 9 y 10; así como 11 y 12:

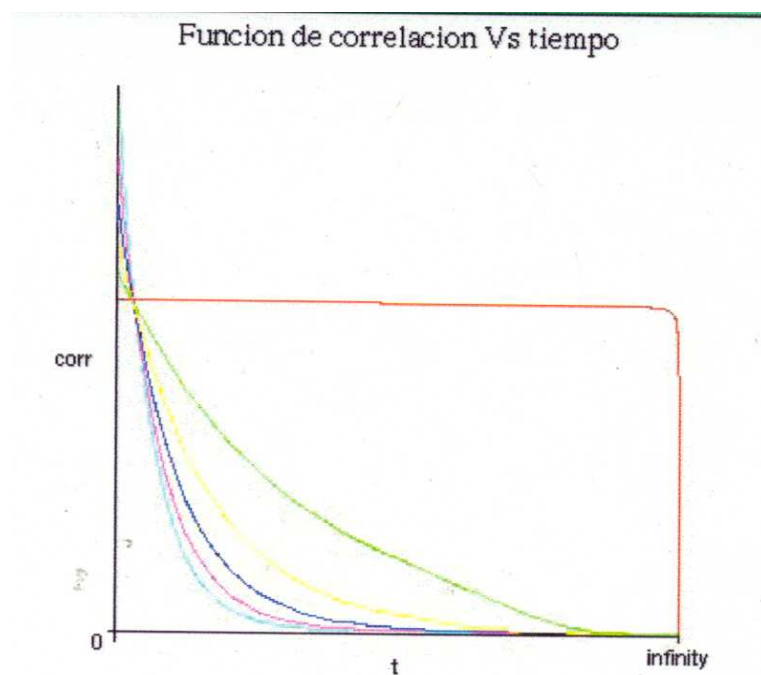


Figura 5: Función de correlación contra tiempo - medida de Doob-Dobrushin

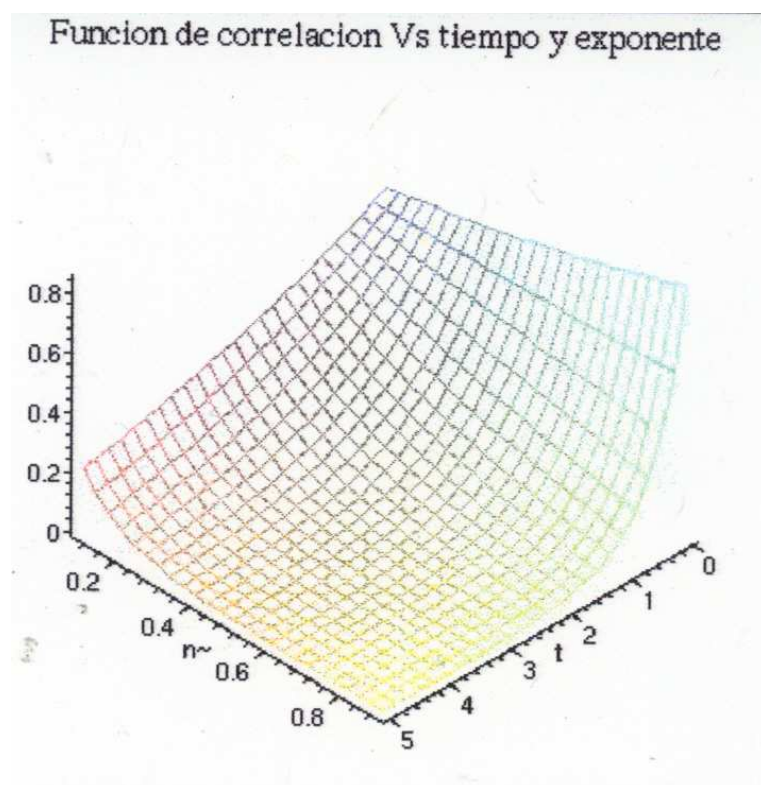


Figura 6: Función de correlación contra tiempo y exponente n - medida de Doob-Dobrushin

