

UNAM.
Facultad de Ciencias.
Div. Est. Posgrado.

00362

1er. 4

FLUCTUACIONES FUERA DE EQUILIBRIO
EN UN FLUJO CORTANTE

Tesis que para optar por el grado de
Maestría en Ciencias (Física) presenta

Elizabeth Maritza Salinas Barrios

México, D. F. 1983

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

CONTENIDO

Capítulo I	Introducción	1
<u>PARTE A DESCRIPCION MICROSCOPICA</u>		
Capítulo II	Ecuación de Fokker-Planck para un sistema ale- jado del equilibrio	10
	1. Ecuaciones Cinéticas	10
	2. Desarrollo del Operador de Boltzmann-Lorentz	16
	3. Ecuación de Fokker-Planck	24
Capítulo III	Difusión en un Flujo Cortante	31
	1. Ecuación de difusión en coordenadas Lagran- gianas	31
	2. Cálculo del coeficiente de difusión para tiempos largos	34
	3. Resultados y Discusión	37
<u>PARTE B DESCRIPCION HIDRODINAMICA</u>		
Capítulo IV	Fluctuaciones en el límite de Movimiento Browniano	46
	1. Ecuación de Fokker-Planck para Fluidos Newtonianos	47
	2. El modelo de Oldroyd	58
	3. Problema de Stokes para un fluido viscoelás- tico	68
	4. Ecuación de Fokker-Planck no lineal	78
Apéndice A	Cálculo del tensor de presiones y la presión	83
Apéndice B	Cálculo de la función de correlación $R_{ij}(0, \tau)$	87
Apéndice C	Verificación de las Ecs(3.3.8)	89
Bibliografía		95

CAPITULO I

INTRODUCCION

La experiencia ha mostrado que una gran clase de procesos irreversibles que ocurren en sistemas de muchos cuerpos pueden describirse en términos de variables macroscópicas $\{z\}$, tales como concentraciones químicas o la temperatura. Estas cantidades varían continuamente en el tiempo y obedecen leyes macroscópicas que pueden obtenerse a partir de principios generales de conservación y relaciones constitutivas fenomenológicas, como son las leyes de Fourier o Newton. Si este conjunto de variables es completo, sus valores al tiempo t determinan unívocamente el estado del sistema y las leyes macroscópicas se expresan como un conjunto cerrado de ecuaciones diferenciales de primer orden en el tiempo⁽¹⁾. Usualmente estas variables se identifican con propiedades que pueden medirse experimentalmente, pero debe enfatizarse que el conocer un cierto número de observables no garantiza que constituyan un conjunto completo; de hecho es muy difícil determinar este conjunto para un sistema dado⁽²⁾. Debe señalarse que esta descripción macroscópica es determinista, en el sentido de que los valores de las variables para un tiempo arbitrario t están determinados si se conocen sus valores iniciales. Pero también es esencial notar que esta descripción es sólo una aproximación, pues no toma en cuenta las fluctuaciones en los valores de las variables. Esta descripción es más precisa cuanto mayor sea el número de partículas en el sistema y mientras se aplique en una escala de tiempos grande comparado con tiempos microscópicos característicos. Precisamente el deducir estas ecuaciones macroscópicas a partir de las propiedades microscópicas de las partículas y el es

tablecer con precisión sus límites de aplicabilidad, es el objetivo básico de la mecánica estadística.

En principio, toda la información sobre la evolución dinámica de un sistema que se encuentra en un estado arbitrario fuera de equilibrio, está contenida en las ecuaciones microscópicas de movimiento de las partículas. Pero puesto que resolver estas ecuaciones es prácticamente imposible, es necesario reducir de alguna manera el número de variables. Para este fin, Bogolyubov⁽³⁾ introdujo la idea de una jerarquía de tiempos de relajación, según la cual el sistema (gases diluidos o moderadamente densos) en su evolución al equilibrio pasa por tres etapas o regímenes. La primera etapa ocurre para tiempos pequeños o del orden del tiempo de duración de una colisión, τ_c . En este régimen es necesario describir las trayectorias de todas las partículas o, equivalentemente, todas las funciones de distribución reducidas cuyo comportamiento está gobernado por la ecuación de Liouville, es decir, es necesario especificar muchas variables. Afortunadamente, en muchos casos, después de un tiempo de orden de τ_c , el sistema relaja a un régimen cinético caracterizado por el hecho de que su dinámica está totalmente descrita por la función de distribución de una partícula. Así, para tiempos grandes comparados con τ_c se ha reducido el número de variables y se ha pasado de la dinámica complicada del sistema de N cuerpos a la dinámica, relativamente más simple, en el espacio fase de una partícula. Esto sugiere que en este régimen cinético, las funciones de distribución reducidas de orden superior se pueden expresar como funcionales de la función de distribución de una partícula. Esto dió lugar a toda una serie de métodos para tratar inhomogeneidades en sistemas y cuya validez y dominio de aplicabilidad ha sido obje-

to de extensos estudios⁽⁴⁾. Para tiempos considerablemente mayores que τ_c , el número de variables puede reducirse aún más. El sistema relaja entonces al régimen hidrodinámico en el que su dinámica está descrita por un número pequeño de variables que se identifican con las densidades hidrodinámicas locales. Es decir, la dinámica se describe por sólo algunos momentos de la función de distribución, la cual únicamente depende del tiempo a través de esos parámetros. Este régimen puede describirse entonces por las ecuaciones hidrodinámicas. Esta sucesión de etapas en la evolución de la dinámica del sistema ha producido una contracción en el número de variables y, en consecuencia, introduce de manera natural la noción de fluctuaciones alrededor de los valores promedio. Aunque la correlación en el tiempo y la amplitud de estas fluctuaciones están determinadas por las características de cada sistema particular, son ellas las que determinan la exactitud y precisión de la descripción macroscópica. Las fluctuaciones juegan un papel importante y decisivo en muchos fenómenos y por lo tanto es necesario describir su comportamiento detallado.

La dinámica de las fluctuaciones de sistemas en equilibrio⁽⁵⁾ es un problema bien estudiado y entendido desde el punto de vista fenomenológico y, para algunos sistemas como el de gases diluidos, también desde un punto de vista microscópico. El punto de partida, originalmente introducido por Einstein, es expresar la función de distribución de probabilidad de las fluctuaciones en términos de la entropía asociada con ellas, para después hacer un desarrollo en serie de Taylor de esta entropía alrededor del estado de equilibrio. Las consecuencias de esta hipótesis, al menos para sistemas clásicos, conducen a las bien conocidas fórmulas de las fluctuaciones de

las cantidades termodinámicas.

Un método alternativo para obtener información acerca de las fluctuaciones en equilibrio es el método de respuesta lineal^(6,1). La manera específica en que un sistema responde a la acción de un campo externo está determinada, esencialmente, por el tipo de fluctuaciones que pueden ocurrir en él. Las fluctuaciones alrededor de un estado de equilibrio decaen en promedio según las leyes macroscópicas lineales que describen cómo decae el sistema de un estado de no equilibrio a un estado final de equilibrio⁽⁷⁾. Esta hipótesis de regresión de fluctuaciones, debida a Onsager, se expresa en forma concisa a través del teorema de fluctuación-disipación⁽⁸⁾, el cual establece una relación entre la respuesta del sistema a una perturbación externa y la función de correlación de las fluctuaciones espontáneas en equilibrio. Este método de respuesta lineal ha sido utilizado con éxito para obtener una gran cantidad de información para muchos sistemas, como por ejemplo, las propiedades de la dispersión de luz de fluidos en equilibrio⁽⁹⁾.

La teoría de fluctuaciones alrededor de estados fuera de equilibrio está menos entendida que la de equilibrio. Para este caso, las leyes de regresión ya no son lineales y en consecuencia la dinámica de las variables macroscópicas no es la misma que la de las fluctuaciones. Así pues, un primer problema es la generalización adecuada de la hipótesis de Onsager para sistemas fuera de equilibrio. Otro problema consiste en identificar el origen de las fluctuaciones, pues ya no sólo es térmico como en equilibrio. Existe un gran número de fenómenos fuera de equilibrio en donde las fluctuaciones juegan un papel esencial, algunos ejemplos son la aparición de inestabilidades en flujos hidrodinámicos y turbulencia^(11,12), reacciones

químicas no lineales e inestabilidades en sistemas ecológicos que ocurren en la dinámica de poblaciones.

Existen dos puntos de vista generales para describir fluctuaciones fuera de equilibrio, el estocástico⁽¹³⁾ (o mesoscópico) y el microscópico. En el primero se supone que las variables que describen al sistema, $\{z\}$, son estocásticas y definen un proceso aleatorio. En el segundo se pretende describir la dinámica de las fluctuaciones a partir de las propiedades microscópicas del sistema, utilizando por ejemplo, técnicas de la teoría cinética u otro tipo de formalismos microscópicos.

La ecuación de Langevin es uno de los métodos mesoscópicos de uso más común, y originalmente se utilizó para estudiar el movimiento Browniano. La idea básica consiste en agregar a las ecuaciones macroscópicas un término fluctuante, la fuerza estocástica, cuyas propiedades como función del tiempo se suponen conocidas y determinadas por un ensamble en equilibrio. La característica esencial de esta fuerza es que varía muy rápidamente con el tiempo, de modo que en la ecuación macroscópica se tiene una parte de variación temporal lenta y otra rápida. De esta manera las variables macroscópicas se han convertido en estocásticas y la ecuación macroscópica ahora sólo se satisface en promedio. Este método se ha empleado para describir las fluctuaciones en diversos sistemas físicos como son fenómenos hidrodinámicos, de relajación, láseres, electrónicos. Cuando las ecuaciones fenomenológicas son lineales, este método conduce a resultados correctos, pero lleva a inconsistencias y errores en el caso no lineal⁽¹⁴⁾.

Otro de los métodos mesoscópicos más usados consiste en suponer a priori que las variables macroscópicas definen un proceso

Markoffiano, continuo, caracterizado por una función de distribución de probabilidad, $P(z, t)$. Si además se supone que los cambios, o saltos, en las variables estocásticas son pequeños, entonces de la ecuación de Chapman-Kolmogorov, que define a cualquier proceso Markoffiano, puede obtenerse la ecuación de Fokker-Planck. Esta es una ecuación diferencial parcial, lineal, de segundo orden en P , cuyos coeficientes, de arrastre y difusión, deben obtenerse en principio de las propiedades del sistema. Aunque este método es aparentemente diferente al de la ecuación de Langevin lineal, puede mostrarse que ambos son matemáticamente equivalentes y por lo tanto está sujeto a las mismas críticas que aquél.

Un método mesoscópico diferente a los anteriores es el basado en la ecuación maestra^(13,14), la cual es la versión diferencial de la ecuación de Chapman-Kolmogorov. Sin embargo, mientras que ésta es no lineal y sólo expresa el carácter Markoffiano de un proceso, sin contener información específica sobre alguno en particular, la ecuación maestra tiene una interpretación física más directa como una ecuación de balance que gobierna la evolución temporal de la distribución de probabilidad. Aunque la ecuación maestra es una ecuación integrodiferencial cuya forma explícita depende del sistema físico particular, debe señalarse que está basada en suposiciones menos restrictivas que las usadas con las ecuaciones de Langevin y de Fokker-Planck. El problema principal con este método consiste en resolver la ecuación maestra, o bien, como en el caso de sistemas no lineales, desarrollar métodos adecuados de aproximación. Van Kampen ha introducido un método de aproximación sistemático, suponiendo que las fluctuaciones son pequeñas, el cual ha permitido obtener de la ecuación maestra, las ecuaciones macroscópicas y las fluctuaciones para diversos sistemas en equilibrio y fuera de equilibrio.

Por otra parte, existe un gran número de métodos microscópicos que usan diversas técnicas como desarrollos de cúmulo para estados de no equilibrio, o teoría de respuesta no lineal o extensiones del método de Mori para describir la dinámica de las fluctuaciones. Aunque estos métodos, en principio, permiten describir a las fluctuaciones en escalas de distancias y tiempos cortos, en la práctica su aplicabilidad se ha restringido, con frecuencia, a estados estacionarios fuera de equilibrio y a pequeñas fluctuaciones alrededor de ellos. Es preciso enfatizar que a diferencia del caso de equilibrio, hasta ahora no ha sido posible establecer una conexión clara y precisa entre los puntos de vista mesoscópico y microscópico para esta dos fuera de equilibrio. Este problema está aún muy poco entendido debido a múltiples limitaciones de ambos puntos de vista, como es la dificultad de incorporar en estas descripciones la información macroscópica experimental sobre el estado de no equilibrio y, sobre todo, las dificultades que surgen del carácter no lineal de las ecuaciones correspondientes. Es esta conexión la que intentamos estudiar en este trabajo dentro del contexto de un modelo particular. Consideraremos una partícula marcada, de masa M , sumergida en un fluido simple constituido por moléculas de masa m . El fluido se encuentra en un estado de flujo cortante con razón de corte uniforme, a , pero de magnitud arbitraria, de modo que el sistema puede encontrarse muy alejado del equilibrio, además este estado es no estacionario. Tanto las moléculas del fluido como la partícula marcada son moléculas de Maxwell* y la única diferencia entre ellas es que la partícula marcada es más masiva, $M \gg m$. Supondremos que el fluido es

* Moléculas monoatómicas cuyo potencial de interacción es débilmente repulsivo y de la forma $V(r) = \epsilon_0 (\sigma/r)^4$, en donde r es la distancia relativa.

diluido, de modo que la función de distribución, f , de sus moléculas obedece la ecuación de Boltzmann. La correspondiente ecuación cinética para la distribución, F , de la partícula marcada es la de Boltzmann-Lorentz. Como veremos, este modelo es lo suficientemente simple como para poder calcular explícitamente todas las cantidades involucradas, pero al mismo tiempo es lo suficientemente realista como para exhibir características esenciales de sistemas fuera de equilibrio.

En el capítulo II, el operador de Boltzmann-Lorentz para F se desarrolla en potencias de $\epsilon = m/N \ll 1$ y, a orden $\epsilon^{1/2}$, se reduce a un operador de Fokker-Planck. El vector de arrastre y el tensor de difusión de este operador se calculan exactamente para moléculas de Maxwell. El resultado más importante que obtenemos es que esta ecuación depende del estado de no equilibrio del fluido únicamente a través de los primeros momentos de su función de distribución f , los cuales pueden identificarse en términos de las variables hidrodinámicas y los flujos irreversibles del fluido fuera de equilibrio. En particular, el tensor de difusión es proporcional a las componentes del tensor de presiones del fluido, lo cual significa que el "ruido", en la dinámica de la partícula marcada, no es sólo de origen térmico como ocurre en equilibrio. Aunque esta ecuación de Fokker-Planck puede resolverse exactamente, la solución explícita no es muy útil para obtener propiedades del sistema, resulta más conveniente construir, a partir de ella, ecuaciones para las fluctuaciones, o las ecuaciones de Langevin asociadas. Esto se hace en el capítulo III en donde se calcula el coeficiente de difusión y su dependencia con la razón de corte y la temperatura fuera de equilibrio, $T(t)$. En este capítulo también comparamos nuestros resultados con otros trabajos.

Este análisis basado en la ecuación de Boltzmann es válido para bajas densidades, cuando el recorrido libre medio es grande comparado con el tamaño de las partículas. Por lo tanto, la ecuación de Fokker-Planck obtenida no es válida en el límite de movimiento Browniano, en el que el tamaño de la partícula sumergida en el fluido es grande comparado con el recorrido libre medio de sus moléculas. Por otra parte, el límite de movimiento Browniano es muy importante para estudiar fluctuaciones en una enorme variedad de sistemas físico-químicos fuera de equilibrio, como por ejemplo suspensiones coloidales. Por este motivo, en el capítulo IV cambiamos el punto de vista y no intentamos obtener una ecuación de Fokker-Planck a partir de una ecuación cinética, sino que la construimos basándonos en una descripción puramente hidrodinámica. Específicamente, consideramos el problema de Stokes para una esfera moviéndose a través de un fluido no Newtoniano (modelo de Oldroyd); este problema fué resuelto por Leslie⁽¹⁵⁾. Usando este resultado señalamos y discutimos las dificultades asociadas con la construcción de una ecuación de Fokker-Planck para describir fluctuaciones muy alejadas del equilibrio. En particular, mencionamos el papel decisivo que juega el teorema de fluctuación-disipación.

CAPITULO II

ECUACION DE FOKKER-PLANCK PARA UN SISTEMA ALEJADO DE EQUILIBRIO

(16)

II.1 Ecuaciones Cinéticas

Considérese un fluido simple colocado entre dos placas paralelas separadas una distancia fija y en movimiento relativo mantenido por fuerzas externas. Supondremos que este movimiento induce un flujo cortante estacionario y uniforme de la forma,

$$U_i(r) = a_{ij} r_j \quad , \quad (2.1.1)$$

en donde el tensor a_{ij} se supone constante y denota la razón de corte. Debido a la geometría del flujo, los elementos diagonales de a_{ij} son nulos y, además, tienen la útil propiedad

$$a_{ij} a_{jk} = 0 \quad . \quad (2.1.2)$$

Para tiempos largos comparados con el tiempo medio entre colisiones, es razonable suponer que la evolución temporal del estado macroscópico de este sistema está descrita por un conjunto de ecuaciones hidrodinámicas. Más específicamente, supondremos que el fluido obedece las ecuaciones de conservación

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\rho \vec{U}) = 0 \quad , \quad (2.1.3)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{U} \cdot \nabla \right) e + h \nabla \cdot \vec{U} = -\nabla \cdot \vec{q}^* - t_{ij}^* \frac{\partial U_i}{\partial r_j} \quad , \quad (2.1.4)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{U} \cdot \nabla \right) U_i = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial r_i} + \frac{\partial t_{ij}^*}{\partial r_j} \right) \quad , \quad (2.1.5)$$

en donde ρ es la densidad local de masa, e es el valor promedio de la densidad de energía interna, $e = \bar{\epsilon} - \frac{1}{2} U^2$, y \vec{U} es la velocidad local del fluido. Además, h es la densidad de entalpía, $h = e + p$, siendo p la presión. \vec{q}^* y t_{ij}^* son, respectivamente, las partes irreversibles del flujo de calor y del tensor de esfuerzos.