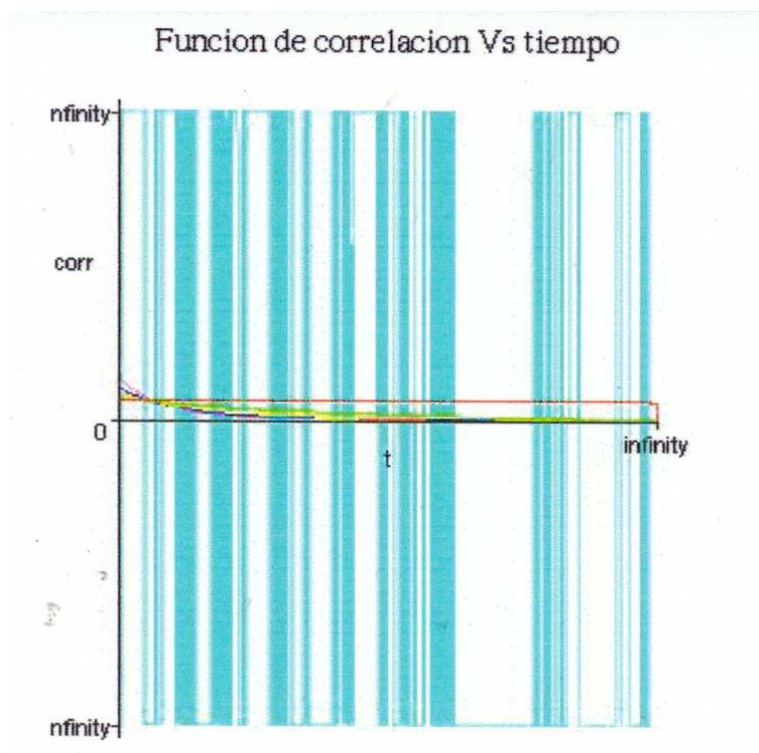


Figura 7: Función de correlación contra tiempo - medida de Krylov

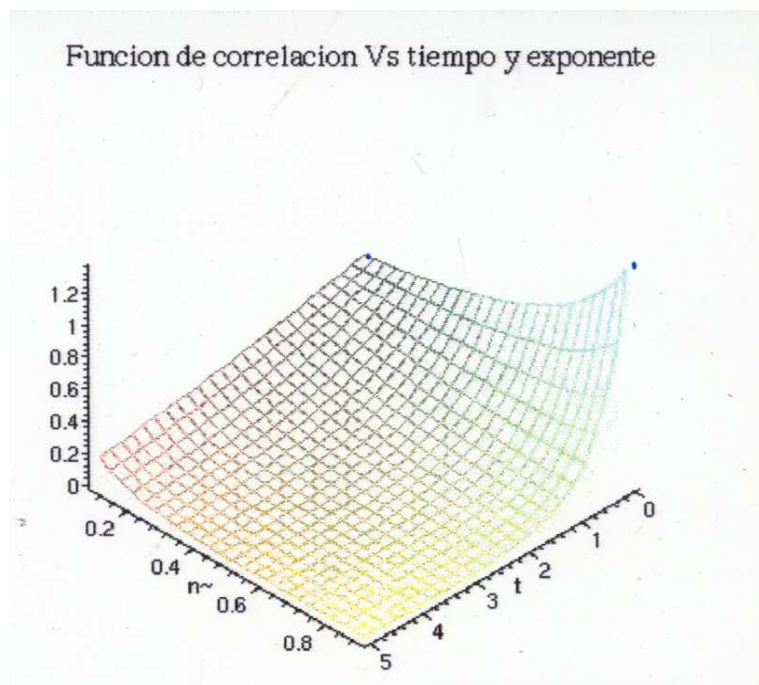


Figura 8: Función de correlación contra tiempo y exponente n - medida de Krylov

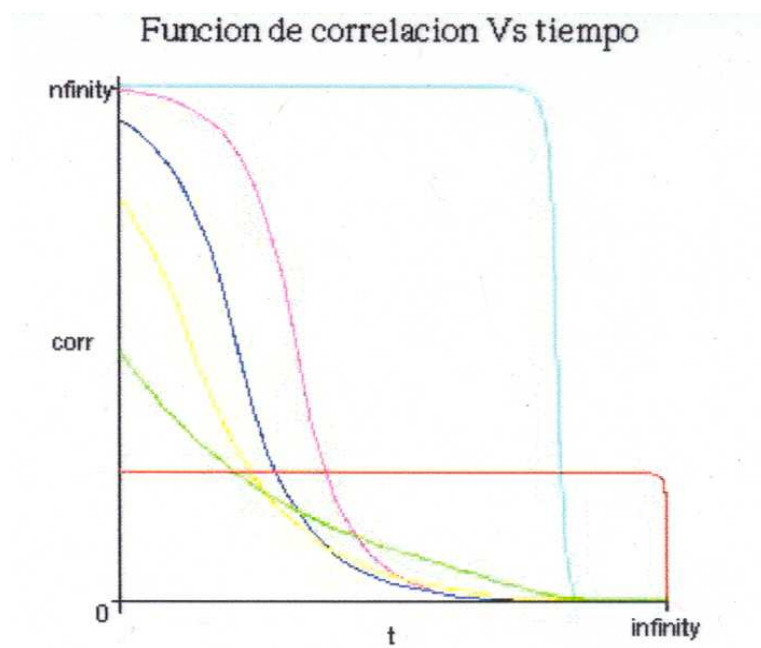


Figura 9: Función de correlación contra tiempo - Proceso de exclusión simple

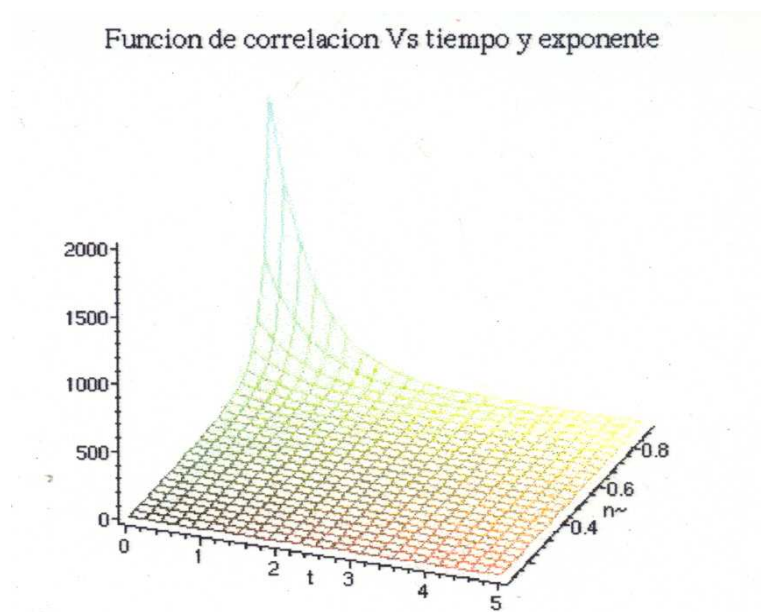


Figura 10: Función de correlación contra tiempo y exponente n - Proceso de exclusión simple

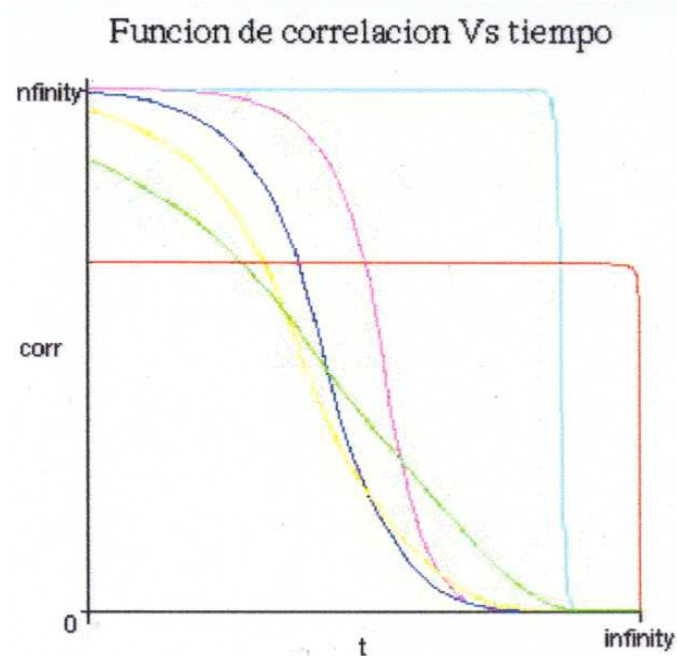


Figura 11: Función de correlación contra tiempo - Proceso de exclusión asimétrica

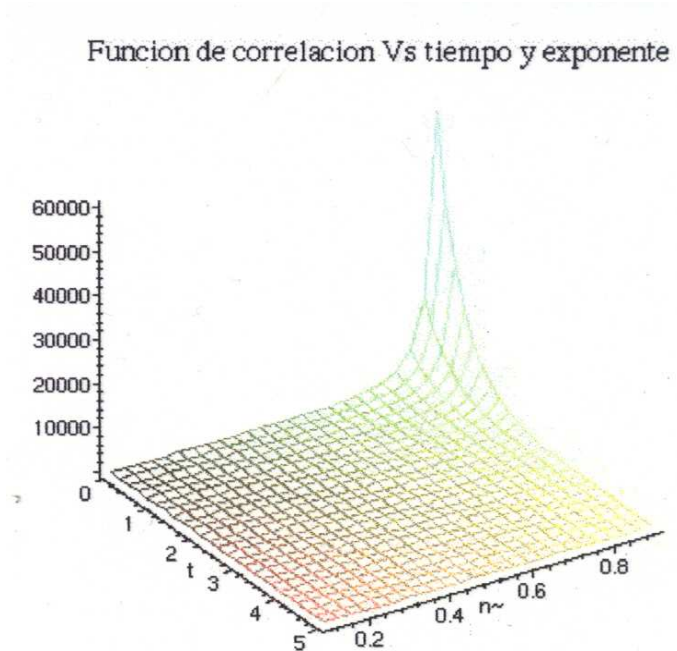


Figura 12: Función de correlación contra tiempo y exponente n - Proceso de exclusión asimétrica

Resultados y Conclusiones

Una vez que hemos realizado el modelado de la función de correlación concentración-concentración, estamos en posición de calcular los diversos parámetros asociados del sistema en términos de ésta. Los valores del exponente n en la función de correlación se relacionan estrechamente con el exponente crítico ν y con la llamada tasa de decaimiento de las fluctuaciones Γ , como veremos a continuación. Con estos y otros parámetros obtenidos es posible una descripción de los fenómenos termofísicos asociados, por ejemplo, cuál es el comportamiento de algunos coeficientes de transporte en la cercanía del punto crítico, qué tipo de difusión ocurre, etc. En este capítulo exploraremos con más detalle estos y otros puntos del desarrollo teórico y los compararemos con resultados experimentales presentes en la literatura. Finalmente comentaremos acerca de la pertinencia del formalismo de la termodinámica irreversible extendida para describir estos fenómenos.

0.1. Exponente crítico

Estudiaremos el caso de un decaimiento exponencial de la temperatura desde el punto crítico hasta un valor de equilibrio, debido a que este es un caso común en los estudios experimentales al respecto ¹.

$$T = T_{eq} + T(\vec{r}) e^{-nt}. \quad (1)$$

¹Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; Esfandiari, P.; *Phys. Rev. A* **22**, 282, (1980)

Si consideramos que se *prepara* al sistema llevándolo al punto crítico en $t = 0$ obtenemos que la temperatura crítica estará dada por:

$$T_c = T_{eq} + T(\vec{r}). \quad (2)$$

La longitud de correlación diverge de acuerdo con la siguiente ley de potencias:

$$\zeta \sim \left(\frac{T_c}{T_c - T}\right)^\nu, \quad (3)$$

$$\zeta = \left(\frac{T_c}{T(\vec{r})(1 - e^{-nt})}\right)^\nu, \quad (4)$$

En $t=0$ (en el punto crítico) $T = T_c$ y $\zeta \rightarrow \infty$.

En el límite de tiempos largos el sistema alcanzará un estado de equilibrio (el estado *objetivo* -target state-) con las siguientes propiedades, por lo que si $t \rightarrow \infty$, $T = T_{eq}$, $\zeta = \left(\frac{T_c}{T(\vec{r})}\right)^\nu$. El significado físico de este *estado de equilibrio* y de la temperatura y longitud de correlación asociadas a éste se aclararán al considerar la *función de Kawasaki* asociada al problema, lo que haremos más adelante.

Por otro lado sabemos que la función de correlación para las concentraciones (obtenida mediante dispersión de luz o dispersión inelástica de neutrones) está dada por la siguiente expresión ²:

$$\langle C_1(t) C_1(t') \rangle = \chi e^{-D_0 q^2 t}. \quad (5)$$

Esta expresión se puede deducir de un formalismo termodinámico de la siguiente manera. Tomemos la expresión para la producción local de calor no compensado Ξ_c en un fluido multicomponente a primer orden en los flujos ³.

$$\Xi_c = \vec{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T}\right) + \sum_i \vec{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{-\mu_i}{T}\right) + \dots \quad (6)$$

²Berne, B.J., Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, (1978)

³Eu, B.C., *Kinetic theory and irreversible thermodynamics*, New York : J. Wiley, (1992).

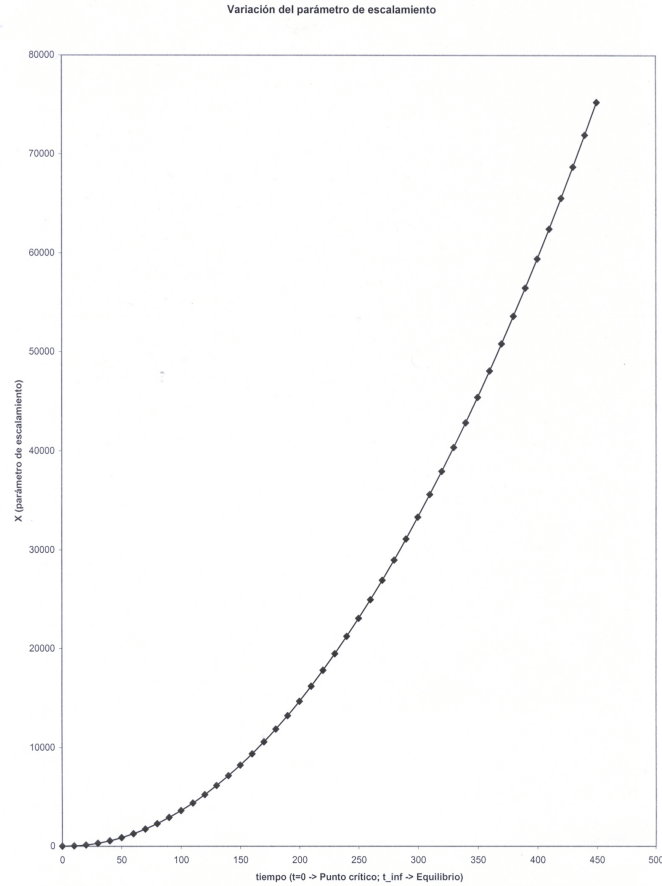


Figura 1: Función de Escalamiento (Kawasaki)

Le ecuación 6 en el caso de un sistema binario puramente difusivo (isobárico, sin reacciones ni flujos de carga o fuerzas externas), se reduce a lo siguiente:

$$T\Xi_c = \vec{J}_s \cdot \nabla(-\mu_s). \quad (7)$$

Pero podemos expresar al gradiente del potencial químico como $\nabla(\mu_s) = \left(\frac{\partial\mu_s}{\partial c_s}\right) \nabla c_s$ ⁴, y si además introducimos el coeficiente de difusión $D_0 = L_s \left(\frac{\partial\mu_s}{\partial c_s}\right)$ donde L_s es el coeficiente cinético (o de Onsager) se tiene que

$$\vec{J}_s = -D\nabla c_s. \quad (8)$$

⁴De Groot, S. & Mazur, P. *Nonequilibrium Thermodynamics*, Dover publications (1984)

Calculamos \vec{J}_s a partir de un balance de materia y obtenemos una ecuación de difusión parabólica $\frac{\partial c_s}{\partial t} = D\nabla^2 c_s$. Si sustituimos la concentración fuera de equilibrio, por una perturbación al equilibrio local obtenemos una ecuación de difusión para la perturbación que si resolvemos mediante transformación de Fourier obtenemos :

$$\langle \delta c_s^*(\vec{q}, 0), \delta c_s(\vec{q}, t) \rangle = \langle |\delta c_s(\vec{q}, 0)|^2 \rangle e^{-D_0 q^2 t}, \quad (9)$$

o bien, en el espacio real y para cualquier par t, t' .

$$\langle C_1(\vec{r}, t), C_1(\vec{r}, t') \rangle = \langle |C_1(\vec{r}, 0)|^2 \rangle e^{-D_0 q^2 (t-t')} \quad (10)$$

Para llegar a la ecuación 10 se utilizó la condición de isotropía y se define a C_1 como la contribución fuera de equilibrio local. Si evaluamos la ecuación 10 para el valor $t' = 0$ obtenemos claramente la ecuación 5. Cabe mencionar que si no se hubiera tomado la aproximación de primer orden en los flujos en la definición de la producción local de calor no compensado, la anterior ecuación de difusión no sería parabólica sino hiperbólica ⁵.

Le ecuación hiperbólica cumpliría con la condición de causalidad, pero no nos permitiría escribir la definición de función de correlación en términos del factor de estructura dinámico cantidad medida experimentalmente en los experimentos de dispersión de luz. Tal situación no resulta tan grave, ya que debido al fenómeno de envejecimiento crítico, el sistema responde ante perturbaciones de manera atenuada en la vecindad del punto crítico, que es la región que nos interesa estudiar. Tras tomar esto en consideración procedemos. Del formalismo termodinámico extendido sabemos (cf. <ecuación ??>) que:

$$C_1(r, t) = \left[\int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT \right] \left(\frac{1}{H(r)} \right) + \left[\frac{\lambda_1 \lambda_2 \tau_1 H(r) T(r)}{n(1 - n\tau_1)^2} \right] \left[\lambda_1 \tau_1^2 - \tau_2 \left(\frac{\lambda_1 \tau_1}{(1 - n\tau_1)} + \frac{\lambda_1 (1 - n\tau_1) - 1}{(1 - n\tau_2)} \right) \right] e^{-nt}. \quad (11)$$

⁵Jou, D., Casas-Vázquez, J., Lebon, G., *Extended Irreversible Thermodynamics*, Springer, Berlin, (1993).

De donde obtenemos tras promediar con una función de peso (ecuación ??), que:

$$\langle C_1(r, t), C_1(r, t') \rangle = \int_{\Gamma} \Xi(r) e^{-2n(t+t')} W(t') dt'. \quad (12)$$

Sabemos que, a función de correlación decae en el tiempo como e^{-2nt} para una gran variedad de medidas $W(t')$ siempre que no haya resonancia estocástica, comparando las ecuaciones 10 y 12:

$$\langle C_1(r, t), C_1(r, t') \rangle \sim e^{-2nt} \sim e^{-Dq^2 t}. \quad (13)$$

El hecho de que la función de correlación decaiga como e^{-2nt} implica desde luego ciertas propiedades de convergencia de la función de correlación. En el caso de un proceso de Örnstein-Uhlenbeck la convergencia implica una constante multiplicativa $\kappa = \frac{1}{1-n}$; por otro lado en el caso de una medida gaussiana no existe una solución asintótica de esta clase, en términos de un decaimiento exponencial. En el caso gaussiano la solución consiste en dos contribuciones : un decaimiento exponencial más un modo del tipo de una función error. Esta diferencia elimina la *meseta* a tiempos cortos (conocido como el envejecimiento crítico de las fluctuaciones) que está presente en las funciones de correlación obtenidas mediante medidas del tipo *ruido coloreado*.

Siguiendo la relación dada por Sengers et al ⁶ $D = D_0 q^y$

$$e^{-2nt} = e^{-D_0 q^{y+2} t}; \quad n = \frac{D_0 q^{y+2}}{2}, \quad (14)$$

$$n = \frac{D_0}{2} \left(\frac{x}{\zeta} \right)^{y+2}, \quad (15)$$

$$n = \frac{D_0}{2} \left(\frac{x}{\left(\frac{T_c}{T(\bar{r})(1-e^{-nt})} \right)^\nu} \right)^{y+2}, \quad (16)$$

$$n = \frac{D_0 x^{y+2} T(\bar{r})^{\nu(y+2)} (1 - e^{-nt})^{\nu(y+2)}}{2 T_c^{\nu(y+2)}}. \quad (17)$$

⁶Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; et al; *Phys. Rev. A* 28, 3, (1983)

Resulta muy conveniente definir una tasa de decaimiento de las fluctuaciones $\Gamma = D q^2$ ⁷ pues esta definición hace evidente el significado físico de nuestro exponente dinámico n puesto que $\Gamma = 2n$. En estos términos la tasa de decaimiento de las fluctuaciones en nuestro caso está dada por:

$$\Gamma = \frac{D_0 x^{y+2} T(\vec{r})^{\nu(y+2)} (1 - e^{-nt})^{\nu(y+2)}}{T_c^{\nu(y+2)}}. \quad (18)$$

Así el exponente crítico ν puede obtenerse de la descripción termodinámica extendida como sigue:

$$\nu = \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{1}{y+2} \right) \frac{\ln \left(\frac{D_0 x^{y+2}}{n} \right)}{\ln \left(\frac{T_c}{T(\vec{r})(1-e^{-nt})} \right)}. \quad (19)$$

Es posible reescribir la expresión anterior de la siguiente manera:

$$\frac{n T_c^{\nu(y+2)}}{D_0 T(\vec{r})^{\nu(y+2)}} = x^{\nu(y+2)} (1 - e^{-nt})^{\nu(y+2)}. \quad (20)$$

Que expresamos en la forma siguiente:

$$\Omega = \left(\frac{n T_c^{\nu(y+2)}}{D_0 T(\vec{r})^{\nu(y+2)}} \right)^{\frac{1}{(y+2)}}. \quad (21)$$

O bien, si identificamos a Ω con,

$$\Omega = \left(\frac{x}{\zeta_0} \right)^{\nu} (1 - e^{-nt})^{\nu}. \quad (22)$$

$\Omega(t)$ es la llamada función de Kawasaki modificada⁸. Ω es finita y regular en $t = 0$ (Punto crítico) y en $\lim_{t \rightarrow \infty}$ (equilibrio termodinámico).

$$\Omega(t = 0) = 0; \quad \Omega(t \rightarrow \infty) = \left(\frac{x}{\zeta_0} \right)^{\nu}. \quad (23)$$

⁷Chang, R.F.; Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; *Phys. Rev. A*, **19**, 866, (1979), Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; Esfandiari, P.; *Phys. Rev. A* **22**, 282, (1980)

⁸Kawasaki, K. in *Critical Phenomena*, Green, M.S. (ed.), Proceedings of the Varenna School, Academic Press, N.Y. (1971)

Esta función de Kawasaki modificada (escalada por el exponente $\varphi = y + 2$) tiene una interpretación física mucho más evidente que la dada al obtener Ω a partir de la forma asintótica de Ornstein-Zernike para la función de correlación radial $g(x) = \frac{1}{1+x^2}$ y el tratamiento que la teoría de acoplamiento de modos da a ésta. En la figura 2 podemos observar el comportamiento de la función de correlación radial para un potencial molecular típico.