Una hipótesis importante en este modelo es que el flujo constante dado por (2.1.1) es la única inhomogeneidad en el sistema, por lo tanto

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}, t) &= \rho(t) & , & & q_1^*(\vec{r}, t) &= q_1^*(t) & , \\ e(\vec{r}, t) &= e(t) & , & & t_{ij}^*(\vec{r}, t) &= t_{ij}^*(t) & . \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Esto significa que las paredes no se mantienen a temperatura constante, pues la extracción de calor del sistema produciría una inhomogeneidad en el campo de temperatura. En consecuencia, el sistema se calienta a través de la fricción viscosa y la temperatura aumenta con el tiempo resultando un estado no estacionario fuera de equilibrio. A partir de las ecuaciones anteriores podemos obtener fácilmente una ecuación para la temperatura. De (2.1.1) a (2.1.6) obtenemos que las ecuaciones hidrodinámicas se reducen entonces a

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = 0 \quad , \quad (2.1.7)$$

$$\frac{\partial e(t)}{\partial t} = - a_{ij} t_{ij}^*(t) \quad . \quad (2.1.8)$$

Si consideramos a la densidad de energía interna, e , como función de ρ y T , utilizando la ecuación de estado de gas ideal las ecuaciones

ciones anteriores se combinan en una ecuación para la temperatura,

$$\frac{\partial T(t)}{\partial t} = - a_{ij} \left(\frac{\partial T}{\partial e} \right)_p t_{ij}^*(t) \quad (2.1.9)$$

Con el objeto de describir el comportamiento de una partícula marcada inmersa en el fluido descrito anteriormente y para obtener una expresión explícita para t_{ij}^* , adoptaremos un punto de vista ci nótico. Ernst y Cohen⁽¹⁷⁾ obtuvieron ecuaciones de transporte y pa ra las fluctuaciones utilizando aproximaciones bien entendidas de la ecuación de Liouville. Aunque obtuvieron estas ecuaciones para esferas duras, su método también es aplicable a potenciales continuos. Para nuestros propósitos escogemos como variables a las funciones de distribución en el espacio fase del gas y la partícula marcada, $f(x, t)$ y $F(x, t)$, respectivamente. Aquí, x denota la posición y la velocidad de la partícula correspondiente. Puesto que queremos describir las fluctuaciones de la partícula marcada también escogemos como variable a la distribución de probabilidad con junta de la partícula marcada en el espacio fase,

$$C(x_1, t + \tau; x_2, \tau) = \langle \delta(x_1 - \tilde{x}_T(t + \tau)) \delta(x_2 - \tilde{x}_T(\tau)) \rangle - \langle \delta(x_1 - x_T(t + \tau)) \rangle \langle \delta(x_2 - x_T(\tau)) \rangle \quad (2.1.10)$$

Aquí el subíndice T denota las coordenadas de la partícula marcada y \sim indica los grados de libertad sobre los que se promedia. Los promedios se toman sobre la función de distribución de no equilibrio f . Como se verá posteriormente, a partir de esta función, C , pueden obtenerse las fluctuaciones asociadas con cualquier propiedad del sistema. El comportamiento temporal de f , F y C está gover nado, respectivamente, por las ecuaciones de Boltzmann y de Boltzmann-Lorentz⁽¹⁸⁾

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla\right) f = J[f, f] \quad , \quad (2.1.11)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla\right) F = J[f, F] \quad , \quad (2.1.12)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla\right) C = J[f, C] \quad , \quad (2.1.13)$$

en donde el operador de colisiones de Boltzmann, J , está definido por

$$J[A, B] = \int d\vec{v}_2 \int dbb \int_0^{2\pi} d\phi |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \left\{ A(\vec{q}_1, \hat{v}_2) B(\vec{q}_1, \hat{v}_1) - A(\vec{q}_1, \vec{v}_2) B(\vec{q}_1, \vec{v}_1) \right\} \quad (2.1.14)$$

En esta ecuación b es el parámetro de impacto, \hat{v} indica el valor postcolisional de la velocidad, y el dominio del operador J es el conjunto de valores de las variables con subíndice 1. Claramente, para que las Ecs. (2.1.11-13) tengan solución única, es necesario especificar condiciones iniciales y condiciones a la frontera para f, F y C . Por simplicidad supondremos que el sistema es infinito, de modo que puedan ignorarse las condiciones a la frontera, pero supondremos que al tiempo inicial, $t=0$, el fluido se prepara en un estado de equilibrio local, $F(x, 0)$, con temperatura T_0 y tal que dependa de la posición únicamente a través del campo de velocidades (2.1.1), es decir

$$f(x, 0) = f_0(\vec{v} - \vec{U}(\vec{r})) \quad . \quad (2.1.15)$$

La partícula marcada se localiza inicialmente en el origen y con una distribución de velocidades de la misma forma,

$$F(x, 0) = \frac{1}{n} f_0(\vec{v} - \vec{U}(\vec{r})) \delta(\vec{r}) , \quad (2.1.16)$$

en donde n es la densidad inicial uniforme del fluido y $1/n$ es el factor de normalización. A su vez, f está normalizada a N , el número total de moléculas del fluido. La condición inicial para la variable C se obtiene a partir de su definición, Ec.(2.1.10),

$$C(x_1, \tau; x_2, \tau) = F(x_1, \tau) \left[\delta(x_1 - x_2) - F(x_1, \tau) \right] , \quad (2.1.17)$$

Nótese que las condiciones iniciales anteriores en realidad dependen de la velocidad relativa de las partículas respecto al flujo cortante. Esto sugiere que esta dependencia puede introducirse o reflejarse explícitamente en las ecuaciones cinéticas, expresándolas en términos de esta misma velocidad relativa. Más precisamente, se introducirá una transformación de coordenadas al sistema en reposo local en el cual f_0 es espacialmente uniforme, es decir, es una distribución de equilibrio. Para cada elemento del fluido hay un correspondiente sistema de referencia local, con respecto al cual se encuentra instantáneamente en reposo. Es decir, hay un sistema de referencia local para cada punto espacial y para cada instante de tiempo. Por analogía con la transformación de Galileo el sistema en reposo se define por *

$$\vec{v}' = \vec{v} - \vec{U}(\vec{r}) , \quad \vec{r}' = \vec{r} - \vec{U}(\vec{r})t \quad (2.1.18)$$

* Kawasaki y Yamada (19) utilizaron una transformación similar a ésta pero con $\vec{r}' = \vec{r}$.

o bien, usando la Ec. (2.1.1),

$$v_i' = v_i - a_{ij} r_j \quad , \quad r_i' = \Lambda_{ij}(t) r_j \quad , \quad (2.1.19)$$

en donde el tensor $\Lambda_{ij}(t)$ es

$$\Lambda_{ij}(t) = \delta_{ij} - a_{ij} t \quad . \quad (2.1.20)$$

Utilizando la propiedad (2.1.2), puede comprobarse que $\Lambda_{ij}(t)$ define un grupo de transformación de un sólo parámetro y entonces

$$\Lambda_{ik}(t) \Lambda_{kj}(\tau) = \Lambda_{ij}(t+\tau) \quad , \quad \Lambda_{ij}^{-1}(t) = \Lambda_{ij}(-t) \quad . \quad (2.1.21)$$

Por lo tanto la transformación inversa está dada por

$$v_i = v_i' + a_{ij} r_j' \quad , \quad r_i = \Lambda_{ij}(-t) r_j' \quad . \quad (2.1.22)$$

Puede mostrarse además, a partir de las leyes de conservación de energía y cantidad de movimiento que el Jacobiano de la transformación (2.1.19) es igual a 1. Esto tiene como consecuencia que la forma funcional del operador de colisiones, J , es invariante ante la transformación. Así que las ecuaciones cinéticas en el sistema en reposo local son

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + L \right) f' = J[f', f'] \quad , \quad (2.1.23)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + L \right) F' = J[f', F'] \quad , \quad (2.1.24)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + L \right) C' = J[f', C'] \quad , \quad (2.1.25)$$

en donde el operador L está dado por

$$L = \bigwedge_{ij} (t) v_j \frac{\partial}{\partial r_i} - a_{ij} v_j \frac{\partial}{\partial v_i} \quad , \quad (2.1.26)$$

y J sigue dado por la Ec. (2.1.14). Las condiciones iniciales (2.1.15-17) se transforman como

$$f'(x, 0) = f_0(v') \quad , \quad (2.1.27)$$

$$F'(x, 0) = \frac{1}{n} f_0(v') \delta(\vec{r}') \quad , \quad (2.1.28)$$

$$C'(x_1, \tau; x_2, \tau) = F'(x_1, \tau) [\delta(x_1 - x_2) - F'(x_2, \tau)] \quad . \quad (2.1.29)$$

II.2 Desarrollo del Operador de Boltzmann-Lorentz

El operador de Boltzmann-Lorentz, $J[f, F]$ en la Ec. (2.1.11) está expresado como una funcional de la distribución del fluido, f . Utilizando la definición (2.1.14) en el sistema en reposo local, este operador está dado por

$$J[f', F'] = \int d\vec{v}_1 \int_0^\infty dbbg \int_0^{2\pi} d\phi \left[f'(\vec{v}_1 + \Delta\vec{v}_1) F'(\vec{v} + \Delta\vec{v}) - f'(\vec{v}_1) F'(\vec{v}) \right] \quad , \quad (2.2.1)$$

en donde $\Delta\vec{v}_1$ y $\Delta\vec{v}$ son los cambios en las velocidades de las partículas del fluido y de la partícula marcada, respectivamente, de-

bido a una colisión binaria. El vector $\vec{g} = \vec{v} - \vec{v}_1$ es la velocidad relativa y la prima en las funciones de distribución indica, como en la sección anterior, que éstas están calculadas en el sistema en reposo. F' y f' también dependen de la posición, pero por simplicidad en la notación esta dependencia no se escribe en forma explícita. Claramente, el operador de Boltzmann-Lorentz debe depender de las masas de las partículas, y para mostrarlo lo expresaremos en términos de variables adimensionales. Esto introduce la necesidad de definir una velocidad y una longitud características. Sólo consideraremos estados de no equilibrio tales que las velocidades relevantes determinadas por f' y F' puedan caracterizarse, aproximadamente, por una velocidad térmica para las partículas del fluido y la partícula marcada, respectivamente,

$$v_f = (k_B T / m)^{\frac{1}{2}}, \quad v_T = (k_B T / M)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.2.2)$$

en donde T es alguna temperatura constante del mismo orden que la temperatura fuera de equilibrio, $T(t)$. Esta hipótesis limita el tipo de estados de no equilibrio que podemos considerar. Así, impide considerar estados caracterizados por velocidades muy diferentes a las térmicas, como ocurre en haces de partículas, pero por otra parte es lo suficientemente general para incluir una gran clase de estados fuera de equilibrio. Además consideraremos potenciales intermoleculares de la forma

$$V(r) = V_0 (\sigma / r)^n, \quad (2.2.3)$$

en donde V_0 es una constante con dimensiones de energía y σ es una

longitud característica en términos de la cual se define el potencial. Usando estas cantidades definimos las siguientes variables adimensionales,

$$v^* = v/v_T, \quad v_1^* = v_1/v_f, \quad \vec{g}^* = \vec{v}^* - \epsilon^2 \vec{v}_1^*, \quad b^* = b/\epsilon, \quad (2.2.4)$$

en donde $\epsilon = m/M$. Las funciones de distribución adimensionales resultan ser

$$f^*(\vec{v}_1^*) = (\sigma \vec{v}_1)^3 f'(\vec{v}_1), \quad F^*(\vec{v}^*) = v_T^3 F'(\vec{v}). \quad (2.2.5)$$

Sustituyendo estos resultados en la Ec. (2.2.1) obtenemos la forma adimensional del operador de colisiones,

$$J^*[f^*, F^*] = \sigma v_T^2 J[f', F'] = \iiint d\vec{v}_1^* db^* b^* g^* d \left[f^*(\vec{v}_1^* + \Delta \vec{v}_1^*) F^*(\vec{v}^* + \Delta \vec{v}^*) - f^*(\vec{v}_1^*) f^*(\vec{v}^*) \right] \quad (2.2.6)$$

En lo sucesivo trataremos sólo con variables adimensionales y eliminaremos el asterisco. Ahora introduciremos una función $H(\vec{v})$ que se escala de acuerdo a v_T , pero es por lo demás arbitraria. Consideremos la integral

$$\int dv H(v) J[f, F] = \int d\vec{v} d\vec{v}_1 db bg d\phi H(\vec{v}) \left[f(\vec{v}_1 + \Delta \vec{v}_1) F(\vec{v} + \Delta \vec{v}) - f(\vec{v}_1) F(\vec{v}) \right] \quad (2.2.7)$$

Haciendo el cambio de variables $(\vec{v}_1 + \Delta \vec{v}_1, \vec{v} + \Delta \vec{v}) \rightarrow (\vec{v}_1, \vec{v})$ obtenemos

$$\int d\vec{v} H(\vec{v}) J[f, f] = \int d\vec{v} d\vec{v}_1 db bg d\phi f(\vec{v}_1) F(\vec{v}) \left[H(\vec{v} + \Delta\vec{v}) - H(\vec{v}) \right] \quad (2.2.8)$$

ya que el Jacobiano es igual a la unidad. Utilizando las leyes de conservación de energía y cantidad de movimiento, el cambio en la velocidad de la partícula marcada, $\Delta\vec{v}$, puede expresarse en términos de la velocidad relativa, ϵ ,

$$\Delta\vec{v} = \frac{\epsilon \hat{g}}{1+\epsilon} \left[\hat{g}(\cos\theta - 1) + \hat{a}\sin\theta \right] \quad (2.2.9)$$

Aquí \hat{a} es un vector ortonormal a \hat{g} y θ es el ángulo de dispersión definido por

$$\theta(b, \epsilon) = \pi - 2 \int_{x_0}^{\infty} \frac{dx}{x \left[x^2 \left(1 - \frac{2(1+\epsilon)V(xb)}{T^* \epsilon^2} \right) - 1 \right]^{1/2}} \quad (2.2.10)$$

en donde $r=xb$ y x_0 es la distancia de mínimo acercamiento⁽²⁰⁾. T^* es la temperatura reducida, $T^* = k_B T / V_0$. Nótese que ϵ aparece explícitamente en θ e implícitamente en \hat{g} . Con objeto de mostrar la dependencia explícita de la Ec(2.2.8) en ϵ y ϵ , supondremos que el potencial es una función homogénea de x , $V(xb) = V(x)b^{-n}$. Si en la integral sobre b hacemos, además, el cambio de variable $y = b^2 (T^* \epsilon^2 / 2(1+\epsilon))^{2/n}$, la Ec(2.2.8) se reduce a

$$\int d\vec{v} H(\vec{v}) J[f, F] = \int d\vec{v} d\vec{v}_1 f(\vec{v}_1) F(\vec{v}) \frac{2(1+\epsilon)}{T^* \epsilon} g^{(1-4/n)} \int dy d\phi \left[H(\vec{v} + \Delta\vec{v}) - H(\vec{v}) \right] \quad (2.2.11)$$

Ohsérvese que de esta manera θ es independiente de \vec{g} y todas las constantes, es decir,

$$\theta(y) = \pi - 2 \int_{x_0}^{\infty} \frac{dx}{x \left[x^2 (1-y)^{-n/2} V(x) - 1 \right]^{1/2}} \quad (2.2.12)$$

En consecuencia, toda la dependencia de $\Delta \vec{v}$ en ϵ está contenida en el factor $\epsilon g/1+\epsilon$.

Con el objeto de llevar a cabo el desarrollo en ϵ de $J[f, F]$ su pondremos, primero, que las colisiones son débiles, es decir, $\Delta \vec{v} \ll \vec{v}$. Por lo tanto un desarrollo en serie de Taylor de la función $H(\vec{v} + \Delta \vec{v})$ puede truncarse a segundo orden en $\Delta \vec{v}$ y al sustituirlo en (2.2.11) obtenemos

$$\int d\vec{v} H(\vec{v}) J[f, F] = \int d\vec{v} F(\vec{v}) \left[\langle \Delta v_i \rangle \frac{\partial}{\partial v_i} + \frac{1}{2} \langle \Delta v_i \Delta v_j \rangle \frac{\partial^2}{\partial v_i \partial v_j} \right] H(\vec{v}) + O(\Delta \vec{v})^3, \quad (2.2.13)$$

en donde los coeficientes están definidos por

$$\begin{aligned} \langle \Delta v_i \rangle &= \int d\vec{v}_1 f(\vec{v}_1) \frac{1}{2} \left[\frac{2(1+\epsilon)}{\pi \epsilon} \right]^{2/n} g^{\frac{n-4}{n}} \int dy d\phi v_i, \\ \langle \Delta v_i \Delta v_j \rangle &= \int d\vec{v}_1 f(\vec{v}_1) \frac{1}{2} \left[\frac{2(1+\epsilon)}{\pi \epsilon} \right]^{2/n} g^{\frac{n-4}{n}} \int dy d\phi \Delta v_i \Delta v_j. \end{aligned} \quad (2.2.14)$$

En estas expresiones pueden evaluarse las integrales sobre \vec{v}_1 utilizando los resultados

$$\int_0^{2\pi} d\phi a_i = 0, \quad \int_0^{2\pi} d\phi a_i a_j = \pi (\delta_{ij} - g_i g_j / g^2), \quad (2.2.15)$$

siendo \hat{a} el mismo vector unitario que aparece en (2.2.9). Así, obtenemos

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta v_i \rangle &= -\nu_1^* \left(\frac{\epsilon}{1+\epsilon} \right)^{\frac{n-2}{n}} \int d\vec{v}_1 f(\vec{v}_1) g^{\frac{n-4}{n}} g_i, \\
 \langle \Delta v_i \Delta v_j \rangle &= 2\nu_1^* \left(\frac{\epsilon}{1+\epsilon} \right)^{\frac{2n-2}{n}} \int d\vec{v}_1 f(\vec{v}_1) g^{\frac{n-4}{n}} g_i g_j - \\
 &\quad - 2\nu_2^* \left(\frac{\epsilon}{1+\epsilon} \right)^{\frac{2n-2}{n}} \int d\vec{v}_1 f(\vec{v}_1) g^{\frac{n-4}{n}} \\
 &\quad \left(g_i g_j - \frac{1}{3} g^2 \delta_{ij} \right)
 \end{aligned} \tag{2.2.16}$$

con las cantidades ν_1^* y ν_2^* definidas como

$$\begin{aligned}
 \nu_1^* &= \pi \left(\frac{2}{T^*} \right)^{2/n} \int dy (1 - \cos \theta(y)), \\
 \nu_2^* &= \frac{3\pi}{4} \left(\frac{2}{T^*} \right)^{2/n} \int dy \sin^2 \theta(y).
 \end{aligned} \tag{2.2.17}$$

Nótese que estas constantes sólo dependen de la temperatura reducida T^* y del potencial intermolecular a través de n . Debe señalarse que la Ec.(2.2.13) en realidad representa un desarrollo de Kramers-Moyal⁽²¹⁾ truncado a segundo orden en $\Delta \vec{v}$. Con frecuencia este desarrollo se utiliza para obtener la ecuación de Fokker-Planck a partir de la ecuación maestra, pero es esencial notar que no es sistemático en ningún parámetro pequeño característico del sistema. Con el objeto de hacerlo sistemático, haremos un desarrollo de cada uno de los términos en la Ec.(2.2.13) en potencias de ϵ . Utilizando la definición de g_i dada por (2.2.4) desarrollamos los coeficientes de Kramers-Moyal, Ecs.(2.2.16), hasta el orden dominante, $\epsilon^{1/2}$, obteniendo

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta v_i \rangle &= \epsilon^0 \nu_1^* \int d\vec{v}_1 f(\vec{v}_1) v_{1i} v_1^{(n-4)/n} - \\
 &\quad - \epsilon^{1/2} \nu_1^* \int d\vec{v}_1 f(\vec{v}_1) v_1^{(n-4)/n} \left[v_i + v_{1i} (n-4) \vec{v}_1 \cdot \vec{v} / n v_1^2 \right] + O(\epsilon),
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta v_i \Delta v_j \rangle &= \epsilon^{\frac{1}{2}} \left[2 \nu_1^* \int d\vec{v}_1 f(\vec{v}_1) v_1^{(n-4)/n} v_{1i} v_{1j} - \right. \\
 &\quad \left. - 2 \nu_2^* \int d\vec{v}_1 f(\vec{v}_1) v_1^{(n-4)/n} (v_{1i} v_{1j} - \frac{1}{3} v_1^2 \delta_{ij}) + \right. \\
 &\quad \left. + O(\epsilon) \right] \quad (2.2.18)
 \end{aligned}$$

Las integrales que aparecen en estas expresiones no pueden evaluarse o simplificarse sin conocer explícitamente la función de distribución f para el estado de no equilibrio del fluido. Esto, en general, es muy difícil pues f está determinada por la ecuación de Boltzmann no lineal; sólo puede conocerse en forma aproximada para situaciones cerca de equilibrio en donde es aplicable el método de Chapman-Enskog. Sin embargo, una excepción importante es el caso de moléculas de Maxwell en que $n=4$ (ver nota pag.7). En este caso las Ecs.(2.2.18) se reducen a

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta v_i \rangle &= - \epsilon^{\frac{1}{2}} \nu_1^* n(\vec{r}, t) v_i \equiv - A_i^*(\vec{r}, \vec{r}, t) \\
 \langle \Delta v_i \Delta v_j \rangle &= \epsilon^{\frac{1}{2}} \left[2 \nu_1^* \frac{1}{3} P_{kk} \delta_{ij} + (\nu_1^* - \nu_2^*) P_{ij} \right] \\
 &\equiv D_{ij}^*(\vec{r}, t) \quad (2.2.19)
 \end{aligned}$$

en donde hemos utilizado la definición (adimensionalizada) de la densidad de partículas, $n(\vec{r}, t)$, y del tensor de presiones, $P_{ij}(\vec{r}, t)$

$$n(\vec{r}, t) = \int d\vec{v}_1 f(\vec{v}_1) \quad , \quad P_{ij}(\vec{r}, t) = \int d\vec{v}_1 f(\vec{v}_1) v_{1i} v_{1j} \quad (2.2.20)$$

Nótese que el término de orden ϵ^0 en (2.2.18) se anula por la definición de la velocidad promedio de flujo en el sistema en reposo. Así pues, para el caso de moléculas de Maxwell se han podido expresar los coeficientes $\langle \Delta v_i \rangle$, $\langle \Delta v_i \Delta v_j \rangle$ en términos de variables hidrodinámicas que caracterizan el estado de no equilibrio, a saber,

la densidad local y el tensor de presiones del fluido. Esto significa que el efecto del fluido sobre el comportamiento de la partícula marcada puede expresarse completamente en términos de variables macroscópicas, que corresponden a los primeros momentos de la función de distribución f y, por lo tanto, no es necesario conocer más detalles del estado del fluido. Sustituyendo estos resultados en la Ec. (2.2.13) e integrando por partes se obtiene

$$\int d\vec{v} H(\vec{v}) \left[J^*[f, F] - \frac{\partial}{\partial v_i} \left[A_i^*(\vec{r}, \vec{v}, t) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial v_j} D_{ij}^*(\vec{r}, t) \right] F \right] = 0 + O(\epsilon). \quad (2.2.21)$$