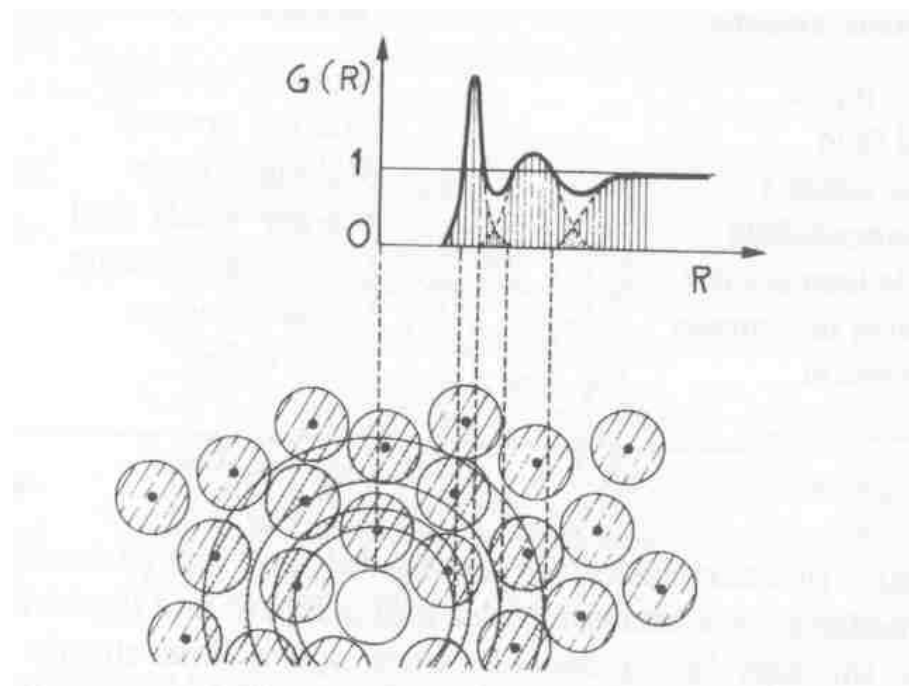


Figura 2: función de correlación radial

Esta función de correlación radial depende fuertemente del tipo de interacción presente, como ejemplo, en la figura 3 podemos ver la correlación radial de un sistema de esferas duras (potencial repulsivo de corto alcance) y de una interacción de tipo multipolar (repulsivo al corto alcance y atractivo a largo alcance). Por supuesto esta función de correlación está calculada para valores de equilibrio de las variables termodinámicas y por lo tanto no tiene información completa acerca de la dinámica del sistema.

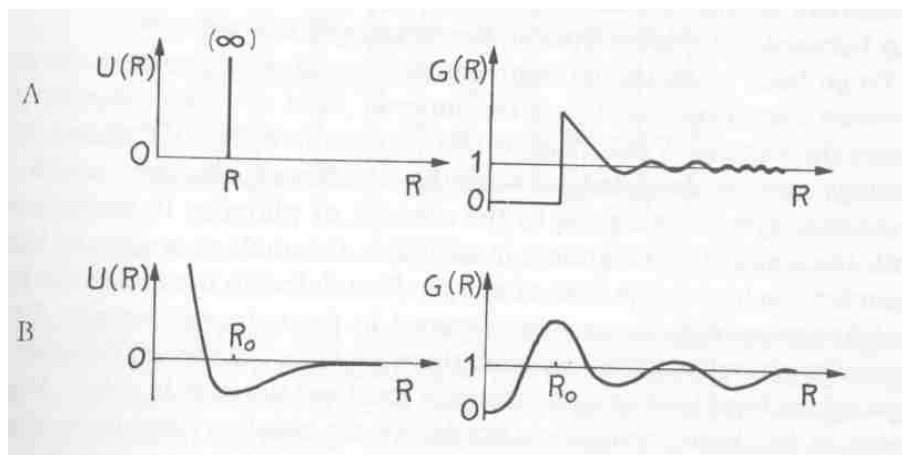


Figura 3: función de correlación radial para un potencial repulsivo y uno atractivo-repulsivo

Regresando al análisis de la ecuación 19 notamos que si tomamos valores experimentales para las amplitudes (D_0 , $T(\vec{r})$) y otros parámetros característicos ⁹ es posible expresar una secuencia de convergencia que nos lleve a la determinación de ν a partir de la ecuación 19. A fin de calcular ν fue necesario ajustar un tiempo *de corte* (cut-off time) del orden de 95 ms (o una frecuencia de corte de $10,52 \text{ Hz}$). Hasta este nivel de aproximación obtuvimos un valor promedio $\nu_{calc} = 0,6303$. Una vez calculado el exponente crítico ν procedemos a expresar el comportamiento de otras cantidades relevantes en términos de éste.

0.2. Funciones de correlación y coeficientes de transporte

Como ya hemos hecho ver, y esta es la parte central de esta tesis, las funciones de correlación obtenidas a partir del formalismo termodinámico extendido definiendo una medida apropiada (presentada en la forma de una función de peso o complemento dual) son, por construcción promedios sobre escalas de tiempo que, aún siendo menores que los tiempos de relajación de los fenómenos representativos del sistema, *suavizan* la señal o respuesta de éste.

⁹Los parámetros fueron tomados de los experimentos realizados por el grupo de termofísica del Instituto de Ciencia y Tecnología Física de la Universidad de Maryland, a cargo del Prof. Jan Sengers y el Dr. Mikhail Anisimov a quienes agradecemos estos datos. Algunos de estos datos están por ser publicados, los otros están referidos en la bibliografía de este trabajo.

En este contexto, los fenómenos dinámicos responsables de comportamiento complejo como el de los entrecruzamientos (cross-overs) entre los muy diversos regímenes de relajación no se toman en cuenta de manera individual pues la longitud de onda característica de estos cross-overs es bastante menor a la resolución dada por las escalas consideradas en la descripción termodinámica. Una parte del carácter estocástico de la dinámica sin embargo, sí está siendo tomada en cuenta a través de las relaciones de causalidad en las relaciones flujo-fuerza, así como en la medida semi-gibbsiana asociada a las funciones de correlación macroscópicas.

Considerando lo anterior, es posible calcular el coeficiente de difusión de la expresión ???. Comparando el resultado obtenido en este trabajo para el coeficiente de difusión en la vecindad del punto crítico como función de la temperatura reducida con datos experimentales reportados para el mismo, por ejemplo, en Martin, A; Casielles, A.G., et al *Phys. Rev. E* 58, 2, 2151, (1998) obtenemos el resultado mostrado en la gráfica 4.

Observamos que, aún en el caso de una mezcla iónica el nivel de concordancia mostrado en la figura 4¹⁰ es bastante bueno. No obstante, es pertinente una palabra de precaución acerca del efecto de utilizar como coordenada una temperatura reducida, hecho que estrecha la curva y da una impresión visual de mayor precisión. De cualquier manera lo que resulta sorprendente es que aún para este tratamiento relativamente simple se reproduce el comportamiento esencial. Podemos ver en este hecho una característica de un análisis termodinámico.

¹⁰tomada de Hernández-Lemus, E. y García-Colín, L.S., *Non-equilibrium critical behavior: An extended irreversible thermodynamics approach*, *Journal of Non-equilibrium Thermodynamics*, (2006)

Exponente crítico	Cálculos teóricos	Renormalización y simulaciones
ν	0.6303 ± 0.001 Esta tesis	-
ν	0.63012(16) HTS A	0.618 B
ν	0.6302(2) HTS A	0.630 ± 0.00015 B
ν	0.63002(23) HTS C	0.632 ± 0.003 B

Tabla 1: Análisis comparativo de los resultados de este trabajo para el valor del exponente crítico ν con otros resultados disponibles en la literatura. Referencias de la Tabla 1 A ¹¹, B ¹², C ¹³.

En la Tabla 1 comparamos nuestros resultados con algunos de los datos más confiables en la literatura reciente. El valor del exponente ν resulta en nuestro caso ligeramente mayor que los valores reportados, lo cuál puede deberse a que los datos experimentales utilizados en nuestros cálculos fueron medidos en una región en la que existen fenómenos dinámicos adicionales al comportamiento crítico, tales como convección de Rayleigh-Bénard debida a las fluctuaciones en la temperatura.

De lo anterior concluimos que el análisis realizado en el marco conceptual de la termodinámica irreversible extendida ha resultado apropiado para la descripción cualitativa y cuantitativa de sistemas físicos en la vecindad del punto crítico. Futuras investigaciones en esta dirección podrían, posiblemente incluir el efecto de otros modos disipativos (por ejemplo, modos viscosos), de esta manera nuestra intuición física acerca de estos sistemas se verá notablemente enriquecida.

¹¹Referencia A Tabla 1 Campostrini, M., Pelissetto, A., Rossi, P., Vicari, E.; 25th-order high-temperature expansion results for three-dimensional Ising-like systems on the simple-cubic lattice, Phys. Rev. E. 65, (2002), 066127

¹²Referencia B Tabla 1 Guida, R., and Zinn-Justin, J.; Critical exponents of the N-vector model, J. Phys. A: Math Gen 31, (1998), 8103-8121

¹³Referencia C Tabla 1 Campostrini, M., Pelissetto, A., Rossi, P., Vicari, E.; Improved high-temperature expansion and critical equation of state of three-dimensional Ising-like systems, Phys. Rev E. 60, 4, (1999), 3526-3563

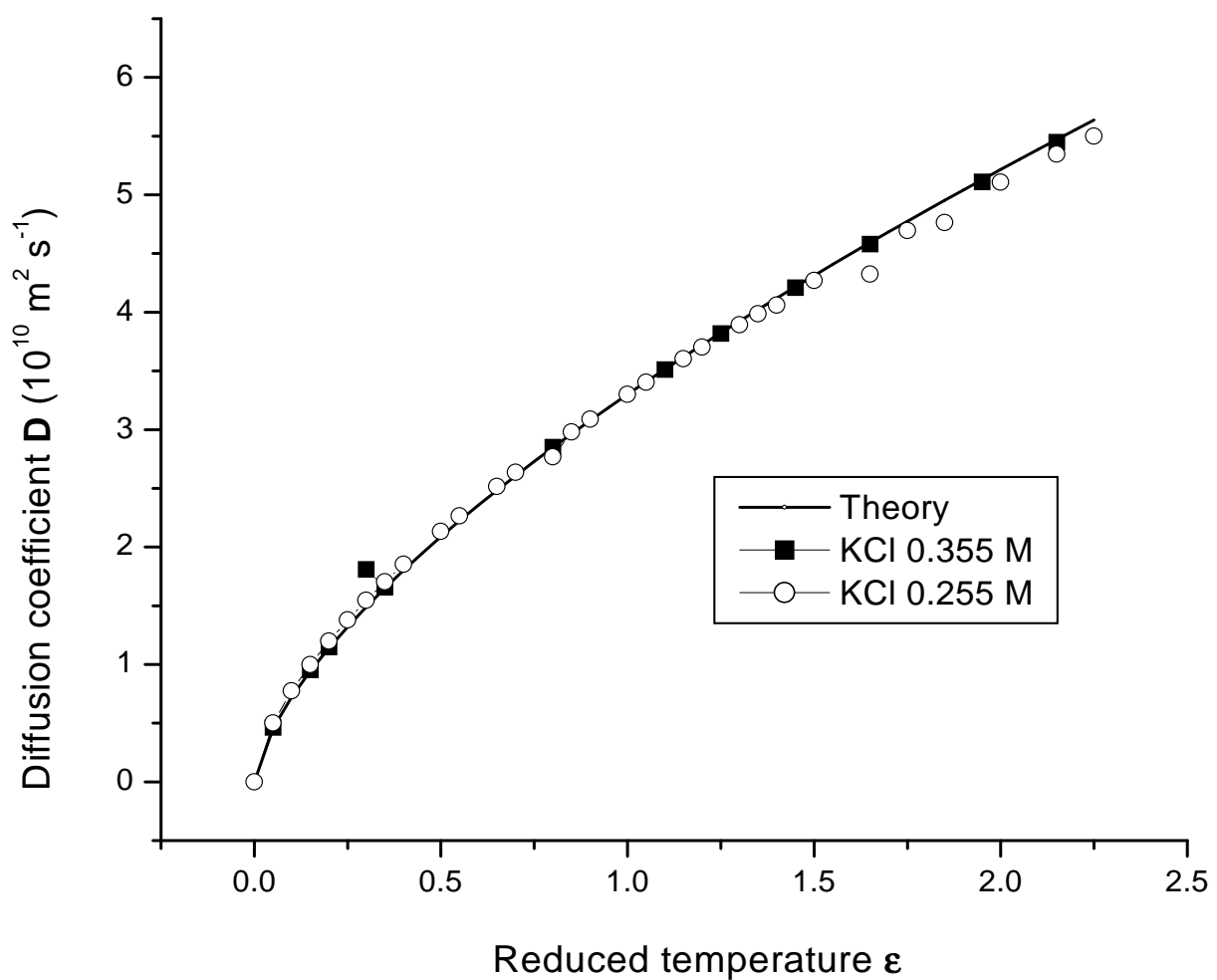


Figura 4: Coeficiente de difusión en la vecindad del crítico. Comparación con experimento

Bibliografía

- [1] Abramowitz, M. and Stegun, I. A. *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York, (1965)
- [2] Andrews, T., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 159, 575, (1869)
- [3] Antoniou, N.G., Contoyiannis, Y.F., Diakonos, F.K., *Phys. Rev. E.* **62**, 3, 3215-34, (2000)
- [4] Arens, R., An axiomatic basis for classical thermodynamics. *J. Math. Anal. and Appl.* **6**, 207-229, (1963)
- [5] Arnol'd, V.I., *Ordinary differential equations*, Springer Verlag , Berlín (1992)
- [6] Arnol'd, V.I., Avez, A., *Ergodic problems in classical mechanics*, Benjamin, New York, (1968)
- [7] Baker, G. A. en *Advances in Theoretical Physics*, Vol 1. (Ed. K.A. Brueckner). New York: Academic Press, pp. 1-58, (1965)
- [8] Baker, G. A. y Gammel, J. L. *The Padé Approximant in Theoretical Physics*, New York: Academic Press, (1970).
- [9] Baker, G. A., y Graves-Morris, P., *Padé Approximants*, Cambridge, Cambridge University Press, (1996).
- [10] Bazarow, I.P., *Thermodynamics*, Pergamon Press, Oxford, (1964).

- [11] Bernstein, B., Proof of Caratheodory's local theorem and its global application to thermodynamics, *J. Math. Phys.* **1**, 222-264, (1960)
- [12] Bhalekar, A.A., *Pramana Journal of Physics* 53, 2, (1999) p. 331-339
- [13] Binder, K., *Critical behaviour at surfaces* en Domb, C. y Lebowitz, J.L. (ed.) *Phase transitions and critical phenomena*, vol.8, Acad. Press, London, (1983)
- [14] Binney, J. et al, *The theory of critical phenomena*, Oxford Science (1992)
- [15] *The boltzmann equation*, Eds., J.L. Lebowitz, E.W. Montroll; Amsterdam North-holland, (1987)
- [16] Bonetto, F, et al, *Physica D* **105**, 226, (1997)
- [17] Boon, J.P., Yip, S. *Molecular hydrodynamics*, Dover, New York, (1991)
- [18] Bowen, R. & Ruelle D. *Invent. Math.* **29**, 181, (1975)
- [19] Boyling, J.B., Caratheodory's principle and the existence of global integrating factors. *Commun. Math. Phys.* **10**, 52-68, (1968)
- [20] Boyling, J.B., An axiomatic approach to classical thermodynamics. *Proc. Roy. Soc. London A* **329**, 35-70, (1972)
- [21] Borchers, H.J., Some remarks on the second law of thermodynamics, *Rep. Math. Phys.* **22**, 29-48, (1981)
- [22] Bremaud, P., Yor, M., Changes of filtrations and of probability measures, *Z. Wahrscheinlichkeitstheorie und verwandte Gebiete* 45, 269-295, (1978).
- [23] Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; Esfandiari, P.; *Phys. Rev. A* **22**, 282, (1980)
- [24] Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; et al; *Phys. Rev. A* **28**, 3, (1983)