Pero puesto que $H(\vec{v})$ es arbitraria, el operador de Boltzmann-Lorentz a orden $\epsilon^{1/2}$, se reduce entonces al operador de Fokker-Planck

$$J^*[f, F] = \frac{\partial}{\partial v_i} \left[A_i^*(\vec{r}, \vec{v}, t) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial v_j} D_{ij}^*(\vec{r}, t) \right] F + O(\epsilon). \quad (2.2.22)$$

Utilizando la transformación inversa, Ec.(2.1.19), en el sistema de laboratorio este operador está dado entonces por

$$J[f, F] = \frac{\partial}{\partial v_i} \left[A_i(\vec{r}, \vec{v}, t) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial v_j} D_{ij}(\vec{r}, t) \right] F + O(\epsilon). \quad (2.2.23)$$

El vector de arrastre, A_i , y el tensor de difusión, $D_{ij}(\vec{r}, t)$ están definidos por

$$A_i(\vec{r}, \vec{v}, t) = v_1 n_0^{-1} n(\vec{r}, t) \left[v_i - U_i(\vec{r}, t) \right], \quad (2.2.24)$$

$$D_{ij}(\vec{r}, t) = 2 \rho_0^{-1} \left[\nu_2 \frac{1}{3} P_{kk}(\vec{r}, t) \delta_{ij} + (\nu_1 - \nu_2) P_{ij}(\vec{r}, t) \right], \quad (2.2.25)$$

con

$$\nu_1 = \epsilon^{\frac{1}{2}} \nu_1^* n_0 v_T^2, \quad \nu_2 = \epsilon^{\frac{1}{2}} \nu_2^* n_0 v_T^2, \quad \rho_0 = Mn_0 \quad (2.2.26)$$

Aquí n_0 es una densidad numérica constante del mismo orden que $n(\vec{r}, t)$ y se introduce para interpretar a ν_1 y ν_2 como frecuencias de colisión. Las constantes ν_1^* y ν_2^* , definidas por las Ecs. (2.2.17), han sido evaluadas numéricamente para moléculas de Maxwell con el resultado

$$\begin{aligned} \nu_1^* &= 1.19 \pi (2/T^*)^{\frac{1}{2}} \\ \nu_2^* &= \frac{3\pi}{4} 1.23 (2/T^*)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.2.27)$$

II.3 Ecuación de Fokker-Planck

En la sección anterior obtuvimos que a orden dominante, $O(\epsilon^{\frac{1}{2}})$, el operador de Boltzmann-Lorentz se redujo al operador de Fokker-Planck, Ec.(2.2.23). Si ahora separamos el tensor de presiones como

$$P_{ij}(\vec{r}, t) = p(\vec{r}, t) \delta_{ij} + t_{ij}^*(\vec{r}, t) \quad (2.3.1)$$

obtenemos que el vector de arrastre, A_1 , y el tensor de difusión, D_{ij} , se reescriben como

$$A(\vec{r}, \vec{v}, t) = \nu_1 \frac{n(\vec{r}, t)}{n_0} (\vec{v} - \vec{U}(\vec{r}, t)) \quad (2.3.2)$$

$$D_{ij}(x, t) = 2 \rho_0^{-1} \left[\nu_1 p(\vec{r}, t) \delta_{ij} + (\nu_1 - \nu_2) t_{ij}^*(\vec{r}, t) \right] \quad (2.3.3)$$

En términos de estas cantidades la ecuación de Boltzmann-Lorentz, Ec.(2.1.12), se reduce a la ecuación de Fokker-Planck

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla\right) F = \frac{\partial}{\partial v_i} \left[A_i(\vec{r}, \vec{v}, t) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial v_j} D_{ij}(\vec{r}, t) \right] F. \quad (2.3.4)$$

Esta ecuación cinética da una descripción completa de la dinámica de la partícula marcada para valores pequeños de la razón de masas, ϵ . La característica más sobresaliente de esta ecuación es que para el caso de moléculas de Maxwell, el vector de arrastre y el tensor de difusión sólo dependen del estado hidrodinámico del fluido, el cual puede expresarse sólo en función de los primeros momentos de la función de distribución f . Estas variables son macroscópicas y, por lo tanto, más accesibles desde el punto de vista experimental. Para otros potenciales intermoleculares esta simplificación, en general, no es posible y el correspondiente operador de Fokker-Planck depende de características más detalladas de la función de distribución f .

Ahora señalaremos otras propiedades de la Ec.(2.3.4). El hecho de que en el vector de arrastre, Ec.(2.3.2), aparezca la densidad del fluido, $n(\vec{r}, t)$, se debe a que la frecuencia de colisiones es proporcional al número local de moléculas de fluido que se encuentra en la vecindad de la partícula marcada. Claramente, es la velocidad respecto al fluido la que determina el amortiguamiento colisional (fricción) de la partícula marcada y por lo tanto a parece la velocidad relativa, $\vec{v} - \vec{U}$, en el vector de arrastre. Por otra parte, el primer término del tensor de difusión, Ec(2.3.3) que puede escribirse como $(2 \gamma \frac{1}{M} k_B T(t)) \delta_{ij}$, es una generalización directa de la correspondiente expresión en equilibrio, en la cual la temperatura es constante. Esta generalización es la que se

obtiene cuando se sustituye la distribución del fluido por una de equilibrio local y es un método muy usado para describir situaciones fuera de equilibrio. Sin embargo, la presencia del segundo término proporcional a t_{ij}^* indica que existe una fuente no térmica de fluctuaciones que no puede caracterizarse en términos de un estado de equilibrio local. Este segundo término no necesariamente es pequeño y esta desviación del equilibrio local para algunos fluidos no-Newtonianos puede representar un efecto entre 10% y 44%⁽¹⁸⁾. Nótese, además, que la presencia de este término hace al tensor de difusión anisotrópico.

La ecuación de Fokker-Planck, Ec.(2.3.4), es general en el sentido que describe a la partícula marcada para un estado del fluido arbitrariamente alejado del equilibrio. Además, puesto que no se han especificado relaciones constitutivas, la forma de t_{ij}^* es, hasta ahora, arbitraria. Sin embargo, a pesar de esta generalidad y de que su estructura es aparentemente simple, no puede extraerse mucha información de ella debido a su carácter no lineal. Más precisamente, se dice que una ecuación de Fokker-Planck es lineal si el vector de arrastre es una función lineal de las variables independientes, excluyendo al tiempo, y el tensor de difusión es independiente de estas variables. Cuando estas condiciones no se satisfacen se dice que es no-lineal. Con el objeto de extraer información específica simplificaremos esta ecuación considerando al fluido en un estado de flujo uniforme, el cual está caracterizado por las Ecs.(2.1.1), (2.1.7) y (2.1.8), Sustituyendo estas ecuaciones en (2.3.3) y usando la ecuación de estado, $p=nk_B T(t)$, obtenemos que la ecuación de Fokker-Planck se reduce a

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \right) F = \frac{\partial}{\partial v_i} \left[v_1 (v_1 - a_{ij} r_j) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial v_j} D_{ij}(t) \right] F, \quad (2.3.5)$$

con

$$D_{ij}(t) = 2 \nu_1 \frac{k_B T(t)}{M} \delta_{ij} + 2(\nu_1 - \nu_2) \rho_0^{-1} t_{ij}^*(t). \quad (2.3.6)$$

Obsérvese que esta ecuación es lineal y puesto que $D_{ij}(t)$ puede conocerse explícitamente al tiempo t , véase Ec.(2.3.9a), define un proceso Gaussiano-Markoffiano. Por lo tanto todas las funciones de distribución están determinadas en términos de la función de Green G , la densidad de probabilidad condicional de dos puntos. Esta ecuación es el resultado más importante y nótese que el estado del fluido está totalmente especificado por la temperatura de no-equilibrio, $T(t)$, y la parte irreversible del tensor de esfuerzos, t_{ij}^* . A partir de la ecuación de Boltzmann podemos obtener ecuaciones para la presión, $p(t)$, y para el tensor de presiones, $P_{ij}(t)$, las cuales a su vez determinan a $T(t)$ y t_{ij}^* , respectivamente. En efecto, multiplicando (2.1.23) por v^2 e integrando sobre la velocidad obtenemos

$$\frac{\partial p(t)}{\partial t} = - \frac{2}{3} a_{ij} P_{ij}(t). \quad (2.3.7)$$

Si ahora utilizamos la ecuación de estado, de esta expresión se obtiene la ecuación para la temperatura, dada por (2.1.9). Análogamente, multiplicando la Ec.(2.1.23) por $m v_i v_j$ e integrando sobre la velocidad obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} P_{ij} + a_{ij} P_{kj} + a_{jk} P_{ik} = \int d\vec{v} m v_i v_j J[f', f']. \quad (2.3.8)$$

Este sistema de ecuaciones acopladas para la presión, $p(t)$ y el tensor de presiones, P_{ij} , se puede resolver en el límite $\nu_3 t \gg 1$, ($\nu_3 = 2\nu_2$). Esta solución se esboza en el apéndice A en donde se muestra que en este límite

$$\begin{aligned} p(t)/p(0) &\longrightarrow Ae^{z_1 t} \quad , \\ P_{ij}(t)/p(0) &\longrightarrow B_{ij}e^{z_1 t} \quad . \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

Aunque la forma explícita de las constantes A , B_{ij} y el tiempo de relajación z_1 se dan en el apéndice A, aquí sólo nos interesa señalar que conociendo $p(t)$ y $P_{ij}(t)$ los coeficientes de la ecuación de Fokker-Planck están completamente determinados y, por lo tanto, esta ecuación lineal puede resolverse para condiciones iniciales dadas. Utilizando los resultados obtenidos en el apéndice A se puede demostrar que al tiempo t D_{ij} está dado por

$$D_{ij}(t) = g_{ij} e^{z_1 t} \quad (2.3.9a)$$

con

$$\begin{aligned} g_{ij} = 2 \frac{P_0}{\rho} \frac{1}{(z_1 - z_2)(z_1 - z_3)} &\left\{ \left[\nu_1(z_1 + \nu_3)^2 + \frac{2}{3} \nu_2 a^2 \right] \delta_{ij} + \right. \\ &\left. + (\nu_2 - \nu_1)(z_1 + \nu_3)(a_{ij} + a_{ji}) + 2(\nu_1 - \nu_2) a_{ik} a_{jk} \right\} . \end{aligned}$$

Esto muestra que el valor de D_{ij} al tiempo t está unívocamente determinado, en particular no incluye efectos de memoria a través de integrales sobre un intervalo de tiempo. Debe observarse que pues to que la parte irreversible del tensor de esfuerzos, t_{ij}^* , está definida en términos del tensor de presiones, Ec. (2.3.1), la Ec (2.3.8)

permite escribir una ecuación para t_{ij}^* . El punto es que la forma de t_{ij}^* , esto es, la ecuación reológica de estado no tiene que postularse sino que puede encontrarse en forma explícita de nuestro modelo. Obsérvese que la Ec(2.3.5) puede reescribirse como

$$\frac{\partial}{\partial t} F(y, t) = - A_{ij} \frac{\partial}{\partial y_i} y_j F + \frac{1}{2} D_{ij}(t) \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} F \quad (2.3.10)$$

con $i, j = 1, \dots, 6$ y en donde $y_i = \begin{pmatrix} r_i \\ v_i \end{pmatrix}$,

$$A_{ij} = \left(\begin{array}{c|c} 0 & \delta_{\alpha\beta} \\ \hline y_i & \alpha_{\alpha\beta} \\ \hline & -y_i & \delta_{\alpha\beta} \end{array} \right), \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (2.3.11)$$

y el coeficiente de difusión, D_{ij} , es una función explícita del tiempo dada por (2.3.6). Puesto que A_{ij} es singular y degenerada, con eigenvalores 0, $-y_i$, no es diagonalizable y en consecuencia el método usual⁽²²⁾ para resolver ecuaciones de este tipo no es aplicable. Por otra parte, la Ec.(2.3.10) es lineal, con coeficientes dependientes del tiempo, Markoffiana y define un proceso Gaussiano. Esto sugiere que su solución para la condición inicial

$$F(y, 0) = \prod_i \delta(y_i - y_{i0}) \quad , \quad (2.3.12)$$

es una distribución Gaussiana de la forma

$$F(y, t) = (2\pi)^{-3/2} (\text{Det } \underline{\sigma})^{-1/2} \exp \left[-\frac{1}{2} (\tilde{y} - \langle \tilde{y} \rangle) \underline{\sigma}^{-1} (y - \langle \tilde{y} \rangle) \right] \quad (2.3.13)$$

Aquí y es la transpuesta de y , y $\underline{\sigma}$ es la matriz de covariancias

$$\sigma_{ij} = \langle\langle y_i y_j \rangle\rangle = \langle y_i y_j \rangle - \langle y_i \rangle \langle y_j \rangle \quad . \quad (2.3.14)$$

Por sustitución directa puede comprobarse que en efecto (2.3.13) es una solución de (2.3.10)⁽¹⁴⁾, aunque esto también puede demostrarse en forma más rigurosa⁽²³⁾. Sin embargo, es claro que construir esta solución implica invertir una matriz de covariancias lo cual es complicado y laborioso. Además, conocer la solución exacta no es muy útil pues como el proceso es Gaussiano, basta conocer los primeros y segundos momentos de la función de distribución, $F(y, t)$. Como la ecuación es lineal, de ella se obtienen directamente ecuaciones cerradas para estos momentos y en términos de ellos se construyen las funciones de correlación y las fluctuaciones. Por estas razones omitimos escribir explícitamente la solución exacta de la Ec. (2.3.10).

CAPITULO IIIDIFUSION EN UN FLUJO CORTANTE

III.1 Ecuación de difusión en coordenadas Lagrangianas

Desde un punto de vista macroscópico, el transporte de soluto en un fluido en movimiento está gobernado por dos mecanismos distintos. Primero, la difusión molecular que ocurre como consecuencia de las diferencias de concentración y segundo, el transporte de soluto debido al movimiento del fluido. La combinación de estos dos procesos es llamada difusión convectiva. Aquí nos interesa investigar si el primer proceso el cual, desde un punto de vista microscópico se origina en las colisiones moleculares, ocurre en el modelo descrito en el capítulo anterior. En particular queremos averiguar si existe un coeficiente de difusión para la partícula marcada. Con este objeto es conveniente separar los movimientos de la partícula marcada debidos a ambos mecanismos. Esto se logra, como es usual en hidrodinámica, introduciendo las coordenadas Lagrangianas. Para este propósito escribimos las ecuaciones de Langevin asociadas con la Ec(2.3.5) en el sistema de laboratorio⁽²⁴⁾,

$$\frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = \vec{v} \quad , \quad (3.1.1)$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \nu_1(\vec{v} - \vec{U}(\vec{r})) = \vec{\gamma} \quad . \quad (3.1.2)$$

La fuerza estocástica, γ , representa las fluctuaciones de las coordenadas \vec{r} , \vec{v} , respecto a su movimiento promedio y tiene las siguientes propiedades estocásticas

$$\overline{\gamma_i(t)} = 0$$

$$\begin{aligned} \overline{\gamma_i(t) \gamma_j(t')} &= D_{ij}(t) \delta(t-t'), \\ \overline{v_i(t) \gamma_j(t')} &= 0 \quad \text{para } t < t' \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

en donde los promedios se toman sobre la distribución de $\vec{\gamma}$. El hecho de que la amplitud del ruido D_{ij} dependa del tiempo indica que es un proceso fuera de equilibrio.

El sistema Lagrangiano está descrito por las coordenadas q , v' en donde la velocidad relativa, \vec{v}' , se definió en la Ec(2.1.18)

$$\vec{v}' = \vec{v} - \vec{U} \quad ,$$

y q se define por

$$\begin{aligned} \vec{q} &= \int_0^t ds \vec{v}'(s) = \\ &= \vec{r} - \vec{r}_0 - \int_0^t ds \vec{U}(\vec{r}(s)). \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

En términos de \vec{v}' la ecuación de Langevin, Ec(3.1.2) resulta ser entonces,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \nu_i\right) v_i' + a_{ij} v_j' = \gamma_i \quad . \quad (3.1.5)$$

Por otra parte, la densidad de probabilidad condicional, o función de Green, para la ecuación de Fokker-Planck en el sistema Lagrangiano está definida por

$$P(\vec{q}, t | \vec{q}, 0) = \frac{\langle \delta(\vec{q} - \vec{q}(t)) \delta(\vec{q}(0)) \rangle}{\langle \delta(\vec{q}(0)) \rangle} \quad . \quad (3.1.6)$$

Sustituyendo (3.1.4) y utilizando el hecho de que \vec{v}' y \vec{q} son procesos estocásticos independientes, se obtiene que

$$P(\vec{q}, t | \vec{0}, 0) = \left\langle \delta\left(\vec{q} - \int_0^t ds \vec{v}'(s)\right) \right\rangle \quad (3.1.7)$$

o bien,

$$P(\vec{q}, t | \vec{0}, 0) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{q}} \left\langle e^{-i\vec{k} \cdot \int_0^t ds \vec{v}'(s)} \right\rangle \quad (3.1.8)$$

Ahora haremos un desarrollo en cumulantes, $C_n(t)$, en función promediada en el integrando, es decir

$$\left\langle e^{i\vec{k} \cdot \int_0^t ds \vec{v}'(s)} \right\rangle = \exp \sum_{n=0}^{\infty} k^n C_n(t) \quad (3.1.9)$$

Puesto que \vec{v}' es un proceso Gaussiano, puede expresarse sólo en función de sus dos primeros cumulantes,

$$C_1 = 0, \quad C_{2ij} = -\frac{1}{2} \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' \langle v_i(\tau) v_j(\tau') \rangle, \quad (3.1.10)$$

y en consecuencia

$$P(\vec{q}, t | \vec{0}, 0) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{k}) \exp\left\{-\frac{1}{2} k_i k_j \int_0^t d\tau \int_0^t ds R_{ij}(\tau-s, s)\right\}, \quad (3.1.11)$$

en donde R_{ij} es la función de autocorrelación de velocidades en el sistema en reposo,

$$R_{ij}(t, \tau) = \langle v_i(t+\tau) v_j(\tau) \rangle \quad (3.1.12)$$

Si ahora derivamos con respecto al tiempo la expresión para $P(\vec{q}, t; 0, 0)$ obtenemos la ecuación de difusión en el sistema Lagrangiano,

$$\frac{\partial P}{\partial t} = L_{ij}(t) \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} P \quad (3.1.13)$$

Aquí el coeficiente $L_{ij}(t)$ se identifica con el coeficiente de difusión y está expresado en términos de la función de autocorrelación de velocidades, $R_{ij}(t - \tau)$, como

$$L_{ij}(t) = \int_0^t ds R_{ij}(t-s, s) \quad (3.1.14)$$

Nótese la similitud de esta expresión con las fórmulas de Kubo que expresan los coeficientes de transporte en términos de ciertas funciones de correlación en equilibrio. Aquí, la correlación R_{ij} está definida para un estado de no equilibrio. Claramente, para poder calcular L_{ij} es necesario conocer primero la función de autocorrelación de velocidades, la cual se calcula en la siguiente sección.