- [25] Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; *Phys. Rev. A* **27**, 1071, (1983)
- [26] Callen, H.B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, N. York (1985)
- [27] Callen, H.B. and Welton, T.A., *Phys. Rev.* **83**, 34 (1951).
- [28] Caratheodory, C. *Math. Ann.* **67**, 355 (1909)
- [29] C. Cattaneo, *Sulla conduzione del calore, Atti del Seminario Matematico e Fisico dell'Università di Modena*, **Vol. 3**, pp. 83-101 (1948-49).
- [30] Chang, R.F.; Burstyn, H.C.; Sengers, J.V.; *Phys. Rev. A*, **19**, 866, (1979)
- [31] Cardy, J., *Scaling and Renormalization in Statistical Physics*, Cambridge University Press (1996)
- [32] S. Chapman, T. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge University Press, (1953) & ibidem, 3rd. Edition (1970)
- [33] Chen, M.; Eu, B.C., *J.Math. Phys.* **34**, (7), 3012-29 (1993)
- [34] Chernov, N.I., *Phys Rev Lett* **70**, 2209, (1993)
- [35] Chernov, N.I. *Commun Math Phys* **154** (1993) 569
- [36] N. Chernov en *Dynamics: Models and Kinetic Methods for Non-equilibrium Many Body Systems*, Ed. J. Karkheck, NATO Science Series, Kluwer Academic, Leiden (2000) pp. 201-210
- [37] Clausius, R. *Ann. Phys. Leipzig*, **125**, 355 (1865)

- [38] Cohen, E. G. D., *Boltzmann and Statistical Mechanics* artículo en *Dynamics: Models and Kinetic Methods for Non-equilibrium Many Body Systems*, Ed. J. Karkheck, NATO Science Series, Kluwer Academic, Leiden (2000)
- [39] Coleman, B.D. y Noll, W., *The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity*, *Arch. Rational Mech. Anal.*, **13**, 167-178 (1963)
- [40] Coleman, B.D., Owen, D.R., A mathematical foundation for thermodynamics, *Arch. Rat. Mech. Anal.* **54**, 1-104, (1974)
- [41] Coleman, B.D., Owen, D.R., On the thermodynamics of semi-systems with restrictions on the accessibility of states, *Arch. Rat. Mech. Anal.* **66**, 173-181, (1977)
- [42] *Coloquio de sistemas dinámicos*, Proceedings in *Aportaciones matemáticas: notas de investigación I*, Ed. Seade, J.A. & Sierra, G., Sociedad Matemática Mexicana, (1985)
- [43] Cooper, J.L.B., The foundations of thermodynamics, *J. Math. Anal. Appl.* **17**, 172-193, (1967)
- [44] I.P. Cornfeld, S.V. Fomin, and Ya.G. Sinai, *Ergodic Theory*, Springer-Verlag, Berlin, (1982)
- [45] Delbaen, F., Schachermayer, W., The existence of absolutely continuous local martingale measures, *Ann. Appl. Probab.* **5**, 926-945, (1995)
- [46] Dobrushin, R.L. *Central limit theorem for nonstationary Markov chains. I*, *Theory of Probability and its Applications*, **1** (1956), pp. 65-80.
- [47] Dobrushin, R.L. y Tsybakov, B. S.; *Information transmission with additional noise* Sep 1962 pp. 293 - 304
- [48] Dolcini, Ferrari, Rioli, Boschi; *Phys Rev E* **55**, 3, 2594-601, (1998)

- [49] Domb, C., *Adv. Phys. (Philos. Mag. Supp.)* **9**, 149-361, (1960)
- [50] Dorfman, J.R.; *From Molecular Chaos to Dynamical Chaos*, Utrecht Notes, Holanda, (1997)
- [51] Duistermaat, J.J., Energy and entropy as real morphisms for addition and order, *Synthese* **18**, 327-393, (1968).
- [52] Ehrenfest, P., and Ehrenfest, T., *Foundations of the statistical approach in mechanics*, North Holland, 1973
- [53] Eu, B.C., *Kinetic theory and irreversible thermodynamics*, New york : J. Wiley, (1992).
- [54] Eu, B.C. and García-Colín, L.S., *Phys Rev E* **54**, 2510-2512 (1994)
- [55] B.C. Eu, L.S. García-Colín, *Phys. Rev. E* **54**, 2501, (1996).
- [56] Eu, B.C., *Phys. Rev. E* **51**, (1), 768-71 (1995)
- [57] Eu, B.C., *Semiclassical theories of molecular scattering*, Berlin Springer, (1984)
- [58] Eu, B.C. *Nonequilibrium ensemble method and irreversible thermodynamics in Lectures on thermodynamics and statistical mechanics: Proceedings of the XXIII Winter Meeting on Statistical Physics, Cuernavaca (México) 1994*, Ed. Costas, M; Rodríguez, R. and Benavides, A.L. World Scientific Singapore (1994)
- [59] Eu, B.C. *J. Chem. Phys.* **103**, (24), 10652-62, (1995)
- [60] Eu, B.C. *J. Chem. Phys.* **102**, (18), 7169-79, (1995)
- [61] Eu, B.C. *J. Chem. Phys.* **85**, (3), 1592-602, (1986)
- [62] Eu, B. C., *Nonequilibrium statistical mechanics: ensemble method*, Dordrecht; Boston, Kluwer Academic, (1998)

- [63] Evans, D.J.; Cohen, E.G.D.; Morris, G.P. *Phys Rev Lett* **71**, 2401, (1993)
- [64] Felderhoff, J. *Chem Phys* **44**, 2, (1966)
- [65] Fernández, R. *Measures for lattice systems in Physica A* **263**, 39-50, (1999), *Invited papers from STATPHYS20 the 20th IUPAP International Conference on Statistical Physics, Paris, July 20th-24th, (1998)*
- [66] Ferrel, R.A. et al, *Phys Rev Lett* **18**, 891, (1967)
- [67] Ferrel, R.A. et al *Ann Phys (NY)* **47**, 565, (1968)
- [68] Fisher, M.E., *Rep. Prog. Phys.* **XXX**, part II, 615, (1967)
- [69] Fisher, M.E. *Renormalization group theory: Its basis and formulation in statistical physics, Rev. Mod. Phys.* **70**, 653-681 (1998)
- [70] Fisher, M.E., *Physica* **25**, 521-524, (1959)
- [71] Fisher, M.E., *Physica* **28**, 172-180, (1962)
- [72] Fisher, M.E., *J. Math. Phys.* **5**, 944-962, (1964)
- [73] Fixman, M., *J. Chem. Phys.* **36**, 310, (1962)
- [74] *Fluctuation phenomena*, Editors E. W. Montroll, J. L. Lebowitz Amsterdam, North-holland, (1979)
- [75] Gallavotti, G. & Cohen, E.G.D. *Phys Rev Lett* **74**, 2694, (1995)
- [76] Gallavotti, G. & Cohen, E.G.D. *J Stat Phys* **80**, p. 931, (1995)
- [77] Gallavotti, G. *Phys Rev Lett* **77**, 4334, (1996)
- [78] Gallavotti, G., *J. Stat. Phys.* **84**, 899, (1996).

- [79] Gallavotti, G & Ruelle, D *Commun. Math. Phys.* **190**, 279, (1997)
- [80] Gallavotti, G *Phys Rev Lett* **77**, 4334, (1996)
- [81] Gallavotti, G., *Chaos* **8**, 384, (1998)
- [82] Gallavotti, G. *A local fluctuation theorem in Physica A* **263**, 39-50, (1999), *Invited papers from STATPHYS20 the 20th IUPAP International Conference on Statistical Physics, Paris, July 20th-24th, (1998)*
- [83] Gallavotti, G., Benfatto, G., *Renormalization Group*, Princeton University Press, New Jersey, (1993)
- [84] García-Colín, L.S. and Micenmacher, V., *Molecular Phys.* **88** 399-406 (1996)
- [85] García-Colín, L.S., *Molecular Physics* **86**, 4, 697-706, (1995)
- [86] García-Colín, L.S. *Termodinámica de Procesos Irreversibles*, UAMI, México (1991)
- [87] García-Colín, L.S. & Uribe, F.J. *J. Non-equilib. Thermodyn.* **16**,2, 89-128, (1991)
- [88] García-Colín, L.S., *J. Stat. Phys.* 20, 1, 19, (1979)
- [89] García-Colín, L.S., *Introducción a la termodinámica clásica*, Trillas, (1995)
- [90] García-Colín, L.S.; Olivares-Robles, M.A.; *Physica A*, **220**, 165-172, (1995)
- [91] García-Colín, L.S. y Rodríguez, R., *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **13**, pag 81-94, (1988)
- [92] Gammaitoni, L. et al, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 70, No. 1, (1998)
- [93] Gambar K, Markus F y Nyiri B, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **16**, pag 217-223, (1991)
- [94] Gaspard, P.; *Statistical Mechanics, Scattering and Chaos*, Cambridge University Press (1998).