III.2 Cálculo del Coeficiente de Difusión para Tiempos Largos

La función de correlación de velocidades, $R_{ij}(t, \tau)$, se expresa en función de la correlación de fluctuaciones C , Ec(2.1.10), como

$$R_{ij}(t, \tau) = \int dx_1 dx_2 v_{1i} v_{2j} C(x_1, t + \tau; x_2, \tau) \quad (3.2.1)$$

Puesto que en el sistema en reposo C satisface la Ec(2.1.25) se sigue que

$$\frac{\partial}{\partial t} R_{ij}(t, T) + a_{ik} R_{kj} = n \int dx_1 dx_2 v_{1i} v_{2j} J[f, C] \quad (3.2.2)$$

En general esta ecuación no es cerrada para R_{ij} , sin embargo para el caso particular de moléculas de Maxwell el miembro derecho puede evaluarse en forma exacta, Este cálculo* es directo, aunque laborioso, y da por resultado

$$\frac{\partial}{\partial t} R_{ij} + \nu_1 R_{ij} + a_{ik} R_{kj} = 0 \quad (3.2.3)$$

El coeficiente ν_1 se definió en la Ec(2.2.27). Integrando esta ecuación para una condición inicial, $R_{ij}(0, T)$, dada, obtenemos

$$R_{ij}(t, T) = e^{-\nu_1 t} \Lambda_{ik}(t) R_{kj}(0, T) \quad (3.2.4)$$

Debe enfatizarse que la función de autocorrelación de velocidades a tiempos iguales, $R_{kj}(0, \tau)$, en general no es un dato del problema. En particular, no se conoce para nuestro modelo, pero puede calcularse utilizando la ecuación de Langevin, Ec(3.1.2), como veremos a continuación. Para este fin primero expresamos L_{ij} en función de $R_{ij}(t, \tau)$ sustituyendo (3.2.4) en (3.1.14),

$$L_{ij}(t) = \int_0^t ds e^{-(t-s)} \Lambda_{ik}(t-s) R_{kj}(0, s) \quad (3.2.5)$$

Si en esta ecuación hacemos el cambio $s' = \nu_1(t-s)$ y utilizamos la ecuación de estado para un gas ideal obtenemos

$$L_{ij}(t) = D(T(t)) \alpha_{ij}(\nu, t) \quad (3.2.6)$$

* Los detalles pueden encontrarse en el apéndice A de la ref.(18). Véase también ref.(25).

en donde

$$D(T(t)) = \frac{k_B T(t)}{M \nu_1} \quad (3.2.7)$$

y

$$\alpha_{ij}(\nu, t) = \int ds e^{-s} \Lambda_{ik}(s/\nu_1) R_{kj}(0, t-s/\nu_1) / p(t) \quad (3.2.8)$$

Nótese que la expresión para $D(T(t))$ tiene la misma forma funcional que el coeficiente de difusión en un fluido en equilibrio. Por otra parte, en el sistema en reposo la función $R_{kj}(0, \tau)$ está definida por

$$R_{ij}(0, \tau) \equiv \langle v'_i(\tau) v'_j(\tau) \rangle \quad (3.2.9)$$

Con el objeto de evitar cálculos detallados en el texto, en el apéndice B mostramos que

$$R_{ij}(0, \tau) = \frac{p(\tau)}{\rho} \left[R_1 \delta_{ij} + R_2 (a_{ij} + a_{ji}) + R_3 a_{ik} a_{jk} \right], \quad (3.2.10)$$

en donde los coeficientes R_i están definidos por las Ecs(B.7). Con este resultado el factor α_{ij} se obtiene de la Ec(3.2.8) tomando el límite $\nu_1 t \gg 1$. Estas operaciones son inmediatas y dan por resultado

$$\lim_{\nu_1 t} \alpha_{ij}(\nu_1 t) = A_1 \delta_{ij} + A_2 a_{ij} + A_3 a_{ji} + A_4 a_{ik} a_{jk} \quad (3.2.11)$$

con

$$A_1 = \frac{2 \nu_1 (\nu_1 \nu_3 + z_1 \nu_2)}{(z_1 + \nu_1)(z_1 + 2\nu_1)(z_1 + \nu_3)}$$

$$A_2 = \frac{-2\nu_1}{(z_1 + \nu_1)(z_1 + 2\nu_1)(z_1 + \nu_3)} \left[\frac{3(\nu_1 - \nu_2)}{(z_1 + \nu_3)} + \frac{(\nu_1 \nu_3 + z_1 \nu_2)}{(z_1 + 2\nu_1)} \right] - \frac{A_1}{(z_1 + \nu_1)}$$

$$A_3 = A_2 + \frac{A_1}{z_1 + \nu_1}$$

$$A_4 = \frac{4 \nu_1}{(z_1 + \nu_1)(z_1 + 2\nu_1)(z_1 + \nu_3)} \left[\frac{3(\nu_1 - \nu_2)}{(z_1 + 2\nu_1)(z_1 + \nu_3)} + \frac{3(\nu_1 - \nu_2)}{(z_1 + \nu_3)^2} + \frac{(\nu_1 \nu_3 + z_1 \nu_2)}{(z_1 + 2\nu_1)^2} \right] - \frac{A_3}{(z_1 + \nu_1)} \quad (3.2.12)$$

Así pues, en el límite de difusión, i.e., $\nu_1 t \gg 1$, el coeficiente de difusión en el sistema en reposo L_{ij} se obtiene multiplicando esta ecuación y la Ec(3.2.7), con el resultado

$$L_{ij}(T(t)) = \frac{k_B T(t)}{M \nu_1} (A_1 \delta_{ij} + A_2 a_{ij} + A_3 a_{ji} + A_4 a_{ik} a_{jk}). \quad (3.2.13)$$

III.3 Resultados y Discusión

De los resultados de la sección anterior concluimos que el coeficiente de difusión en el sistema en reposo exhibe dos características esenciales debidas al flujo cortante. La primera es que L_{ij} es anisotrópico, lo cual refleja la anisotropía del flujo. La segunda es que depende del tiempo únicamente a través de la temperatura. En otras palabras, el proceso de difusión se ve afectado por el calentamiento viscoso que ocurre en el fluido y éste, a su vez, por el valor de la razón de corte, a , según se expresa por la ecuación para la temperatura

$$\frac{\partial T(t)}{\partial t} = z_1(a) T(t) \quad , \quad (3.1.1)$$

el factor $z_1(a)$ es el mismo que ha aparecido en las expresiones (3.2.12) y se definió en el apéndice A, Ec(A.15). Esta ecuación, Ec(3.3.1), se obtiene directamente a partir de la ecuación para la presión, Ec(2.3.9), y de la ecuación de estado. Sustituyendo la solución

$$T(t) = T_0 e^{z_1 t} \quad (3.3.2)$$

en la Ec(3.2.8) obtenemos

$$D(T(t)) = e^{z_1 t} D(T(0)) \quad (3.3.3)$$

y por lo tanto el coeficiente de difusión, Ec(3.3.2), se reescribe como

$$L_{ij}(T(t)) = e^{z_1 t} L_{ij}(T(0)) \quad (3.3.4)$$

Consecuentemente la ecuación de difusión está dada por

$$\frac{\partial P}{\partial t} = e^{z_1 t} L_{ij}(T(0)) \frac{\partial^2 P}{\partial q_i \partial q_j} \quad (3.3.5)$$

Con el objeto de eliminar el efecto del calentamiento del fluido y poder analizar sólo el proceso de difusión, introducimos una nueva variable temporal, τ , definida por

$$\tau \equiv \frac{1}{z_1} (e^{z_1 t} - 1) \quad (3.3.6)$$

Nótese que z_1 , definida por la Ec(A.15), es función de la razón de corte, a , y de la razón de masas, ϵ . La diferencia entre estas

escalas de tiempo se ilustra en la Fig.1 para el intervalo $0 \leq \nu_1 t \leq 2$, para diferentes valores de a y con $\epsilon = 0.1$. De acuerdo con esta transformación la ecuación de difusión está dada por

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = L_{ij}(T(0)) \frac{\partial^2 P}{\partial q_i \partial q_j}, \quad (3.3.7)$$

en donde ahora el coeficiente de difusión es constante. La solución de esta ecuación es bien conocida,

$$P(\vec{q}, \tau | 0, 0) = \frac{1}{[(2\pi\tau)^3 \|\mathbb{L}\|]^{\frac{3}{2}}} \exp \left[-q_i q_j L_{ij}^{-1} / 4 \right].$$

Y muestra que en una escala de tiempos que elimina el efecto de calentamiento en el fluido, el proceso de difusión difiere del de equilibrio sólo en la simetría debida a la razón de corte, a , que aparece implícitamente en L_{ij} , Ec(3.2.17). Esta modificación puede precisarse más analizando el efecto del factor α_{ij} sobre el coeficiente de difusión. Para este fin en la Fig2 graficamos la traza de $\alpha_{ij}/3$ como función de la razón de corte adimensionalizada, a/ν_3 . De esta figura se observa que el efecto de α_{ij} es disminuir el coeficiente de difusión con respecto a su valor en equilibrio local, $D(T(t))$. Este resultado es aparentemente paradójico pues por una parte, es un hecho experimental que la viscosidad cortante, η , de un fluido disminuye al aumentar la razón de corte, a , (shear thinning) y por lo tanto de la relación de Stokes-Einstein, $D=kT/M$, esperaríamos que el coeficiente de difusión aumentara. Sin embargo, es preciso enfatizar que la relación de Stokes-Einstein únicamente se aplica en el límite de movimiento Browniano, es decir, cuando el tamaño de la partícula marcada es comparable o mucho mayor que el recorrido

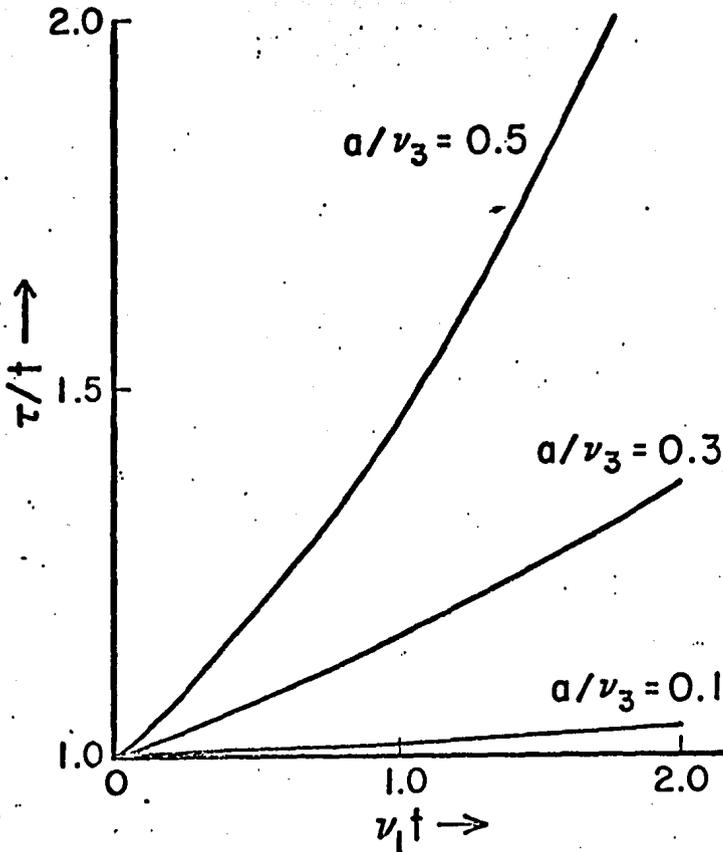
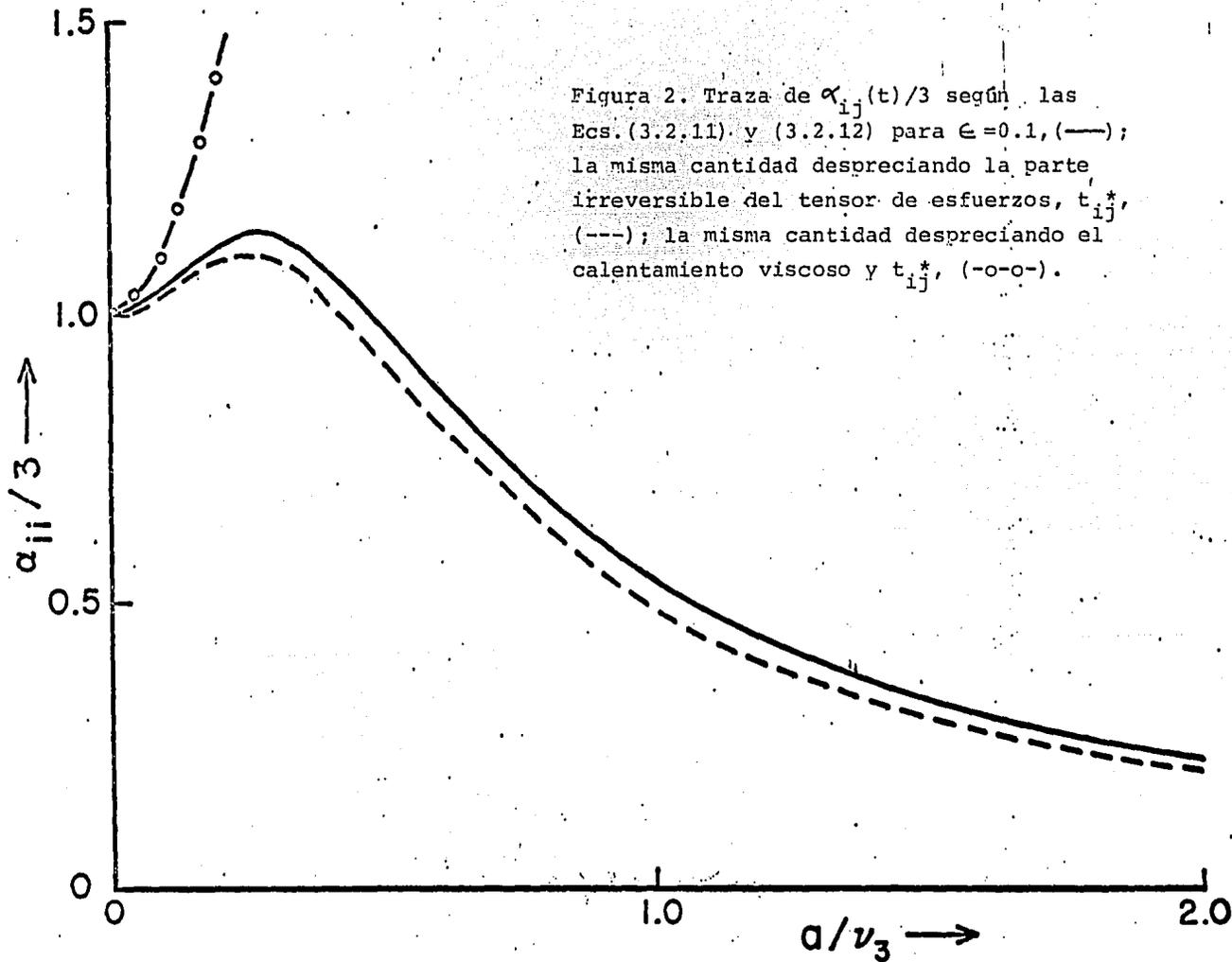


Figura 1. Relación entre los tiempos t y z dada por la Ec.(3.3.16) para diversos valores de la razón de corte y $\epsilon = 0.1$.



libre medio de las moléculas. Nuestra descripción en términos de la ecuación de Fokker-Planck o ecuación de difusión es una aproximación de la ecuación de Boltzmann-Lorentz la cual, por construcción, no es aplicable en el límite de movimiento Browniano. En consecuencia, la fricción que experimenta la partícula marcada no está relacionada con la viscosidad cortante según la ley de Stokes y la relación de Stokes-Einstein no es aplicable. La descripción de las fluctuaciones en el límite de movimiento Browniano se discute en el siguiente capítulo.

Concluimos este capítulo haciendo algunos comentarios generales de los resultados obtenidos en los capítulos II y III para el modelo en consideración. Una primera observación es que el tensor de difusión en la ecuación de Fokker-Planck, $Ec(2.3.4)$, depende explícitamente de la parte irreversible del tensor de esfuerzos, es decir, de depende de una propiedad hidrodinámica del fluido. Esto muestra que pa ra este modelo el tensor de difusión no puede caracterizarse sólo en términos de la temperatura termodinámica y que existe una fuente adi cional de fluctuaciones diferente a la térmica. En consecuencia, este resultado muestra que este modelo no puede describirse adecuadamente siguiendo el método usual (equilibrio local) de extender las teorías de equilibrio a estados de nonequilibrio, introduciendo la dependencia temporal de la temperatura y reteniendo la misma forma funcional que en equilibrio. Más aún, nótese que la expresión para el tensor de difusión, $Ec(2.3.6)$, constituye una generalización del teorema de fluctuación-disipación para los estados fuera de equilibrio del fluido. Es claro que la generalización usual de esta relación expresando T como función de t es insuficiente. Esto también muestra que la generalización del teorema de fluctuación-disipación para estados fuera de equilibrio no es obvia y depende fuertemente

de la naturaleza de los estados en consideración.

También debe observarse que en la ecuación de Fokker-Planck no aparece la parte irreversible del flujo de calor; esto es un tanto sorprendente, puesto que hemos considerado explícitamente el calentamiento viscoso en el fluido. Esto es una anomalía del potencial intermolecular de moléculas de Maxwell. Para un potencial central general se obtiene en el vector de arrastre de la ecuación de Fokker-Planck un término proporcional al gradiente de temperatura, sólo para moléculas de Maxwell este término se anula idénticamente. Para potenciales centrales y únicamente para estados cercanos al equilibrio, Fernández de la Mora y Mercer⁽²⁶⁾ obtuvieron estos términos proporcionales al gradiente de temperatura en la ecuación de Fokker-Planck, pero no obtuvieron los efectos debidos a la parte irreversible del tensor de esfuerzos, es decir, consideraron despreciables las contribuciones debidas a gradientes en el campo de velocidades. Es de interés mostrar que aún cerca de equilibrio estas contribuciones no son despreciables. Para esto consideraremos que en nuestro modelo el fluido está lo suficientemente cerca de equilibrio como para poder utilizar el método de Chapman-Enskog y calcular las soluciones de las ecuaciones de Boltzmann para f y de Fokker-Planck para F a primer orden en la razón de corte, a . En el apéndice C se encuentra que

$$f = f_L \left[1 - \gamma_{ij}(v) (a_{ij}/v_3) \right] ,$$

$$F = F_L \left\{ 1 - \gamma_{ij}(v) \left[(a_{ij}/v_1) - 0.44 (a_{ij}/v_3) \right] \right\} \quad (3.3.8)$$

en donde

$$\gamma_{ij}(v) = \frac{1}{2} v_i^* v_j^* - \frac{1}{3} \delta_{ij} v^{*2} \quad (3.3.9)$$

y v_i^* es la velocidad adimensionalizada de la partícula de fluido o de la partícula marcada. Las distribuciones f_L y F_L son, respectivamente las distribuciones locales para la partícula del fluido y la partícula marcada. Nótese que las desviaciones respecto a equilibrio local en la distribución del fluido está caracterizada sólo por la cantidad adimensional a_{ij}/ν_3 , en donde $\nu_3 = 2\nu_2$ y ν_2 está definida por la Ec(2.2.27). En cambio, la desviación respecto al equilibrio local de la partícula marcada está caracterizada por a_{ij}/ν_3 y a_{ij}/ν_1 . Los términos de orden a_{ij}/ν_3 se deben a contribuciones de la parte irreversible del tensor de esfuerzos al tensor de difusión, mientras que los términos de orden a_{ij}/ν_1 ocurren por la dependencia del vector de arrastre en la velocidad relativa. Por lo tanto, cuando se discutan propiedades de no equilibrio del fluido deben considerarse términos de a_{ij}/ν_3 , y para propiedades de la partícula marcada pueden desprejarse esos términos y puesto que $\nu_1/\nu_2 \sim \epsilon$. Sin embargo, los dos términos son del mismo orden en a_{ij} y ciertamente se deben tomar en cuenta ambos al considerar órdenes superiores en a aún cuando a sea pequeño.

Finalmente queremos mencionar algunos aspectos de este modelo que en nuestra opinión vale la pena seguir investigando; primero, los efectos producidos por la parte adicional de fluctuaciones en el tensor de difusión, Ec(2.3.6) y representada por el término proporcional a la parte irreversible del tensor de esfuerzos. ¿Cómo influye este término en el cálculo de otras funciones de correlación o de otras propiedades de transporte en el sistema? Segundo, sería de interés investigar de si al aumentar el valor del parámetro que aleja al siste-

ma del equilibrio (la razón de corte a) ocurren inestabilidades hidrodinámicas que cambien la naturaleza del flujo cortante. ¿Cómo determinar el valor crítico de este parámetro?, ¿seguiría siendo válida la ecuación de Fokker-Planck, Ec(2.3.4), en la vecindad de la inestabilidad?, ¿es indispensable para investigar estas cuestiones introducir otras inhomogeneidades espaciales en el sistema además de la introducida por el flujo cortante?.

CAPITULO IV

FLUCTUACIONES EN EL LIMITE DE MOVIMIENTO BROWNIANO

En este capítulo señalamos los problemas que surgen al tratar de describir las fluctuaciones de la partícula marcada del modelo con siderado en el límite de movimiento Browniano, es decir, cuando las dimensiones de la partícula son del orden o mucho mayores que el recorrido libre medio de las moléculas del fluido. Dado que las ecuaciones cinéticas usadas anteriormente no son aplicables, por construcción, en este límite renunciamos a dar una descripción cinética y adoptamos un punto de vista exclusivamente hidrodinámico. Primero cal culamos la fuerza de arrastre sobre una esfera que se mueve en un fluido Newtoniano en un flujo cortante a bajos números de Reynolds. Como veremos en la sección I de este capítulo, esta fuerza resulta ser, curiosamente, la de Stokes y por lo tanto, la ecuación de movimiento para la partícula marcada es la bien conocida ecuación de Lan gevin. Puesto que esta ecuación ha sido ampliamente estudiada y sus predicciones son bien conocidas no es de utilidad para nuestros propósitos de describir fluctuaciones fuera de equilibrio. Por esta razón y tomando en cuenta algunos intentos⁽²⁷⁾ de generalizar esta ecuación en algún sentido, en la sección 2 modificamos nuestro modelo suponiendo que el fluido en lugar de ser Newtoniano es viscoelástico y discutimos el cálculo de la fuerza de arrastre sobre la esfera. Co nocida esta fuerza, que resulta ser no lineal en la velocidad de la partícula, puede construirse una ecuación de Langevin y, lógicamente, surge la pregunta de si puede construirse la correspondiente ecuación de Fokker-Planck. Las dificultades asociadas con este punto y en es pecial el papel que juega el teorema de fluctuación-disipación, se discuten en la última sección.

IV.1 Fuerza de arrastre debida al Flujo Cortante

Considérese un flujo cortante y estacionario, de un fluido Newtoniano, descrito por

$$v_{oi}(x) = a_{ij}x_j \quad , \quad (4.1.1)$$

con respecto al sistema de referencia de laboratorio. El tensor a_{ij} es constante y sin traza. Al tiempo t se coloca una esfera de radio en el punto $\vec{R}(t)$ con una velocidad inicial $\vec{v}(t)$ y velocidad angular nula. Sea $\vec{r}(t)$ la posición con respecto al centro de la esfera cuando ésta se encuentra en la posición instantánea $\vec{R}(t)$. En consecuencia el flujo inicial v_{oi} se convierte en un flujo dependiente del tiempo,

$$v_{oi}(x,t) = a_{ij}(R(t)+r_j(t)) = v_{oi} + a_{ij}r_j(t) \quad . \quad (4.1.2)$$

Claramente, la presencia de la esfera perturba al flujo inicial y el movimiento resultante del fluido se supone descrito, en el sistema de laboratorio, por las ecuaciones

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla\right) \vec{v} + \frac{1}{\rho} \nabla p = \nu \nabla^2 \vec{v} \quad , \quad (4.1.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad , \quad (4.1.4)$$

A su vez, el flujo perturbado induce movimientos en la esfera gobernados por

$$m \frac{d}{dt} U_i(R,t) = F_i(t) \quad , \quad (4.1.5)$$

$$J_{ij} \frac{d}{dt} \Omega_j(\vec{R}, t) = M_i(t) \quad . \quad (4.1.6)$$

Aquí m es la masa de la esfera y J_{ij} su momento de inercia; F_i , M_i son respectivamente, la fuerza y la torca ejercidas por el fluido sobre la esfera.

Respecto al sistema con centro en la esfera las ecuaciones hidrodinámicas (4.1.3) y (4.1.4) son

$$\frac{\partial}{\partial t} + (\vec{v} - \vec{U}) \cdot \nabla \Big] v_i + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} = \nu \nabla^2 v_i \quad , \quad (4.1.7)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad . \quad (4.1.8)$$

y es conveniente separar el campo $\vec{v}(\vec{r}, t)$ en la forma

$$v_i(\vec{r}, t) = u_i(\vec{r}, t) + v_{oi}(\vec{r}, t) \quad , \quad (4.1.9)$$

en donde $u_i(\vec{r}, t)$ describe el flujo en la región cercana a la esfera. Claramente u_i satisface las ecuaciones

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \nu \nabla^2 + (\vec{v}_o - \vec{U}) \cdot \nabla \right] u_i + \alpha_{ij} u_j + \vec{u} \cdot \nabla u_i + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} = 0, \\ \nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad . \quad (4.1.10)$$

Por otra parte, las condiciones a la frontera que u debe satisfacer son

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \vec{u}(\vec{r}, t) = 0 \quad , \quad (4.1.11)$$

y sobre la superficie de la esfera supondremos que u es tal que el campo total v satisface las condiciones a la frontera de adhesión, es decir,

$$\left[\vec{u}(\vec{r}, t) + \vec{v}_0(\vec{r}, t) - \vec{U}(\vec{r}, t) - \vec{\Omega} \times \vec{r} \right]_{r=0} = 0. \quad (4.1.12)$$

Aquí $\vec{\Omega}$ es la velocidad angular de la esfera respecto a un eje que pasa por su centro.

Nuestro objetivo es calcular la fuerza, F_i , y la torca, M_i , sobre la esfera debidos al movimiento perturbado del fluido para el caso particular de un flujo estacionario a bajos números de Reynolds. En este caso la Ec(4.1.10) puede aproximarse por

$$\eta \nabla^2 \vec{u} = \nabla p \quad (4.1.13)$$

o bien,

$$\nabla^2 \text{rot } u_i = 0. \quad (4.1.14)$$

Sería deseable obtener una solución de esta ecuación en la que aparezcan las componentes de a_{ij} como parámetros. La estructura de tal solución puede obtenerse notando que puesto que el flujo es incompresible, \vec{u} puede expresarse como el rotacional de algún vector $\vec{\lambda}$, $\vec{u} = \text{rot } \vec{\lambda}$. Nótese que puesto que \vec{u} es un vector polar, $\vec{\lambda}$ es necesariamente axial. Por otra parte, \vec{v} , y por lo tanto \vec{u} , sólo dependen de \vec{v}_0 y \vec{r} , que son vectores polares. Como \vec{v}_0 , Ec(4.1.2), contiene a \vec{r} , $\vec{\lambda}$ sólo puede ser función de \vec{v}_0 . Pero el único vector axial que puede construirse a partir de \vec{v}_0 es $\text{rot } \vec{v}_0 = \text{rot } \vec{a} \cdot \vec{r}$, o en general,

$$\vec{A} = \text{rot } \vec{a} \text{ grad} f(r) \quad , \quad (4.1.15)$$

en donde f es una función arbitraria de r . En consecuencia, la solución que buscamos es de la forma

$$u_i(r) = \text{rot rot}(a_{ij} \frac{\partial f}{\partial r_j}) \quad . \quad (4.1.16)$$

Sustituyendo esta expresión en (4.1.14) obtenemos

$$\epsilon_{ijk} a_{kl} \nabla_j \nabla_l \nabla^4 f = 0 \quad . \quad (4.1.17)$$

Nótese que de esta manera hemos transformado la ecuación vectorial (4.1.14) en una ecuación escalar para f , puesto que una condición suficiente para que (4.1.17) tenga solución es que

$$\nabla^4 f = 0 \quad . \quad (4.1.18)$$

Integrando esta ecuación en coordenadas esféricas obtenemos

$$f = cr + \frac{b}{r} \quad , \quad (4.1.19)$$

en donde c y b son constantes de integración. Estas constantes se determinan sustituyendo f en la Ec(4.1.16) y usando las condiciones a la frontera (4.1.11) y (4.1.12). Esto da por resultado

$$u_i(\vec{r}) = (c - \frac{3b}{r^2}) \frac{1}{r^3} (4a_{ij} - a_{ji}) r_j + \quad (4.1.20)$$

$$+ \frac{3}{r^5} (c - \frac{5b}{r^2}) (a_{jk} r_j r_k r_i - r^2 a_{ij} r_j)$$

Claramente la primera condición a la frontera, Ec(4.1.11), se satis-

face y de (4.1.12) obtenemos

$$U_i(\vec{\sigma}, t) + \epsilon_{ijk} \Omega_j \sigma_k - v_{oi} - a_{ij} \sigma_j = (c - \frac{3b}{\sigma^2}) \frac{1}{\sigma^3} (4a_{ij} - a_{ji}) \sigma_j + \frac{3}{\sigma^5} (c - \frac{5b}{\sigma^2}) (a_{jk} \sigma_j \sigma_k \sigma_i - \sigma^2 a_{ij} \sigma_j) \quad (4.1.21)$$

Puede mostrarse fácilmente que esta condición no se satisface a menos que a tenga una simetría definida, entonces, puesto que

$$4a_{ij} - a_{ji} = 3a_{ij}^{(s)} + 5a_{ij}^{(a)} \quad , \quad (4.1.22)$$

la condición anterior puede escribirse como

$$U_i(\vec{\sigma}, t) - v_{oi}(\vec{\sigma}, t) + \epsilon_{ijk} \Omega_j \sigma_k = F_1 a_{ij}^{(s)} \sigma_j + F_2 a_{ij}^{(a)} \sigma_j + F_3 \sigma_i \quad , \quad (4.1.23)$$

con

$$F_1 = \frac{6b}{5} \quad , \quad F_2 = \frac{2c}{3} \quad , \quad F_3 = \frac{3}{\sigma^5} (c - \frac{5b}{\sigma^2}) a_{ij}^{(s)} \sigma_i \sigma_j \quad . \quad (4.1.24)$$

Resulta conveniente reescribir la condición (4.1.23), en la forma

$$U_i(\vec{\sigma}, t) - v_{oi}(\vec{\sigma}, t) = C_1 a_{ij}^{(s)} \sigma_j + C_2 a_{ij}^{(a)} \sigma_j + C_3 \sigma_i \quad . \quad (4.1.25)$$

Aquí los coeficientes C_i son las componentes del vector $U_i - v_{oi}$ con respecto a un sistema ortogonal de vectores, y claramente pueden determinarse una vez definido éste. Sin embargo, como veremos posteriormente su forma explícita no será necesaria y por lo tanto las consideraremos como constantes dadas en lo que sigue. Sustituyendo (4.1.25) en (4.1.23) obtenemos

$$(C_1 - F_1) a_{ij}^{(s)} \sigma_j + (C_2 - F_2) a_{ij}^{(a)} \sigma_j + (C_3 - F_3) \sigma_i + \epsilon_{ijk} \Omega_j \sigma_k = 0. \quad (4.1.26)$$

Ahora definimos las cantidades

$$A = C_3 - F_3, \quad B = C_2 - F_2, \quad X_i = (C_1 - F_1) a_{ij}^{(s)} \sigma_j + \epsilon_{ijk} \Omega_j \sigma_k, \quad (4.1.27)$$

y construimos el conjunto ortogonal de vectores

$$Y_{1i} = \sigma_i, \quad Y_{2i} = a_{ij}^{(a)} \sigma_j, \quad Y_{3i} = a_{ij}^{(s)} \sigma_j + \lambda_1 Y_{1i} + \lambda_2 Y_{2i} \quad (4.1.28)$$

en donde

$$\lambda_1 = -\frac{1}{\sigma^2} a_{lm}^{(s)} \sigma_l \sigma_m, \quad \lambda_2 = -\frac{a_{lm}^{(s)} a_{ln}^{(a)} \sigma_m \sigma_n}{a_{lm}^{(a)} a_{ln}^{(a)} \sigma_m \sigma_n}. \quad (4.1.29)$$

Entonces la condición (4.1.26) se expresa como

$$AY_{1i} + BY_{2i} + X_i = 0 \quad (4.1.30)$$

Las proyecciones de esta ecuación sobre el conjunto ortogonal (4.1.28) son

$$AY_1^2 + X_i Y_{1i} = 0 \quad (4.1.31a)$$

$$BY_2^2 + X_i Y_{2i} = 0 \quad (4.1.31b)$$

$$X_i Y_{3i} = 0 \quad (4.1.31c)$$

De la última ecuación obtenemos

$$F_1 = C_1 + \frac{D_2}{D_1} \quad (4.1.32)$$

con

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{\epsilon_{ijk} \Omega_j \sigma_k (a_{il}^{(s)} + \lambda_2 a_{il}^{(a)}) \sigma_l}{a_{ij}^{(s)} \sigma_j (a_{ik}^{(s)} \sigma_k + \lambda_1 \sigma_i + \lambda_2 a_{il}^{(a)} \sigma_l)} \quad (4.1.33)$$

Pero como F_1 es proporcional a b . Ec(4.1.24), se sigue que

$$b = \frac{\sigma^5}{6} \left(C_1 + \frac{D_2}{D_1} \right) \quad (4.1.34)$$

Procediendo de manera similar, de (4.1.31b) obtenemos que

$$c = \frac{\sigma^3}{2} (C_2 - D_3) \quad (4.1.35)$$

con

$$D_3 = \frac{D_2}{D_1} \frac{a_{ij}^{(s)} a_{il}^{(a)} \sigma_j \sigma_l + \epsilon_{ijk} a_{il}^{(a)} \Omega_j \sigma_k \sigma_l}{a_{in}^{(a)} a_{im}^{(a)} \sigma_n \sigma_m} \quad (4.1.36)$$

La Ec(4.1.31a) da una relación entre c y b que es consistente con las expresiones obtenidas para estas constantes. Si ahora utilizamos las expresiones de c y b en la Ec(4.1.20) obtenemos finalmente el campo de velocidades perturbado

$$u_i(\vec{r}, t) = G_1 a_{ij}^{(s)} n_j + G_2 a_{ij}^{(a)} n_j + G_3 a_{jk} n_j n_k n_i, \quad (4.1.37)$$

en donde

$$G_1 = \frac{\sigma^5}{r^6} \left(C_1 + \frac{D_2}{D_1} \right), \quad G_2 = \frac{\sigma^3}{r^4} (C_2 - D_3),$$

$$G_3 = \frac{3}{2} \frac{\sigma^3}{r^7} \left[C_2 - D_3 - \frac{5}{3} \frac{\sigma^2}{r^2} \left(C_1 + \frac{D_2}{D_1} \right) \right]. \quad (4.1.38)$$

Aquí \hat{n} es el vector unitario en la dirección radial dirigido de la esfera hacia el fluido.

El campo de presiones puede calcularse a partir de la Ec(4.1.13) De las Ecs(4.1.16) y (4.1.19) se sigue que

$$p = \eta a_{ij} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_j} \nabla^2 f, \quad (4.1.39)$$

o explícitamente

$$p = 6\eta \frac{c}{r^3} a_{ij}^{(s)} n_i n_j \quad (4.1.40)$$

en donde c está dado por la Ec(4.1.35).

La fuerza ejercida por el fluido sobre la esfera está dada por

$$F_i = \int ds (\vec{\sigma} \cdot \hat{n})_i, \quad (4.1.41)$$

en donde el tensor de esfuerzos, $\vec{\sigma}$, es

$$\vec{\sigma} = -pI + 2\eta(\nabla \vec{u})^s \quad (4.1.42)$$

ya que el fluido se supone Newtoniano. Usando (4.1.37) obtenemos que

$$(\vec{\sigma} \cdot \hat{n})_i = -p n_i + 2\eta(H+H_1+G)a_{ij}^{(s)} n_j + 2\eta H_2 a_{ij}^{(a)} n_j \quad (4.1.43)$$

con

$$G = G_1 + G_2$$

$$H = \frac{\partial}{\partial r}(U_1 + G_3), \quad H_1 = \frac{\partial G_1}{\partial r}, \quad H_2 = \frac{\partial G_2}{\partial r} \quad (4.1.44)$$

en donde p está dada por (4.1.40). Sustituyendo en (4.1.41) resulta

$$F_i = \left\{ -p \delta_{ij} + 2\eta \left[(H+H_1+G)_{r=\sigma} a_{ij}^{(s)} + H_2(r=\sigma) a_{ij}^{(a)} \right] \right\} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi n_j = 0, \quad (4.1.45)$$

pues claramente la integral sobre ϕ se anula. Siguiendo un método similar puede mostrarse que la torca, M_1 , ejercida sobre la esfera,

$$M_1(t) = \int_S ds \epsilon_{ijk} r_j \sigma_{kl} n_l, \quad (4.1.46)$$

también se anula.

Este resultado es un tanto sorprendente pues indica que el flujo cortante inicial no produce ningún efecto sobre el movimiento de la partícula marcada, ya que sólo aparece en la condición a la frontera de adhesión, Ec(4.1.12). La presencia del flujo cortante sirvió únicamente para poder satisfacer esta condición. Si ahora generalizamos la situación anterior superponiendo al flujo cortante no perturbado un flujo uniforme, la fuerza hidrodinámica debida a este último es claramente la fuerza de Stokes,

$$\vec{F}_S = -6\pi\eta\sigma\vec{v} \quad (4.1.47)$$

Puesto que en la aproximación de bajos números de Reynolds las ecuaciones hidrodinámicas son lineales, la fuerza resultante sobre la partícula marcada es la suma vectorial de las fuerzas debidas a ambos flujos. De (4.1.45) y (4.1.47), obviamente tenemos que la fuerza resultante es la fuerza de Stokes, \vec{F}_S .

Utilizando estos resultados, el movimiento Browniano de la esfera puede describirse entonces en términos de la ecuación de Langevin lineal,

$$m \frac{d\vec{u}(t)}{dt} = -\gamma \vec{u}(t) + \vec{\zeta}(t) \quad (4.1.48)$$

en donde $\gamma = 6\pi\eta\sigma$. La fuerza $\vec{\zeta}(t)$ se supone un proceso Gaussiano con promedio cero y covarianza

$$\langle \zeta_i(t) \zeta_j(t') \rangle = 2kT \delta_{ij} \delta(t-t') \quad (4.1.49)$$

Esta relación es el teorema de fluctuación-disipación cuya forma puede obtenerse⁽²⁸⁾ a partir del tensor de esfuerzos fluctuante postulada por Landau y Lifshitz⁽⁵⁾. Debe señalarse, sin embargo, que la ecuación de Langevin anterior es válida sólo cuando el fluido en el que se encuentra sumergida la partícula marcada está cerca de equilibrio y por lo tanto no es de utilidad para nuestros propósitos de describir fluctuaciones para estados alejados del equilibrio. Por otra parte, las fluctuaciones y propiedades de transporte descritas por la ecuación de Langevin lineal han sido ampliamente estudiadas y sabemos, por ejemplo, que predice un decaimiento exponencial para la función de autocorrelación de velocidades.

Así pues, para describir situaciones fuera de equilibrio debe generalizarse este modelo. Esta generalización puede hacerse de varias formas. Una posibilidad, por ejemplo, es considerar un fluido Newtoniano que obedezca las ecuaciones hidrodinámicas de Oseen, lo cual implica que la fuerza de fricción de la partícula es una función no lineal de la velocidad. Con este punto de vista, Hermans⁽²⁹⁾ obtuvo una ecuación de Langevin no lineal en la que la fuerza aleatoria es función de la velocidad y construyó la correspondiente ecuación de Fokker-Planck para la distribución de velocidades. De esta manera determinó el efecto producido por pequeñas no linealidades en las funciones de correlación. Aunque encontró que estos efectos son despreciables para partículas coloidales y sólo representan un porcentaje pequeño (2 ó 3%) para moléculas, el interés en el problema radica en su carácter fundamental. Si puede mostrarse que para un problema hidrodinámico la ecuación de Langevin sigue siendo válida cuando el término disipativo es no lineal en las variables en cuestión, podría esperarse que esto también sea cierto para procesos diferentes al movimiento Browniano. Esta es nuestra motivación para tratar de construir una ecuación de Fokker-Planck para movimiento Browniano lejos de equilibrio. El punto de vista que adoptamos para generalizar la ecuación de Langevin es diferente al de Hermans. Con el objeto de aprovechar resultados que existen en la literatura⁽¹⁵⁾ consideramos un modelo particular de un fluido no Newtoniano -modelo de Oldroyd- y consideramos el problema de Stokes correspondiente. Aunque esto nos obliga a eliminar el flujo cortante que hasta ahora hemos mantenido, este problema ha sido resuelto en la literatura y por lo tanto conocemos la fuerza hidrodinámica sobre una esfera sumergida en este fluido viscoelástico. El modelo de Oldroyd lo discutimos en

la siguiente sección y el cálculo de la fuerza hidrodinámica se resume en la sección IV.3. Posteriormente en la sección IV.4 indicamos como podría construirse una ecuación de Fokker-Planck y discutimos que limitaciones y dificultades surgen al aplicarla a situaciones alejadas del equilibrio.

IV.2 Modelo de Oldroyd para Fluidos Viscoelásticos

Las ecuaciones de Navier-Stokes constituyen una descripción teórica excelente del comportamiento de fluidos Newtonianos en una gran variedad de situaciones. Por otra parte, desde el punto de vista experimental estos fluidos están totalmente caracterizados por la medición de un número bien definido de propiedades. Así por ejemplo, para un fluido incompresible e isotérmico sólo es necesario especificar dos constantes materiales, la densidad y la viscosidad, las cuales pueden medirse para un gran número de flujos. En términos de ellas el campo de velocidades y los esfuerzos que se ejercen en el fluido se determinan a través de las ecuaciones de movimiento y ecuaciones constitutivas, respectivamente.