- [95] Gaspard, P. y Nicolis, G., *Phys Rev. Lett.* **65**,1693-1696, (1990).
- [96] Giles, R., *Mathematical Foundations of Thermodynamics*, Pergamon, Oxford, (1964)
- [97] Ginzburg, V.L., *Phys. Usp.* trad. de *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **40**, 407-432, (1997)
- [98] Grabert, H., *Projection Operator Techniques in Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Springer, Berlin, (1982)
- [99] Grad,H., *Principles of the kinetic theory of gases*, in *Handbuch der Physik*, vol. XII, p. 205-294, see p. 214, ed. S. Flügge, Springer-Verlag, (1958)
- [100] Grad, H., *Commun. Pure Appl. Math.* **2**, 331, (1949).
- [101] Grad, H. in *Rarified Gas Dynamics*, Ed. Laurmann, J. A., Academic Press: New York, (1963)
- [102] Gradshteyn, I.S., and Ryzhik, I.M., *Tables of Integrals, Series and Products*, Academic, New York, (1965)
- [103] Griffiths, R.B., *J. Chem. Phys.* **66**, 3667, (1977)
- [104] Griffiths, R.B.; Wheeler, J.C.; *Phys. Rev.A* **2**, 1047, (1970)
- [105] M. Grmela, D. Jou, J. Casas-Vázquez, Nonlinear and Hamiltonian extended and irreversible thermodynamics, *J. Chem. Phys.* **108**, 7937-45, (1998)
- [106] De Groot, S. & Mazur, P. *Nonequilibrium Thermodynamics*, Dover publications (1984)
- [107] Gunton, J.D. in *Dynamical Critical Phenomena and Related Topics*, Ed. C.P. Enz, Springer, NewYork, (1979).
- [108] Guttman, A.J. y Joyce, G. S., *J. Phys. A: Math. Gen.* **5**, L81, (1972)

- [109] Gyarmati, I., *Non-Equilibrium Thermodynamics, Field Theory And Variational Principles*, Springer, (1970)
- [110] Gyarmati, I., *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2**, 233 (1977)
- [111] Haag, R., Kastler, D. y Trych-Pohlmeyer, E.B.; *Commun. Math. Phys.* **38**, 173-193 (1974)
- [112] Halperin, B.I. & Hohenberg, P.C.; *Phys. Rev.* **177**, 952, (1969)
- [113] He, S., Wang, J., Yan, J., *Semimartingale Theory and Stochastic Calculus* Science Press, CRC Press Inc., (1992).
- [114] Hernández-Lemus, E., and Orgaz, E., *Hysteresis in non-equilibrium steady states: the role of dissipative couplings*, *Rev. Mex. Fis.* **42**, (2002).
- [115] Hernández-Lemus, E. y García-Colín, L.S., *Non-equilibrium critical behavior: An extended irreversible thermodynamics approach*, *Journal of Non-equilibrium Thermodynamics*, (2006).
- [116] Heßling, H. *On the local equilibrium condition*; e-print at arXiv:hep-th/9411094 v1 14 Nov 1994
- [117] Hohenberg, P.; Halperin, B.I. *Rev. Mod.Phys.***49**, 435, (1977)
- [118] Harris, R., Hurley, J., Garrod, C. *Phys. Rev. A* **53**, (3), 1350-59 (1987)
- [119] Ikenberry, K. & Truesdell, C.; *J. Rat. Anal.* **5** (1956), 54
- [120] *International Conference On Collective Phenomena (3 1978 Moscu)*, Third international conference on collective phenomena, Ed. by Joel L. Lebowitz, James S.Langer and William I. Glaberson; New York Academy of Sciences, (1980)

- [121] *International Conference On Collective Phenomena (4 1981 Moscu)*, Fourth international conference on collective phenomena, Ed. Joel L. Lebowitz New York Academy of Sciences, (1981)
- [122] Jacod, J., *Calcul Stochastique et Problèmes de Martingales, Lecture Notes in Mathematics*, Vol. 714., Springer, Berlin, (1979).
- [123] Jou,D., Casas-Vázquez,J., Lebon, G., *Extended Irreversible Thermodynamics*, Springer, Berlin, (1993).
- [124] Kadanoff, L.P. y Swift, J, *Phys Rev* 166, 89, (1968)
- [125] Kadanoff, L.P., *Physics (NY)* 2, 263-272, (1966),
- [126] Kadanoff, L.P., et al, *Rev. Mod. Phys.* 39, 395-431, (1967)
- [127] Kadanoff, L.P., et al, *Rev. Mod. Phys.* 39, 395-431, (1967)
- [128] van Kampen, N.; *Stochastic processes in physics and chemistry*, North Holland, (1992).
- [129] Kawasaki, K; Brand, HR. *Physica A* 208, 407,(1994)
- [130] Kawasaki, K, *Physica A* **281**, 348-360, (2000)
- [131] Kawasaki, K. in *25 years of Non-equilibrium Statistical Mechanics*, Ed. Brey, Marro, et al, Springer, Berlin, 70, (1995)
- [132] Kawasaki, K. in *Critical Phenomena*, Green, M.S. (ed.), Proceedings of the Varenna School, Academic Press, N.Y. (1971)
- [133] Keyes, T., *J.Phys.Chem* **A101**, 2921, (1997)
- [134] Kirkpatrick, TR, Nieuwoudt, JC. *Phys Rev A* 33, 2651, (1986).

- [135] Krylov, N.S. *Works on the Foundations of Statistical Physics*, Princeton University Press; (1979) (Migdal, A.B., Ya G. Sinai Traductores)
- [136] Krylov, N. and Bogoliubov, N. *Introduction to Non-Linear Mechanics*, Princeton University Press, (1949)
- [137] Kubo, R., *Rep. Prog. Phys.* **29**, 235 (1966)
- [138] Kubo, R., in *Statistical Mechanics of Equilibrium and Nonequilibrium*, edited by J. Meixner, North-Holland, Amsterdam, (1965),
- [139] Kubo, R; *Statistical Mechanical theory of irreversible processes I.*, *J. Math. Soc. Japan* 12, 570 (1957)
- [140] Landau, L.D., Lifschitz, E.M., *Course of Theoretical Physics vol. 5, Statistical Physics*, trans. by Sykes, E.M., Kearsley, M.J., Addison-Wesley, Reading, MA., (1969)
- [141] Lebon, G. & Casas-Vázquez, J., *Towards a thermodynamic theory of the third type*, in *Thermodynamics History and Philosophy*, Ed. Martínás, Ropolyi & Szegedi, World Scientific, (1990).
- [142] Lebowitz, J.L., Spohn, H. *Communications in pure and applied mathematics XXXVI*, 595, (1983)
- [143] Lebowitz J.L., Spohn, H. *J. Stat. Phys.* **95**, 333, (1999)
- [144] Ledrappier, F; Strelcyn J., *Ergod. Th. and Dynam. Sist.* **2**, 203, (1982)
- [145] Lieb, E.H., Yngvason, J., *Physics Reports* **310**, 1-96, (1999)
- [146] Lince, E.L. *Ordinary Differential Equations*, Dover (1956)
- [147] Liu, I.S., *Constitutive equations of extended thermodynamics from a hybrid pair of generator functions*, *Continuum Mech. Thermodyn.* **13**, 25-39 (2001)

- [148] Lucia, U. *Mathematical consequences of the Gyarmati's principle in Rational Thermodynamics*, *Il Nuovo Cimento*, **B20**, 10, 1227-1235 (1995).
- [149] Ma, S.K., *Modern Theory of Critical Phenomena*, Benjamin/Cummings, Reading, MA, (1976)
- [150] Madureira, J., Vasconcellos, A., Luzzi, R., *Physica A* **257**, 424-28 (1998)
- [151] Madureira, Vasconcellos, Luzzi, & Lauck, *Phys Rev E* **57**, 3, 3637-3641, (1998)
- [152] Malliavin, P., *Integration and Probability*, Springer, Berlin., (1995)
- [153] Markus F y Gambar K, *Phys. Rev. E* **52**, pag 623-626, (1995).
- [154] Markus F y Gambar K, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **18**, pag. 51-57, (1993)
- [155] Markus F y Gambar K, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **14**, pag 355-362., (1989)
- [156] Martin, P.C. and Schwinger, J. *Theory of many particle systems I*, *Phys. Rev.* 115, 1342 (1959)
- [157] Martin, N., England, J.W., *Mathematical theory of entropy*, Adison-Wesley, London, (1981).
- [158] Maugin, G.A., *The thermomechanics of nonlinear irreversible behaviors: An Introduction*, World Scientific Series on Nonlinear Science, Series A - Vol. 27, (1999)
- [159] Maxwell, J.C., *The collected papers of James Clerck Maxwell*, Dover Publications, (1967)
- [160] McLennan, J.A., *Phys Fluids* 4, 1319 (1961)
- [161] Meixner, J. *On the Foundations of Thermodynamics of Processes in A Critical Review of Thermodynamics*, Ed. Stuart, E.B. Mono Book, Baltimore (1970)