La caracterización experimental de fluidos incompresibles no Newtonianos es más complicada. Aunque la densidad en general puede medirse, la relación constitutiva no es conocida y, en consecuencia, no se sabe que otras propiedades del fluido es necesario medir para determinar esta relación y así caracterizar completamente al fluido. Más aún, experimentalmente se encuentra que muchas propiedades materiales dependen del tiempo, frecuencia y razón de corte, a diferencia del caso Newtoniano en que son constantes. Así pues, surge la necesidad de construir modelos para las ecuaciones constitutivas de fluidos macromoleculares. En general estas relaciones, o ecuaciones reológicas de

estado, expresan al tensor de esfuerzos como una función no lineal de la razón de corte y su estudio constituye todo un campo amplio y complicado. Nuestro objetivo aquí es discutir brevemente algunas de las ideas que se utilizan para construir una ecuación reológica particular, el modelo de Oldroyd.

Una de las clases más simples de fluidos macromoleculares es aquella en que éstos exhiben propiedades viscoelásticas lineales, es decir, flujos lentos caracterizados por pequeñas deformaciones y esfuerzos que producen configuraciones no muy diferentes de la inicial. El modelo más simple para describir este tipo de flujos es el de Maxwell⁽³⁰⁾. Este modelo, intuitivo y simple, sirve de base para construir modelos viscoelásticos lineales más complicados, los cuales son el punto de partida para desarrollar modelos no lineales. Este modelo describe a un material colocado entre dos placas planas paralelas que se mueven en una dirección arbitraria j . Si este material es un fluido Newtoniano de viscosidad μ , el tensor de esfuerzos está dado por la ley de Newton,

$$\tau_{ij} = -\mu \frac{dv_j}{dr_i} = -\mu a_{ij}(t) \quad (4.2.1)$$

Por otra parte, si el material es un sólido de Hooke con módulo elástico G ,

$$\tau_{ij} = -G \frac{dU_j}{dr_i} \equiv -G \gamma_{ij}(t_0, t) \quad (4.2.2)$$

En estas ecuaciones v_j es la velocidad del fluido en la dirección j y U_j es el desplazamiento en la dirección j desde una posición de equilibrio al tiempo t_0 . γ_{ij} es el tensor de deformaciones y a_{ij} la ra-

zón de corte, las cuales están relacionadas por

$$a_{ij} = \frac{d}{dt} \gamma_{ij} \quad (4.2.3)$$

Si ahora suponemos que el material entre las placas es viscoelástico, es razonable suponer que el tensor de esfuerzos será una combinación de las relaciones anteriores. Maxwell propuso que el tensor de esfuerzos está dado entonces por

$$\tau_{ij} + \lambda_0 \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial t} = -\eta_0 a_{ij} \quad (4.2.4)$$

Aquí $\lambda_0 = \mu/G$ es una constante con dimensiones de tiempo y $\eta_0 = \mu$. Nótese que para flujos estacionarios la ecuación anterior se reduce a (4.2.1). Por otra parte, si los esfuerzos varían muy rápidamente con el tiempo, el término de la derivada temporal de τ_{ij} es dominante en el miembro izquierdo y al integrar con respecto al tiempo se recupera (4.2.2). Ahora bien, si T es finito en $t = -\infty$ de (4.2.4) se obtiene

$$\tau_{ij} = -\int_{-\infty}^t \left\{ \frac{\eta_0}{\lambda_0} e^{-(t-t')/\lambda_0} \right\} a_{ij}(t') dt' \quad (4.2.5)$$

o integrando por partes

$$\tau_{ij} = \int_{-\infty}^t \left\{ \frac{\eta_0}{\lambda_0^2} e^{-(t-t')/\lambda_0} \right\} \gamma_{ij}(t') dt' \quad (4.2.6)$$

En estas ecuaciones las cantidades dentro del paréntesis son llamadas módulo de relajación y función de memoria, respectivamente. La razón de este nombre puede entenderse notando que la Ec(4.2.6) expresa la dependencia del tensor de esfuerzos al tiempo t con la deformación,

γ_{ij} , al mismo tiempo t y tiempos anteriores t' , con un factor de peso, la función de memoria, que decae exponencialmente ($t' < t$). Por lo tanto, expresa que el fluido "recuerda" su pasado inmediato y sólo en forma vaga su pasado distante. Obviamente las Ecs(4.2.4-6) son formas equivalentes para expresar la ecuación reológica de este modelo. El modelo de Maxwell sólo contiene dos constantes: una constante temporal, λ_0 , y la viscosidad, μ . Claramente una forma de generalizarlo es introducir más constantes en la ecuación reológica de estado. La generalización más inmediata consiste en introducir dos constantes temporales, λ_1 y λ_2 , además de la viscosidad, μ . Esto define al modelo de Jeffreys⁽³⁰⁾ que puede expresarse por cualquiera de las siguientes ecuaciones,

$$\tau_{ij} + \lambda_1 \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial t} = -\eta_0 (a_{ij} + \lambda_2 \frac{\partial a_{ij}}{\partial t}) \quad ; \quad (4.2.7)$$

$$\tau_{ij} = - \int_{-\infty}^t \left\{ \frac{\eta_0}{\lambda_1} \left[\left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) e^{-(t-t')/\lambda_1} + 2\lambda_2 \delta(t-t') \right] a_{ij}(t') dt' \right\} \quad (4.2.8)$$

$$\tau_{ij} = \int_{-\infty}^t \left\{ \frac{\eta_0}{\lambda_1^2} \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) e^{-(t-t')/\lambda_1} + 2\lambda_1 \lambda_2 \frac{\partial}{\partial t'} \delta(t-t') \right\} \gamma_{ij}(t') dt'$$

Nótese que las ecuaciones que definen a los modelos anteriores tienen la misma estructura: el tensor de esfuerzos se expresa como una integral sobre el tiempo del módulo de relajación multiplicado por la razón de variación temporal del tensor de deformaciones, es decir,

$$\vec{T} = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\vec{a}}(t') dt' \quad , \quad (4.2.10)$$

o equivalentemente

$$T = \int_{-\infty}^t M(t-t') \overleftrightarrow{\gamma}(t') dt' \quad (4.2.11)$$

Aquí $G(t-t')$ es el módulo de relajación y $M(t-t') = \frac{\partial}{\partial t} G(t-t')$ es la función de memoria. Esta es la forma general del modelo viscoelástico lineal y es válido si las deformaciones y los gradientes en la velocidad son pequeños. Sin embargo, estas no son las únicas limitaciones de las ecuaciones anteriores, pues éstas no son 'objetivas'. El principio de objetividad establece que el tensor de esfuerzos no debe depender del sistema de referencia, esto es, debe ser invariante ante rotaciones locales del fluido. Puede ilustrarse fácilmente que las Ecs(4.2.10) y (4.2.11) no son objetivas considerando el flujo cortante estacionario que se muestra en la fig.3. El sistema primado gira con velocidad angular Ω y en este sistema el flujo está dado por

$$v'_x = a y' \quad , \quad (4.2.12)$$

en donde a es la magnitud de la razón de corte. Las componentes de la velocidad en el sistema xyz resultan ser

$$\begin{aligned} v_x &= a \left[-(x-x_0) \sin \Omega t \cos \Omega t + (y-y_0) \cos^2 \Omega t \right] - \Omega (y-y_0) \\ v_y &= a \left[-(x-x_0) \sin^2 \Omega t + (y-y_0) \sin \Omega t \cos \Omega t \right] + \Omega (x-x_0) \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

Puesto que

$$\vec{a} = \nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T \quad , \quad (4.2.14)$$

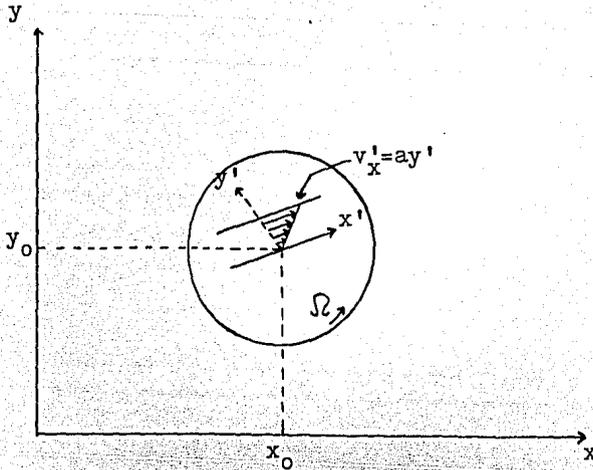


Figura 3. Flujo cortante estacionario en un sistema que gira con velocidad angular Ω . El flujo es estacionario para un observador en el sistema $x'y'z'$, pero parece ser dependiente del tiempo para un observador en el sistema xyz .

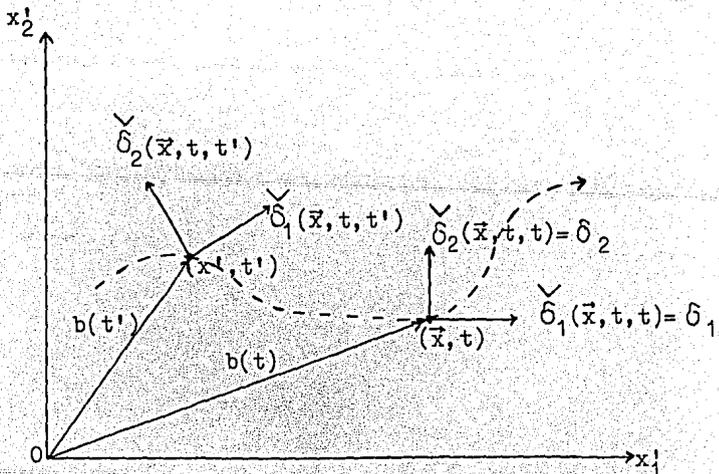


Figura 4. El sistema fijo con origen en 0 , muestra al sistema corrotacional, con vectores δ_1 , el cual se mueve con la partícula (\vec{x}, t) y gira con su velocidad angular local.

de las expresiones anteriores se sigue que

$$a_{ij}(t) = \begin{pmatrix} -\operatorname{sen}2\Omega t & \operatorname{cos}2\Omega t & 0 \\ \operatorname{cos}2\Omega t & \operatorname{sen}2\Omega t & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} a \quad (4.2.15)$$

Sustituyendo este último resultado en (4.2.10) se encuentra

$$= -a \int_0^{\infty} G(s) \begin{pmatrix} -\operatorname{sen}2\Omega(t-s) & \operatorname{cos}2\Omega(t-s) & 0 \\ \operatorname{cos}2\Omega(t-s) & \operatorname{sen}2\Omega(t-s) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} ds \quad (4.2.16)$$

Puesto que al tiempo $t=0$ ambos sistemas están alineados,

$$\tau_{yx} = -a \int_0^{\infty} G(s) \operatorname{cos}2\Omega s \, ds \quad (4.2.17)$$

Esto muestra claramente que la ecuación reológica de estado, esto es, el tensor de esfuerzos, depende de la velocidad angular $\vec{\Omega}$ y por lo tanto el modelo no es objetivo. Esto ilustra que la formulación de los modelos viscoelásticos lineales en términos de la Ec(4.2.10) es errónea.

Con el propósito de construir modelos objetivos se introduce el sistema de referencia corrotacional*, S' , el cual se traslada con una partícula del fluido y gira con su velocidad angular local, $\vec{\omega}$. Si S' se elige de tal forma que al tiempo t sus ejes son paralelos con los del sistema de laboratorio, S , entonces para tiempos anteriores t' , estará inclinado con respecto a S como puede verse en la fig.4.

* La literatura concerniente a este tema es muy amplia, pero una discusión clara puede encontrarse en la referencia (30).

En consecuencia los vectores ortonormales de S' , $\check{\delta}_i$, son funciones del tiempo t' y de la partícula de interés, la cual se denota por (\vec{x}, t) . Los vectores ortonormales de S los denotaremos por δ_i . La localización de este sistema está especificada por $b(t)$ y su orientación por la ecuación

$$\check{\delta}_i(\vec{x}, t, t') = \sum_j \Omega_{ij}(\vec{x}, t, t') \delta_j, \quad (4.2.18)$$

cuya transformación inversa es

$$\delta_i = \sum_j \Omega_{ji}(\vec{x}, t, t') \check{\delta}_j(\vec{x}, t, t'). \quad (4.2.19)$$

La matriz de rotación Ω_{ij} describe la inclinación instantánea de S' con respecto a S al tiempo t' y su rapidez de variación temporal debe estar determinada por la velocidad angular local, $\vec{\omega}$, del fluido. Fácilmente puede obtenerse una ecuación diferencial para Ω_{ij} derivando (4.2.18) con respecto al tiempo y utilizando la relación entre $\vec{\omega}$ y la vorticidad, $\vec{\omega}$,

$$\omega_i = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \epsilon_{ijk} \omega_{jk}. \quad (4.2.20)$$

Así resulta

$$\frac{\partial}{\partial t'} \Omega_{ij}(\vec{x}, t, t') = \frac{1}{2} \sum_n \Omega_n(\vec{x}, t, t') \omega_{nj}(\vec{x}, t, t') \quad (4.2.21)$$

con la condición inicial

$$\Omega_{ij}(\vec{x}, t, t) = \delta_{ij}, \quad (4.2.22)$$

la cual expresa que al tiempo t , S' está alineado con S .

Con el objeto de calcular derivadas temporales del tensor de deformaciones o de otras cantidades se introduce la derivada corrotacional o de Jaumann^(30, 31). Para un tensor arbitrario Λ_{ij} este operador se define por

$$\frac{\partial}{\partial t'} \Lambda_{ij}(x', t') \equiv \frac{D}{Dt'} \Lambda_{ij}(x', t') + \frac{1}{2} \sum_n \left[\omega_{in}(x', t') \Lambda_{nj}(x', t') - \Lambda_{in}(x', t') \omega_{nj}(x', t') \right]. \quad (4.2.23)$$

El primer término, $\frac{D}{Dt'} \Lambda_{ij}$, es la derivada sustancial y expresa la relación usual entre coordenadas de Euler y de Lagrange. El segundo término contiene explícitamente los efectos debidos a la vorticidad local del fluido. Aplicando estos resultados al modelo de Jeffreys, Ec(4.2.6), se obtiene el modelo corrotacional de Jeffreys,

$$\overset{\leftrightarrow}{\tau} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \overset{\leftrightarrow}{\tau} = -\eta_0 (\overset{\leftrightarrow}{a} + \lambda_2 \frac{\partial}{\partial t} \overset{\leftrightarrow}{a}) \quad , \quad (4.2.24)$$

o bien, integrando

$$\overset{\leftrightarrow}{\tau} = - \int_{-\infty}^t \frac{\eta_0}{\lambda_1} \left[\left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) e^{-(t-t')/\lambda_1} + 2\lambda_2 \delta(t-t') \right] \overset{\leftrightarrow}{\tau}' dt' \quad , \quad (4.2.25)$$

$$\overset{\leftrightarrow}{\tau}' = \Omega(t, t') \cdot \overset{\leftrightarrow}{a}(t') \cdot \Omega^T(t, t')$$

Nótese que en esta ecuación reológica, $\frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\tau}}{\partial t}$ y $\frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{a}}{\partial t}$ contienen términos no lineales, productos de esfuerzos y gradientes de velocidad, respectivamente, como puede verse de la definición (4.2.23). Oldroyd⁽³²⁾ generalizó este modelo agregando todos los productos posibles de $\overset{\leftrightarrow}{\tau}$ y $\overset{\leftrightarrow}{a}$ y los términos cuadráticos en $\overset{\leftrightarrow}{a}$, con las apropiadas constantes multi-

plicativas, esto es,

$$\begin{aligned} \dot{\vec{T}} + \lambda_1 \frac{\partial \vec{T}}{\partial t} + \frac{1}{2} \mu_0 (\text{Tr} \dot{\vec{T}}) \mathbf{a} - \frac{1}{2} \mu_1 (\dot{\vec{T}} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{a} \cdot \dot{\vec{T}}) + \frac{1}{2} \nu_1 (\dot{\vec{T}} : \mathbf{a}) \mathbf{a} &= \\ = -\eta_0 \left[\dot{\vec{a}} + \lambda_2 \frac{\partial \dot{\vec{a}}}{\partial t} - \mu_2 (\dot{\vec{a}} \cdot \dot{\vec{a}}) + \frac{1}{2} \nu_2 (\dot{\vec{a}} : \dot{\vec{a}}) \mathbf{a} \right] . \end{aligned} \quad (4.2.26)$$

Obsérvese que de esta manera el modelo es no lineal y contiene ocho constantes, las cuales no son totalmente arbitrarias ya que deben ser consistentes con resultados experimentales bien establecidos. Así por ejemplo, es un resultado bien conocido⁽³³⁾ que la viscosidad decrece al aumentar la razón de corte (shear thinning). En particular, para un flujo cortante estacionario con un movimiento oscilatorio con pequeñas amplitudes las partes real e imaginaria de la viscosidad están dadas, respectivamente, por

$$\eta' = \eta_0 \frac{1 + \lambda_1 \lambda_2 w^2}{1 + (\lambda_1 w)^2} , \quad \eta'' = \eta_0 \frac{(\lambda_1 - \lambda_2) w}{1 + (\lambda_1 w)^2} , \quad (4.2.27)$$

en donde w es la frecuencia. Puesto que además se sabe que η' decrece al aumentar w , de la segunda ecuación se sigue entonces la siguiente relación entre dos constantes del modelo,

$$0 < \lambda_2 < \lambda_1 \quad (4.2.28)$$

Estas constantes son características del fluido y λ_1 representa el tiempo de relajación y λ_2 un tiempo de retardación. Utilizando otros resultados experimentales Oldroyd estableció que las constantes del modelo deben satisfacer las siguientes restricciones

$$\frac{1}{9} \sigma_1 \leq \sigma_2 < \sigma_1 \quad (4.2.29)$$

en donde

$$\sigma_i = \lambda_1 \lambda_i + \mu_0 \left(\mu_1 - \frac{3}{2} \nu_i \right) - \mu_1 (\mu_1 - \nu_i), \quad i = 1, 2, \quad (4.2.30)$$

y

$$\left(\lambda_1 - \frac{3}{2} \mu_0 \right) (\lambda_1 \nu_2 - \lambda_2 \nu_1) \geq 0 \quad (4.2.31)$$

El modelo de Oldroyd definido por (4.2.26) es uno de los modelos no lineales más usados y uno de los pocos para el cual han podido resolverse diversos problemas hidrodinámicos. En la siguiente sección consideramos el problema de Stokes para un fluido viscoelástico que obedece la ecuación reológica de Oldroyd.

IV.3 Problema de Stokes para un Fluido Viscoelástico

Consideramos un flujo uniforme, U , estacionario e incompresible de un fluido viscoelástico descrito por el modelo de Oldroyd, Ec(4.2.26), alrededor de una esfera de radio σ fija con respecto al sistema de laboratorio. Nuestro objetivo es calcular la fuerza de arrastre sobre la esfera. Este problema fué resuelto por Leslie⁽¹⁵⁾ haciendo un desarrollo perturbativo alrededor del problema de Stokes para fluidos Newtonianos. En esta sección describiremos la secuencia de ideas de su método prescindiendo del detalle matemático.

Las ecuaciones hidrodinámicas son

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0 \quad , \quad (4.3.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \tau_{ij} = \rho U_j \frac{\partial}{\partial x_j} U_i \quad . \quad (4.3.2)$$

El tensor de esfuerzos T_{ij} se obtiene de la Ec(4.2.26) suponiendo que $\lambda_i = \mu_i$ para $i=1, 2$ reduciendo así el número de constantes de ocho a seis. Además, la Ec(4.2.30) se reduce a

$$\sigma_i = \lambda_i \mu_0 + \left(\lambda_1 - \frac{3}{2} \mu_0 \right) \nu_i \quad (4.3.3a)$$

De esta manera se encuentra que (4.2.26) se reescribe como

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{T} + \lambda_1 \left[\frac{\partial \overleftrightarrow{T}}{\partial t} - \frac{1}{2} (\overleftrightarrow{T} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{a} \cdot \overleftrightarrow{T}) \right] + \frac{1}{2} \mu_0 (\text{Tr } \overleftrightarrow{T}) \overleftrightarrow{\mathbf{a}} + \frac{1}{2} \nu_1 (\overleftrightarrow{T} : \overleftrightarrow{\mathbf{a}}) \overleftrightarrow{\delta} = \\ = -\eta_0 \left[\overleftrightarrow{\mathbf{a}} + \lambda_2 \left(\frac{\partial \overleftrightarrow{\mathbf{a}}}{\partial t} - \overleftrightarrow{\mathbf{a}} \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{a}} \right) + \frac{1}{2} \nu_2 (\overleftrightarrow{\mathbf{a}} : \overleftrightarrow{\mathbf{a}}) \right] \end{aligned} \quad (4.3.3)$$

en donde $\frac{\partial}{\partial t}$ es la derivada de Jaumann, Ec(4.2.23).