- [162] Meixner, J.E., *Rheol. Acta* **12**, 465, (1973)
- [163] Mukamel, S., *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, New York (1995)
- [164] Müller, I & Ruggeri, T. *Extended thermodynamics*, Springer tracts in natural philosophy vol. 37, (1993).
- [165] Muschik, W., *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 2 (1977) p.109
- [166] Muschik, W. et al, *J. Non. Newt. Fl. Mech*, 96,255-290, (2001).
- [167] W. Muschik, *Fundamentals of nonequilibrium thermodynamics*, in: W. Muschik (Ed.), *Non-Equilibrium Thermodynamics with Applications to Solids*, Section 1, CISM Courses and Lectures, Vol. 336, Springer, Wien, (1993).
- [168] W. Muschik, *Aspects of Non-Equilibrium Thermodynamics*, World Scientific, Singapore, (1990).
- [169] W. Muschik, Irreversibility and second law, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **23**, 87-98, (1998).
- [170] W. Muschik, *Recent Developments in Non-Equilibrium Thermodynamics, Lecture Notes in Physics*, Vol. 199, Springer, Berlin, 1984, p. 387.
- [171] Muschik, W, *Arch. Rat. Mech. Anal.* 66, 379, (1977)
- [172] Nato Advanced Study Institute On Nonlinear Evolution (1987 Noto, Cicilia), , *Nonlinear evolution and chaotic phenomena*, Ed. by Giovanni Gallavotti and Paul F. Zweifel, New york, Plenum published in cooperation with NATO scientific affairs division, (1988)
- [173] *New Perspectives in thermodynamics*, Ed. Serrin, J., Springer Verlag, Berlin (1986)

- [174] *Nonequilibrium phenomena*, Eds. J. L. Lebowitz, E. W. Montroll Amsterdam, North-holland, (1983)
- [175] *Nonequilibrium phenomena II : from stochasticity to hydrodynamics*, Eds. J. L. Lebowitz, E. W. Montroll; Amsterdam North-Holland, (1984)
- [176] Onsager, L.; *Phys. Rev.* **65**, 3-4, 117, (1944)
- [177] Ornstein, L.S., Zernike, F., *Phys. Z.*, 27, 761, (1926)
- [178] Patashinskii, A.Z., Pokrovskii, V.L., *Zh. Eksp. teor. Fiz. / Sov. Phys. JETP* 23, 292-297, (1966)
- [179] Posch, H.A. y Hoover, W.G., *Phys Rev. A* 38, 473-482, (1988)
- [180] Prigogine, I. *Le domaine de validité de la thermodynamique des phénomènes irréversibles*, *Physica*, **15**, 242-257, (1949)
- [181] Pusz, W., y Woronowicz, S.L., *Commun. Math. Phys.* 58, 273 (1978)
- [182] Ramshaw, J., *J. Stat. Phys.* **38**, (3,4), 669-681, (1984)
- [183] *Random fields Rigorous results in statistical mechanics and quantum field theory*, Edited by J. Fritz, J. L. Lebowitz and D. Szasz; Amsterdam, North-holland, (1981)
- [184] Reif, F. *Statistical and thermal physics*, Walter de Gruyter, Berlín, (1996)
- [185] Río J. A. y López de Haro, M., On the criteria for deriving approximations of different orders in extended irreversible thermodynamics *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **14**, pag 59-72. (1990)
- [186] Robles-Domínguez, J.A., García-Colín, L.S., Fuentes-Martínez, G. *Phys. Lett.* **84 A**, 169, (1981)

- [187] Roos, H. *On the Problem of Defining Local Thermodynamic Equilibrium* Report of the Workshop on *Mathematical Physics Towards the 21st Century*, Beer Sheva, 14-19 March 1993, R. N. Sen, A. Gersten, eds.
- [188] Roos, H. Sen, R. Steinitz, R. *Galilei invariance, continuous media and the local thermodynamic equilibrium* en *Anales de Física, Monografías, Vol. 2* Proceedings in the XIX International Colloquium on Group Theoretical Methods in Physics; eds. Del Olmo, M.A., Santander, M., y Mateos, J. Madrid 1993.
- [189] Ruelle, D., *J. Stat. Phys.* **95**, 393, (1999)
- [190] Ruelle, D., *Gaps and new ideas in our understanding of nonequilibrium* in *Physica A* **263**, 39-50, (1999), *Invited papers from STATPHYS20 the 20th IUPAP International Conference on Statistical Physics, Paris, July 20th-24th, (1998)*
- [191] Ruelle, D. *Phys Lett* **A245**, 220-24 (1998)
- [192] Ruelle, D. *Commun Math Phys***187** (1997) 227
- [193] Ruelle, D *Am. J. Math.* **98**, 619, (1976)
- [194] Ruelle, D. *Ann N.Y. Acad Sci* **316**, 408, (1978)
- [195] Ruelle, D., *Statistical Mechanics: Rigorous Results*, Advanced Book Classics, Addison Wesley, 4a. impresión, Massachusetts, (1983).
- [196] Selinger, J. V. and Titulaer, U. M., *J. Stat. Phys.* **36**, 293, (1984).
- [197] Sengers, J.V. & Levelt-Sengers, J.M.H. in *Progress in Liquid Physics*, Ed. C.A. Croxton, Wiley, New York, 103, (1978)
- [198] Shannon, C.E., *Bell Syst. Tech. J.* **27**, 379 (1948)

- [199] Shannon, C.E., Weaver, W., *The Mathematical Theory of Communication*, Univ. Illinois, Urbana, (1962)
- [200] Sieniutycz, S., *Conservation Laws in Variational Thermo-Hydrodynamics*, Mathematics And Its Applications : Volume 279, Kluwer Academic Publishers,(1994)
- [201] *Simple models of equilibrium and nonequilibrium phenomena* Ed. J. L. Lebowitz Amsterdam North-holland, (1987)
- [202] Sinai, YG, *Russ. Math. Surveys* **27**, 21, (1972)
- [203] Stanley, H.E. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, London (1971)
- [204] Stinchcombe, R.B., *Fenómenos críticos en sistemas puros y desordenados*, *Cuadernos del Instituto de Investigación en Materiales 4*, UNAM, (1984).
- [205] Sveshnikov, A.A.; *Problems in Probability Theory, Mathematical Statistics and Theory of Random Functions*, Dover Pub. Inc., New York (1968)
- [206] Tisza, L., *Generalized Thermodynamics*, MIT Press, Cambridge, (1966).
- [207] Truesdell, C.; Noll, W.; *Non-Linear field theories of Mechanics*, *Handbook of Physics*, Vol. III/3, Springer Berlin, 1965, Section 16
- [208] Truesdell C., *Rational Thermodynamics*, Springer Verlag, (1984)
- [209] Uhlenbeck, G.E.; Ford, G.W., *Lectures in Statistical Mechanics*, AMS, (1963)
- [210] Uhlenbeck, G.E. en *The Boltzmann equation* ed. Cohen, E.G.D. y Thirring, W., Springer (1973) p.107
- [211] V'an, P. and Muschik, W., *The structure of variational principles in non-equilibrium thermodynamics*, *Phys Rev E*, **52**, 4, 3584-3590, (1995).

- [212] Van Hove, L., *Phys Rev* 93, 1374, (1954)
- [213] Vasconcellos, A. R., Luzzi, R., and García-Colín, L. S., *Phys. Rev.A* **43**, 12, 6622-6632. (1991).
- [214] Verhás, J., *On the Gyarmati Principle and the Canonical Equations of Thermodynamics*, *Ann. Phys.* **20**, 90 (1967)
- [215] P. Vernotte, *Les paradoxes de la théorie continue de l'équation de la chaleur*, *Compte Rendus*, **Vol. 246**, pp. 3154-3155 (1958).
- [216] Wang, C.C., *Arch. Rat. Mech. Anal.* 36, 166,(1970)
- [217] Wannier, G.H.; *Statistical Physics*, Dover Pub. Inc., New York (1996)
- [218] Wax, N. (Ed.) *Selected Papers on Noise and Stochastic Processes*, Dover, N.York, (1954)
- [219] Wegner, F.J., *Phys. Rev. B* 5, 4529-4536, (1972)
- [220] Weiss,W. *Zur Hierarchie der Erweiterten Thermodynamik* PhD Thesis, TU Berlin, 1990
- [221] von Weizsacker, H., Winkler, G., *Stochastic Integrals, Advanced Lectures in Mathematics*, Vieweg, Braunschweig, (1990)
- [222] von Westenholz, C., *Differential forms in Mathematical Physics*, North-Holland, Amsterdam, (1981).
- [223] Williams, D. *Probability with Martingales*, Cambridge Mathematical Texts CUP, (1991).
- [224] Wilson, K.G., *Phys. Rev. Lett.* 28, 548-551, (1972)

- [225] Wilson, K.G., *Rev. Mod. Phys.* **55**, 583-600, (1983) (lectura Nobel)
- [226] Widom, B. *J. Phys. Chem.* **100**, 13190-99, (1996)
- [227] Widom, B., *J. Chem. Phys* **43**, 11, 3898, (1965)
- [228] Yeomans, J.M. *Statistical Mechanics of Phase transitions*, Oxford Science, Publications, New York (1992)
- [229] Zubarev, D. N., Morozov, V., Röpke, G., *Statistical mechanics of nonequilibrium processes*, Berlin Akademie Verlag, (1996)
- [230] Zubarev, D.N. *Nonequilibrium statistical thermodynamics*, translated from russian by P.J. Shepherd ; edited by P. Gray and P. J. Shepherd New york Consultants bureau, (1974)
- [231] Zwanzig, R., *Phys. Rev.* **124**, 983, (1961).
- [232] Zwanzig, R., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67, (1965)