Ahora obtendremos la solución de las Ecs(4.3.1-3) para un flujo uniforme alrededor de la esfera y como veremos, la solución resultará ser una perturbación a la solución del problema de Stokes para un fluido Newtoniano. Para este fin, primero se reescriben las Ecs(4.3.1-4.3.3) en coordenadas esféricas y se introducen las variables adimensionales

$$\begin{aligned} R = \sigma r \quad , \quad U_i = U u_i \quad , \quad P = \eta_0 \frac{U}{\sigma} p \quad , \quad w_r = \frac{U}{\sigma} w_r \quad , \\ P_{ij} = \eta_0 \frac{U}{\sigma} P_{ij} \quad , \quad E_{ij} = \frac{U}{\sigma} e_{ij} \quad ; \quad i, j = r, \phi, \varphi \quad , \quad (4.3.4a) \end{aligned}$$

en donde $P_{ij} = p \delta_{ij} + T_{ij}$ es el tensor de presiones, R es la coordenada de posición medida con respecto al origen de la esfera. Además E_{ij} y w_{ij} son, respectivamente, las partes simétrica y antisimétrica del tensor de deformaciones, $\partial U_i / \partial r_j$. También es conveniente introducir

constantes adimensionales mediante

$$\lambda_2 = \epsilon \lambda_1, \quad \mu_0 = -\zeta_1, \quad \nu_1 = \xi \lambda_1, \quad \nu_2 = \eta \lambda_1. \quad (4.3.4b)$$

Consecuentemente la ecuación de continuidad resulta ser

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u_r) + \frac{1}{r \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (u_\theta \operatorname{sen} \theta) = 0 \quad (4.3.5)$$

y la ecuación de movimiento,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} p_{rr} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} p_{r\theta} + \frac{1}{r} (2p_{rr} - p_{\theta\theta} - p_{\phi\phi} + p_r \cot \theta) - \frac{\partial p}{\partial r} &= \\ = \operatorname{Re} \left(u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{u_\theta^2}{r} \right), & \\ \frac{\partial}{\partial r} p_{r\theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} p_{\theta\theta} + \frac{1}{r} \left((p_{\theta\theta} - p_{\phi\phi}) \cot \theta + 3 p_{r\theta} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} &= \\ = \operatorname{Re} \left(u_r \frac{\partial u_\theta}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r u_\theta}{r} \right). & \end{aligned} \quad (4.3.6)$$

Aquí $\operatorname{Re} = \frac{U \sigma \rho}{\eta_0}$ es el número de Reynolds, La expresión para la relación constitutiva (4.3.3) es muy complicada; su forma explícita puede verse en la referencia(15), Ecs (6)-(9). Sin embargo, para nuestros propósitos es suficiente señalar que tiene la siguiente estructura,

$$p_{ij} + \beta f_{ij} = 2 e_{ij}. \quad (4.3.7)$$

Aquí el parámetro adimensional β se define como $U \lambda_1 / \sigma$. Como U es la corriente de flujo en ausencia de la esfera y λ_1 el tiempo de relajación del sistema, el producto $U \lambda_1$ es entonces una longitud ca-

racterística del flujo uniforme de este modelo y por lo tanto es un parámetro característico del flujo en presencia de la esfera.

β puede entonces interpretarse como la razón del tiempo de relajación al tiempo característico σ/v . f_{ij} es una función complicada de p_{ij} , u_i , r , e_{ij} , w_{ij} , ξ , η , ζ . Las correspondientes condiciones a la frontera son

$$u_r = u_\theta = 0, \quad r = 1$$

$$u_r = -\cos\theta, \quad u_\theta = \sin\theta, \quad r = \infty. \quad (4.3.8)$$

Nótese que la ecuación de continuidad, Ec(4.3.5) implica que puede introducirse una función de corriente ψ mediante

$$u_r = -\frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta}, \quad u_\theta = \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial \psi}{\partial r}. \quad (4.3.9)$$

Esto es claramente posible puesto que el flujo tiene simetría axial. Todas las ecuaciones adimensionales anteriores describen completamente al fluido viscoelástico.

Para construir una solución de las ecuaciones anteriores, Ec(4.3.5-9), obsérvese que se de la ecuación reológica, Ec(4.3.9), se despeja p_{ij} y se sustituye en las ecuaciones hidrodinámicas, Ecs(4.3.8), en la ecuación resultante habrá términos proporcionales a β en el miembro izquierdo, mientras que todo el miembro derecho es proporcional a Re . Puesto que nos interesa resolver el problema análogo al de Stokes, nos restringiremos a números de Reynolds bajos en consecuencia todos los términos proporcionales a Re en las ecuaciones hidrodinámicas pueden despreciarse. Esto implica que $Re \ll \beta$ y una consecuencia inmediata de esta hipótesis es entonces que el

tamaño de la esfera está limitado por la relación

$$\sigma^2 \ll \frac{\lambda_1 \eta_0}{\rho} \quad (4.3.10)$$

Obsérvese que el suponer bajos números de Reynolds implica que las ecuaciones hidrodinámicas están dadas sólo en función del parámetro β . Esto sugiere construir una solución en serie de potencias de β para las variables ψ , u_i , p_{ij} , p , e_{ij} , w_{ij} con $i, j = r, \theta, \varphi$, es decir

$$A = A^{(0)} + \beta A^{(1)} + \beta^2 A^{(2)} + \dots \quad (4.3.11)$$

en donde A denota cualquiera de las variables adimensionales anteriores. Sustituyendo este desarrollo en las Ecs(4.3.5-7) obtenemos, a orden cero en β ,

$$p_{ij}^{(0)} = 2 e_{ij}^{(0)} \quad , \quad i, j = r, \theta, \varphi \quad (4.3.12)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u_r^{(0)}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta u_\theta^{(0)}) = 0 \quad (4.3.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} p_{rr}^{(0)} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} p_r^{(0)} + \frac{1}{r} (2p_{rr}^{(0)} - p_{\theta\theta}^{(0)} + \cot \theta p_{r\theta}^{(0)}) = \frac{\partial p^{(0)}}{\partial r} \quad ,$$

$$\frac{\partial}{\partial r} p_{r\theta}^{(0)} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} p_{\theta\theta}^{(0)} + \frac{1}{r} \left[p_{\theta\theta}^{(0)} - p_{\varphi\varphi}^{(0)} \right] \cot \theta + 3p_r^{(0)} = \frac{1}{r} \frac{\partial p^{(0)}}{\partial \theta} \quad (4.3.14)$$

con las condiciones a la frontera

$$u_r^{(0)} = u_\theta^{(0)} = 0 \quad \text{en} \quad r = 1$$

$$u_r^{(0)} = -\cos \theta \quad , \quad u_\theta^{(0)} = \sin \theta \quad \text{en} \quad r = \infty \quad (4.3.15)$$

Utilizando (4.3.9) y las ecuaciones anteriores a orden cero en obtenemos una ecuación para la función de corriente

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin\theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]^2 \psi^{(0)} = 0, \quad (4.3.16)$$

cuya solución para las condiciones a la frontera (4.3.15) es

$$\psi^{(0)} = \frac{1}{2} \left(r^2 - \frac{3}{2} r + \frac{1}{r} \right) \sin^2 \theta. \quad (4.3.17)$$

Esta función es la encontrada por Stokes para el caso de un fluido Newtoniano y en términos de ella pueden conocerse todas las cantidades relevantes a orden cero en β . Por lo tanto el problema no perturbado en el método de Leslie es el problema usual de Stokes cuya solución es conocida.

A continuación construiremos la solución a primer orden en β . Sustituyendo el desarrollo (4.3.11) en las Ecs(4.3.5-9) e igualando coeficientes a primer orden en β se obtiene

$$p_{ij}^{(1)} = 2 e_{ij}^{(1)} + \gamma(1-\gamma) K_{ij} + \frac{\gamma}{4} (\eta - \xi) K'_{ij}, \quad (4.3.18)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u_r^{(1)}) + \frac{1}{r \sin\theta} (u^{(1)} \sin\theta) = 0, \quad (4.3.19)$$

$$\frac{\partial p^{(1)}}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} p_{rr}^{(1)} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} p_{r\theta}^{(1)} + \frac{1}{r} (2p_{rr}^{(1)} - p_{\theta\theta}^{(1)} - p_{r\theta}^{(1)} \cot\theta),$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial p^{(1)}}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial r} p_{r\theta}^{(1)} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} p_{\theta\theta}^{(1)} + \frac{1}{r} \left[\cot\theta (p_{\theta\theta}^{(1)} - p_{\phi\phi}^{(1)}) + \gamma p_{r\theta}^{(1)} \right], \quad (4.3.20)$$

con la condición a la frontera

$$u_r^{(1)} = u_\theta^{(1)} = 0 \quad \text{en} \quad r = 1 \text{ y } r = \infty. \quad (4.3.21)$$

En estas expresiones K_{ij} y K_{ij}' son funciones complicadas de θ y r (ver ref.15, Ec(23)). De la misma manera, a primer orden en β , la función de corriente $\psi^{(1)}$ satisface la ecuación

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin\theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]^2 \psi^{(1)} = 27(1-\epsilon) \frac{\sin^2\theta \cos\theta}{r^5} \left(1 - \frac{2}{r^2} \right) \quad (4.3.22)$$

Para las condiciones a la frontera (4.3.23) su solución es

$$\psi^{(1)} = \frac{3}{8} (1-\epsilon) \sin^2\theta \cos\theta \left(1 - \frac{1}{r} \right)^3. \quad (4.3.23)$$

De esta expresión para la función de corriente es posible conocer todos los coeficientes en la expresión (4.3.11). A este orden en las líneas de corriente $\psi^{(1)} = \text{cte}$ se muestran en la fig.5. Sólo se muestra el primer cuadrante puesto que el problema tiene simetría axial.

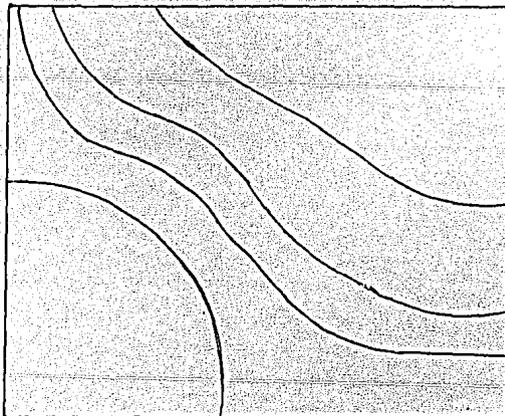


Fig.5 Líneas de corriente $\psi^{(1)} = \text{cte}$; i.e., flujo secundario debido a los términos no Newtonianos a primer orden.

Siguiendo un procedimiento similar podemos obtener las ecuaciones hidrodinámicas, la condición a la frontera y la ecuación para la función de corriente y su solución, $\psi^{(2)}$, a segundo orden en ϵ . Aunque $\psi^{(2)}$ puede determinarse completamente (ver Ec(32) ref.15) su estructura es de la forma

$$\begin{aligned} \psi^{(2)}(r, \theta) = & (1-\epsilon)^2 B_1(r, \theta) + \epsilon(1-\epsilon) B_2(r, \theta) + \\ & + (1-\epsilon) B_3(r, \theta) + \gamma B_4(r, \theta) \end{aligned} \quad (4.3.24)$$

Aquí ϵ es la constante adimensional definida en (4.3.4b) y $\gamma = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\lambda_1^2}$ con σ_1 definida por (4.3.3a). De la restricción (4.2.29) se sigue que γ siempre es negativa. Por otra parte, de las figs. 6 y 7 y para los valores $\epsilon=1/2$, $r=3/2$, $\theta = \pi/4$ se obtienen las siguientes relaciones,

$$\frac{\psi(0)}{\psi^{(1)}} = \frac{1}{0.029} \quad , \quad \frac{\psi(0)}{\psi^{(2)}} = \frac{1}{0.014 - 0.406 \gamma}$$

De estas proporciones se sigue entonces que el desarrollo (4.3.13) será convergente sólo si $\beta < 1$, o sea

$$\frac{U \lambda_1}{\sigma} < 1 \quad (4.3.25)$$

Esta condición impone un límite máximo para la magnitud de la velocidad U . Debe enfatizarse que las condiciones (4.3.10) y (4.3.25),

$$\frac{U \sigma \epsilon}{\eta_0} \ll \frac{U \lambda_1}{\sigma} < 1 \quad (4.3.26)$$

imponen limitaciones para la validez de una solución del tipo

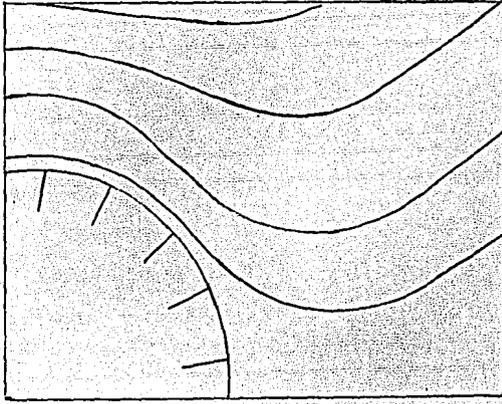


Figura 6. Líneas de corriente $\psi^{(2)} = \text{cte}$ para $\epsilon = 1/2$; i.e., flujo secundario asociado con el cuadrado del parámetro $U\lambda_1/a$,

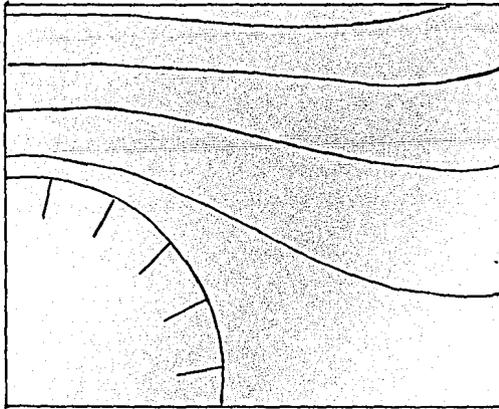


Figura 7. Líneas de corriente $\psi^{(2)} = \text{cte}$ para $\epsilon = 1/2$, $\beta = -1/2$.

(4.3.11). Hay límites superiores para el radio de la esfera, σ , y para la velocidad, U .

La función de corriente a los diferentes ordenes en β contienen toda la información hidrodinámica del sistema. En particular, permite calcular las diversas componentes del tensor de esfuerzos T_{ij} y por lo tanto la fuerza hidrodinámica sobre la esfera,

$$F_i = \int_S T_{ij} n_j ds \quad (4.3.27)$$

Más explícitamente

$$\frac{F}{2\pi\eta_0 U \sigma} = \int_0^\pi (P_{r\theta})_{r=1} \sin^2\theta d\theta + \int_0^\pi (P_{rr})_{r=1} \sin\theta \cos\theta d\theta \quad (4.3.28)$$

En particular, hasta segundo orden en β se sigue que

$$\frac{F}{2\pi\eta_0 U \sigma} = 3 - \left[0.016(1 - \lambda_1)(3 - \lambda_1) - 0.618 \right] \beta^2 + O(\beta^3)$$

o bien, en términos de las constantes de Oldroyd,

$$F = 6\pi\eta_0 U \sigma - \frac{2\pi\eta_0 U^3}{\sigma} \left[0.016 (\lambda_1 - \lambda_2)(3\lambda_1 - \lambda_2) - 0.618 (\sigma_2 - \sigma_1) \right] \quad (4.3.29)$$

Así pues, concluimos que a orden cero en β la fuerza de arrastre sobre la esfera no cambia con respecto a su valor para un fluido Newtoniano. La primera corrección ocurre a orden β^2 y es negativa puesto que $\lambda_1 > \lambda_2$. Además es proporcional al cubo de la velocidad de corriente pero desafortunadamente su magnitud no puede determinarse en forma precisa, pues no existen valores experimentales para $\gamma = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\lambda_1^2}$.

Por lo tanto, de (4.3.28), la fuerza de arrastre ejercida sobre una esfera sumergida en un fluido viscoelástico de Oldroyd es menor que la obtenida para un fluido Newtoniano de viscosidad η_0 y es no lineal en la velocidad de la esfera, U .

Debe destacarse otra característica muy importante de este resultado y es que la fuerza al tiempo t depende sólo de la velocidad al mismo tiempo, a pesar de que la ecuación constitutiva, Ec(4.3.3), es no local en el tiempo. Es decir, no hay efectos de memoria en la fuerza bajo las aproximaciones utilizadas: bajos números de Reynolds y valores pequeños del tiempo de relajación, o sea, términos hasta segundo orden en β . Este hecho sugiere la posibilidad de construir una ecuación Markoffiana para describir las fluctuaciones de la esfera siguiendo el mismo método que se utiliza para construir la ecuación de Langevin cerca de equilibrio. Este es el objeto de la siguiente sección.

IV.4 Ecuación de Fokker-Planck no lineal

Conociendo la fuerza de fricción sobre la esfera puede describirse entonces su movimiento. La ecuación de movimiento, Ec(4.1.5), puede escribirse como una ecuación de Langevin

$$m \frac{d}{dt} U_i(\vec{R}, t) = F_i(t) + \xi_i(t) \quad (4.4.1)$$

Aquí F_i es la fuerza de arrastre sobre la esfera, Ec(4.3.30), y $\xi_i(t)$ representa el efecto de las fuerzas fluctuantes producidas por el fluido en el que se encuentra sumergida. Supondremos que

$$\langle \xi_i(t) \rangle = 0 \quad , \quad (4.4.2)$$

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

en donde el promedio se toma con respecto a la función de distribución de probabilidad. También supondremos

$$\langle \xi_i(t') U_j(t) \rangle = 0 \quad (4.4.3)$$

puesto que es de esperarse que las variaciones temporales en la velocidad de la esfera sean mucho menores que las de la fuerza fluctuante. La función de autocorrelación $\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle$ se determina, en principio, de la misma manera que en equilibrio: a partir de la fuerza de fricción, F_i , y suponiendo válido el teorema de fluctuación-disipación (tfd).

La ecuación de Langevin, Ec(4.4.1), define un proceso estocástico no lineal y surge la pregunta de si puede construirse una ecuación de Fokker-Planck asociada. Este ha sido un tema controversial en la literatura, pues por una parte algunos sistemas como el láser⁽³⁴⁾ describirse satisfactoriamente en términos de una ecuación de Fokker-Planck no lineal, pero por otra, van Kampen⁽¹⁴⁾ ha mostrado que esta equivalencia conduce a inconsistencias. Nuestro objetivo no es discutir la validez de esta equivalencia; más aún, aceptando que la ecuación de Fokker-Planck asociada con la Ec(4.4.1) está dada por

$$\frac{\partial P}{\partial t} = L P \quad (4.4.4)$$

en donde L está dado por

$$L = \frac{\partial}{\partial q_\alpha} A_\alpha + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} D_{\alpha\beta}$$

con $\vec{q} = \begin{pmatrix} \vec{r} \\ \vec{v} \end{pmatrix}$. Aquí P es la probabilidad condicional de que la partícula

la tenga una velocidad U_1 al tiempo t dado por un valor inicial U_{01} al tiempo t_0 . A_α es el vector de arrastre el cual se calcula a partir de la fuerza de fricción F_1 dada por la Ec(4.3.28) y $D_{\alpha\beta}$ es el tensor de difusión, el cual en general no es conocido; de hecho esto constituye el problema principal para poder construir una ecuación de Fokker-Planck. El tfd relaciona la amplitud de la correlación de la fuerza fluctuante en la ecuación de Langevin con la fuerza de fricción, o equivalentemente, proporciona una conexión entre los coeficientes de arrastre, A_α , y el de difusión, $D_{\alpha\beta}$, en la ecuación de Fokker-Planck. Pero la forma explícita de este teorema depende del estado particular en consideración; así, sabemos que en equilibrio está dado por

$$D = \frac{kT}{M} \gamma$$

en donde γ es la fuerza de fricción de Stokes. En general, la forma de este teorema no es la misma para cualquier estado alejado de equilibrio; esto se ha ilustrado en el capítulo II al obtener la forma de este teorema para el caso de una partícula marcada en un flujo cortante, Ec(2.3.6) (véase también ref.18). Es claro que no hay ninguna razón por la que pueda esperarse que esa forma del tfd, válida a nivel cinético, sea aplicable en el límite de movimiento Browniano que ahora discutimos. Así pues, es necesario obtener la forma explícita del tfd para la clase particular de estados de no equilibrio en consideración y poder así construir la ecuación de Fokker-Planck. Pero si la construcción de la ecuación de Fokker-Planck fuera de equilibrio ya es problema en sí, también lo es el resolverla pues la Ec(4.4.4) define un proceso estocástico no lineal y su solución conduce al difícil problema de renormalización de fluctuacio-

nes⁽³⁵⁾. Se han podido estudiar algunos aspectos generales del problema y obtenerse información de las fluctuaciones para algunos casos particulares de la Ec(4.4.4). En el caso especial de equilibrio y suponiendo un coeficiente de difusión constante, esta ecuación se reduce a

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -U \frac{\partial P}{\partial x} + 6\pi\eta_0\sigma \frac{\partial PU}{\partial U} + \frac{1}{2} D \frac{\partial^2 P}{\partial U^2} + (3U^2P + U^3 \frac{\partial P}{\partial U}) \left[-\frac{2\pi\eta_0}{\sigma} (0.016(\lambda_1 - \lambda_2)(3\lambda_1 - \lambda_2) - 0.618(\sigma_2 - \sigma_1)) \right] \quad (4.4.5)$$

Esta es una ecuación no lineal y en principio puede estudiarse sistemáticamente utilizando el método de van Kampen mencionado en la Introducción. Pero en el caso general de no equilibrio, donde el coeficiente de difusión es una función arbitraria de las variables de estado, es muy difícil extraer información acerca de las fluctuaciones aún utilizando el mismo método de van Kampen. Esto ha sido estudiado últimamente y uno de los pocos casos para los que se puede dar explícitamente la forma del tfd es para estados estacionarios fuera de equilibrio descritos por la solución estacionaria P^0 de la Ec(4.4.4)⁽³⁶⁾. Para este caso se supone que el conjunto de variables $\{q\}$ es continuo y canónico de tal forma que el espacio fase asociado con $P(t)$ pueda construirse en términos de ellas. Sólo se consideran sistemas clásicos de tal forma que D_{ij} es positiva definida, simétrica e invertible. Para perturbaciones pequeñas alrededor de este estado estacionario se obtiene una función de respuesta del sistema, $\phi_{\alpha\beta}$,

$$\phi_{\alpha\beta}(t) = -\frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta} \left[\frac{d}{dt} \langle B(q,t) D_{\alpha\sigma} q_\sigma \rangle + \langle B(q,t) (D_{\alpha\sigma} A_\sigma + K_{\alpha\beta} q_\sigma) \rangle \right] \quad (4.4.6)$$

relativa a la propiedad B y la variable α . En esta ecuación $\gamma_{\alpha\beta}$ es una matriz constante definida, $K_{\alpha\beta}$ es un tensor simétrico definido por

$$K_{\alpha\beta} \equiv -D_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial q_\mu} \frac{\partial}{\partial q_\nu} \bar{D}_{\alpha\beta} + (2J_\mu P^{-1} - A_\mu) \frac{\partial}{\partial q_\mu} \bar{D}_{\alpha\beta} \quad (4.4.7)$$

siendo $\bar{D}_{\alpha\beta}$ el inverso de $D_{\alpha\beta}$ y J_α la corriente asociada con el estado estacionario de (4.4.2), esta última está definida como,

$$J_\alpha = (A_\alpha - \frac{\partial}{\partial q_\beta} D_{\alpha\beta}) P^0 - D_{\alpha\beta} \frac{\partial P^0}{\partial q_\beta} .$$

En la Ec(4.4.6) aparece explícitamente la dependencia de D_{ij} en $\{q\}$. Esta ecuación expresa el tfd como una relación entre la función de respuesta, $\phi_{\alpha\beta}$, y la rapidez de variación temporal de ciertas funciones de correlación, para un sistema Markoffiano en un estado fuera de equilibrio que satisface la ecuación de Fokker-Planck no lineal, Ec(4.4.2).

De (4.4.4) puede observarse la necesidad de conocer la función de respuesta para obtener la matriz de difusión. De las expresiones anteriores es obvio que en general para estados fuera de equilibrio no existe una relación simple entre la función de respuesta y la rapidez de cambio temporal de las funciones de correlación, además tampoco es fácil obtener la solución estacionaria de la ecuación de Fokker-Planck y por lo tanto es muy difícil obtener información acerca de las fluctuaciones. Este es un problema muy complicado, abierto de investigación y está fuera del alcance de este trabajo, aquí nuestra intención ha sido, únicamente, plantear el problema y señalar las dificultades que surgen al intentar describir el comportamiento de las fluctuaciones muy lejos de equilibrio.

APENDICE ACálculo de Tensor de Presiones y la Presión

El objetivo de este apéndice es deducir la Ec(2.3.9). En términos de la velocidad relativa, \vec{g} , y la velocidad del centro de masa, \vec{G} , el miembro derecho de la Ec(2.3.8) puede reescribirse como

$$\int d\vec{v} v_i v_j J [f', f'] = -\frac{\nu_1}{n} \int d\vec{v} d\vec{v}_1 f'(\vec{v}_1, t) f'(\vec{x})(v_i v_j - v_{1i} v_{1j}) - \\ -\frac{\nu_2}{n} \int d\vec{v} d\vec{v}_1 f'(\vec{v}_1, t) f'(\vec{x}) [v_i v_j + v_{1i} v_{1j} - \\ - (v_i v_{1j} + v_j v_{1i}) - \frac{1}{3} \delta_{ij} (v^2 + v_1^2 - 2\vec{v} \cdot \vec{v}_1)], \quad (\text{A.1})$$

en donde hemos utilizado la definición (2.2.1) y los resultados (2.2.15). ν_2 está dado por (2.2.27). Utilizando la definición microscópica del tensor de presiones, Ec(2.2.20), la Ec(A.1) se reescribe como

$$m \int d\vec{v} v_i v_j J [f', f'] = -\nu_3 (P_{ij}^* - \delta_{ij} p) \quad , \quad (\text{A.2})$$

con $\nu_3 = 2\nu_2$. Sustituyendo este resultado en (2.3.8) obtenemos

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \nu_3 \right) P_{ij} + a_{ik} P_{kj} + a_{jk} P_{ik} = \nu_3 \delta_{ij} p \quad , \quad (\text{A.3})$$

aquí p es la presión que satisface la Ec(2.3.7),

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{2}{3} a_{ij} P_{ij} \quad . \quad (\text{A.4})$$

Claramente estas ecuaciones están acopladas pues $P_{kk} = 3p$. Para resol

ver este sistema de ecuaciones hacemos la sustitución

$$P_{ik}(t) = \Lambda_{ik}(t) \Lambda_{jl}(t) \bar{P}_{kl}(t) . \quad (\text{A.5})$$

Entonces P_{ij} satisface la ecuación

$$\left(-\frac{1}{t} + \nu_3\right) \bar{P}_{ij} = \nu_3 \Lambda_{ik}(-t) \Lambda_{jk}(-t) p(t) . \quad (\text{A.6})$$

Suponiendo la condición inicial $P_{ij}(0) = p(0) \delta_{ij}$, la solución formal de la ecuación anterior es

$$P_{ij}(t) = K_{ij}(t)p(0) + \int_0^t d\tau K_{ij}(t-\tau) \nu_3 p(\tau) \quad (\text{A.7})$$

con

$$K_{ij}(t) \equiv \exp(-\nu_3 t) \Lambda_{ik}(t) \Lambda_{jk}(t) \quad (\text{A.8})$$

Si ahora tomamos la transformada de Laplace de (A.4) y (A.7) obtenemos el siguiente sistema lineal de ecuaciones algebraicas,

$$z\tilde{p}(z) - p(0) = -\frac{2}{3} a_{ij} \tilde{p}_{ij}(z) \quad (\text{A.9})$$

$$\tilde{p}_{ij}(z) = \tilde{K}_{ij}(z) [p(0) + \nu_2 \tilde{p}(z)] \quad (\text{A.10})$$

Resolviendo este sistema obtenemos

$$\tilde{p}(z) = p(0) \frac{(z + \nu_3)^2 + 2a^2/3}{D(z)} , \quad (\text{A.11})$$

$$\tilde{P}_{ij}(z) = \frac{p(0)}{D(z)} \left[(z+\nu_3)^2 \delta_{ij} - (z+\nu_3)(a_{ij}+a_{ji}) + 2a_{ik}a_{jk} \right], \quad (\text{A.12})$$

en donde $D(z)$ es la forma cúbica

$$D(z) \equiv z(z+\nu_3)^2 - \frac{2}{3} a^2 \nu_3, \quad (\text{A.13})$$

Esta forma puede factorizarse como

$$D(z) = (z-z_1)(z-z_2)(z-z_3), \quad (\text{A.14})$$

en donde las raíces z_1 , z_2 y z_3 están dadas por

$$\begin{aligned} z_1 &= \nu_3 \lambda(a/\nu_3), \\ z_2 &= -\nu_3 \left\{ \left[\frac{1}{2} \lambda(a/\nu_3) + 1 \right] + i \frac{2}{\sqrt{3}} \operatorname{senh} \frac{1}{3} \alpha(a/\nu_3) \right\}, \\ z_2 &= z_2^+ \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Aquí $+$ indica conjugación compleja y

$$\begin{aligned} \lambda(x) &= \frac{4}{3} \operatorname{senh}^2 \left[\frac{1}{6} \alpha(x) \right] \\ \alpha(x) &= \cosh^{-1} \left[1+9x^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

De las expresiones de las raíces anteriores puede verse que z_2 y z_3 tienen parte real negativa para todos los valores de la razón de corte a y por lo tanto implican decaimiento exponencial. La parte real de z_1 siempre es positiva e implica crecimiento exponencial de \tilde{p} y

\tilde{P}_{ij} . Así pues, en el límite de tiempos largos $\nu_3 t \gg 1$, la singularidad dominante está representada por z_1 y en consecuencia

$$p(t)/p(0) \longrightarrow A e^{z_1 t} \quad (\text{A.17})$$

$$P_{ij}(t)/p(0) \longrightarrow B_{ij} e^{z_1 t} \quad (\text{A.18})$$

con

$$A = \frac{(z_1 + \nu_3)^2 + 2a^2/3}{(z_1 - z_2)(z_1 - z_3)}$$

$$B_{ij} = \frac{1}{(z_1 - z_2)(z_1 - z_3)} \left[(z_1 + \nu_3)^2 \delta_{ij} - (z_1 + \nu_3)(a_{ij} + a_{ji}) + 2 a_{ik} a_{jk} \right], \quad (\text{A.19})$$

que es precisamente el resultado (2.3.9).

APENDICE B

Cálculo de la Función de Correlación $R_{ij}(0, T)$

En este apéndice verificamos la Ec(3.2.10). Resolviendo la ecuación de Langevin y utilizando las propiedades (3.1.3) se obtiene

$$R_{ij}(0, T) = e^{-2\nu_1 T} \Lambda_{ik}(T) \Lambda_{jl}(T) \langle v_k'(0) v_l'(0) \rangle + e^{-2\nu_1 T} \int_0^T ds \int_0^T ds' e^{\nu_1(s+s')} \Lambda_{ik}(T-s) \Lambda_{jl}(T-s') D_{kl}(s) \delta(s-s'). \quad (B.1)$$

Usando (2.1.20) y el teorema de fluctuación-disipación en equilibrio, el primer término se reescribe como

$$\frac{kT(t)}{m} \nu_1 e^{-2\nu_1 T} \left[\delta_{ik} \delta_{jl} - T(\delta_{ik} a_{j1} + \delta_{jl} a_{ik}) + T^2 a_{ik} a_{jl} \right] \delta_{kl} \quad (B.2)$$

Ahora transformaremos el segundo término de (B.1). Primero nótese que sustituyendo en (2.3.3) las expresiones para p , P_{ij} válidas para tiempos largos, Ecs(2.3.9), obtenemos

$$D_{ij}(t) = \frac{p(t)}{\rho} \left(D_1 \delta_{ij} + D_2 (a_{ij} + a_{ji}) + D_3 a_{ik} a_{jk} \right) \equiv \frac{p(t)}{\rho} \Delta_{ij} \quad (B.3)$$

con

$$D_1 = 2 \frac{1 \cdot 3 + z_1 \cdot 2}{z_1 + 3} \quad ,$$

$$D_2 = -\frac{3}{a} z_1 (\nu_1 - \nu_2) \quad ,$$

$$D_3 = \frac{6}{a^2} z_1 \frac{\nu_1 - \nu_2}{z_1 + \nu_3} \quad ,$$

y en donde z_1 está dada por (A.15). Entonces el segundo término de (B.1) se reescribe como

$$\frac{A_D(0)}{\rho} e^{-2\nu_1 T} \Lambda_{im}(T) \Lambda_{jn}(T) \Delta_{kl} \left\{ \delta_{mk} \delta_{nl} I_1 + \right. \\ \left. + (\delta_{nl} a_{mk} + \delta_{mk} a_{nl}) I_2 + a_{mk} a_{nl} I_3 \right\} \quad , \quad (B.5)$$

en donde hemos definido

$$A = (z_1 + \nu_3)^2 + \frac{2}{3} a^2 / (z_1 - z_2)(z_1 - z_3) \quad , \\ I_1 \equiv \int_0^T ds e^{\alpha s} \quad , \\ I_2 \equiv \int_0^T ds s e^{\alpha s} \quad , \\ I_3 \equiv \int_0^T ds s^2 e^{\alpha s} = -\frac{2}{\alpha^3} + \frac{1}{\alpha^3} e^{\alpha T} (2 - 2\alpha T + \alpha^2 T^2) \quad . \quad (B.6)$$

Si t_0 se escoge de modo que $\nu_1 t_0 \gg 1$, entonces $e^{-2\nu_1 t_0} \ll 1$ y (B.2) se anula. Por lo tanto, $R_{ij}(0, T)$ está dado por el límite de (B.4), es decir,

$$R_{ij}(0, T) = \frac{P(T)}{\rho} \left[R_1 \delta_{ij} + R_2 (a_{ij} + a_{ji}) + R_3 a_{ik} a_{jk} \right] \quad , \quad (B.7)$$

en donde los coeficientes están definidos por

$$R_1 = 2 \frac{\nu_1 \nu_3 + z_1 \nu_2}{(z_1 + 2\nu_1)(z_1 + \nu_3)} \quad , \\ R_2 = -2 \left[\frac{\nu_3(\nu_1 - \nu_2)}{(z_1 + 2\nu_1)(z_1 + \nu_3)} + \frac{\nu_1 \nu_3 + z_1 \nu_2}{(z_1 + 2\nu_1)^2 (z_1 + \nu_3)} \right] \quad , \\ R_3 = \left[4 \frac{\nu_3(\nu_1 - \nu_2)}{(z_1 + 2\nu_1)(z_1 + \nu_3)} - \frac{\nu_3(\nu_1 - \nu_2)}{(z_1 + 2\nu_1)^2 (\nu_3 + z_1)} + \frac{\nu_1 \nu_3 + z_1 \nu_2}{(z_1 + 2\nu_1)^2 (z_1 + \nu_3)} \right] \quad . \quad (B.8)$$

APENDICE CVerificación de las Ecs(3.3.8)

Primero deduciremos la Ec(3.3.8b). Considérese una ecuación de la forma

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \right) h = Lh \quad , \quad (C.1)$$

en donde L es un operador lineal. Puede reescribirse como

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} - L_0 \right) h = \delta L h \quad . \quad (C.2)$$

Si ahora desarrollamos h en los gradientes de densidad, temperatura y velocidad,

$$h = h_0 + h_1 + h_2 + \dots \quad , \quad (C.3)$$

con

$$h_0 = P(\vec{r}, t) \phi_0(\vec{v}, \vec{u}(\vec{r}, t)) \quad , \quad (C.4)$$

y

$$\phi_0(\vec{v}-\vec{u}) = \left(\frac{\beta_m}{2} \right) e^{-\frac{m}{2} \beta (\vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t))^2} \quad . \quad (C.5)$$

A primer orden en estos gradientes obtenemos entonces

$$L_0 h_1 = \phi_0 \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \right) P + P \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \right) \phi_0 - \delta L h_0 \right\} \quad . \quad (C.6)$$

Utilizando la forma explícita de ϕ_0 obtenemos que

$$L_0 h_1 = \phi_0 \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \right) P(\vec{r}, t) - P(\vec{r}, t) \left[\left(\frac{m}{2} (\vec{v} - \vec{u})^2 - \frac{3}{2} \beta^{-1} \right) \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \right) \beta \right] + \right. \\ \left. + P(\vec{r}, t) m \beta (\vec{v} - \vec{u}) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{u} \right\} - L h_0 \quad (c.7)$$

Las derivadas temporales de esta ecuación se eliminan utilizando ecuaciones hidrodinámicas válidas a primer orden en los gradientes

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) &= -\vec{u} \cdot \vec{\nabla} P - P \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \\ \frac{\partial}{\partial t} \beta(\vec{r}, t) &= -\vec{u} \cdot \vec{\nabla} \beta + \frac{2}{3} \beta \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \\ \frac{\partial}{\partial t} \vec{u}(\vec{r}, t) &= -(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} - \frac{1}{\rho} \vec{\nabla} p \end{aligned} \quad (c.8)$$

Utilizando la ecuación de estado de un gas ideal obtenemos

$$\vec{\nabla} p = \beta^{-1} \vec{\nabla} n - n \beta^{-2} \vec{\nabla} \beta \quad (c.9)$$

a orden más bajo en la densidad. Si definimos las funciones

$$\begin{aligned} \psi_{1i} &= (v_i - u_i) \phi_0 \\ \psi_{3i} &= \left[\frac{m}{2} (\vec{v} - \vec{u})^2 - \frac{5}{2} kT (v_i - u_i) \right] \phi_0 \\ \psi_{4ij} &= m \left[(v_i - u_i)(v_j - u_j) - \frac{1}{3} (\vec{v} - \vec{u})^2 \delta_{ij} \right] \phi_0 \end{aligned} \quad (c.10)$$

de las Ecs(C.8) y (C.10) obtenemos

$$L_0 h_1 = n \psi_{1i} \frac{\partial}{\partial r_i} \left(\frac{P}{n} \right) - P \psi_{3i} \frac{\partial \beta}{\partial r_i} + \beta P \psi_{4ij} \frac{\partial u_i}{\partial r_j} - \delta L h_0 \quad (C.11)$$

Nótese que este resultado es independiente de la forma explícita del operador L y si ahora lo identificamos con el operador de Fokker-Planck,

$$L = L_0 + \delta L \quad (C.12)$$

con

$$L_0 \equiv \frac{\partial}{\partial v_i} \left[\nu_1 (v_i - u_i) + \nu_1 \frac{kT}{m} \delta_{ij} \frac{\partial}{\partial v_j} \right] \quad (C.13)$$

$$\delta L \equiv - \frac{2}{\rho} (\nu_2 - \nu_1) \eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \vec{u} \right) \frac{\partial^2}{\partial v_i \partial v_j} \quad (C.14)$$

Utilizando la forma explícita de ϕ_0 y después de ciertas manipulaciones algebraicas encontramos que

$$\delta L h_0 = 2 \frac{P}{\rho_0} (\nu_1 - \nu_2) \eta^m \beta^2 \psi_{4ij} \frac{\partial u_i}{\partial r_j} \quad (C.15)$$

y en consecuencia la Ec.(C.11) se reduce a

$$L_0 h_1 = \psi_{1i} \left(\frac{\partial P}{\partial r_i} - \frac{P}{n} \frac{\partial n}{\partial r_i} \right) - P \psi_{3i} \frac{\partial \beta}{\partial r_i} + \beta P \psi_{4ij} \left(1 - \frac{2m\beta}{\rho} \eta (\nu_1 - \nu_2) \right) \frac{\partial u_i}{\partial r_j} \quad (C.16)$$

Puede comprobarse directamente que las funciones ψ_i son eigenfunciones del operador L_0 . Si ahora expresamos h_1 en términos de estas eigenfunciones,

$$h_1 = c_{1i} \psi_{1i} + c_{3i} \psi_{3i} + 2 c_{4ij} \psi_{4ij} \quad (C.17)$$

entonces

$$L_0 h_1 = -\nu(C_{1i} \psi_{1i} + 3C_{3i} \psi_{3i} + 2C_{4ij} \psi_{4ij}) \quad (c.18)$$

Entonces igualando con (C.16) obtenemos los coeficientes C, y por lo tanto

$$h_1 = -\frac{1}{\nu_1} \left\{ \frac{\beta}{2} \psi_{4ij} (1 - \frac{2m\beta}{\rho} (\nu_1 - \nu_2)) \frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \psi_{1i} \frac{\partial \ln C}{\partial r_i} + \frac{\beta}{3} \psi_{3i} \frac{\partial \ln \pi}{\partial r_i} \right\} P(\vec{r}, t) \phi_0 \quad (c.19)$$

Si ahora suponemos que el único gradiente diferente de cero es la razón de corte, $a_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial r_j}$ y definiendo

$$\frac{1}{\nu_3} \equiv \frac{m\beta}{\rho} \eta \quad ,$$

obtenemos

$$h_1 = -F_L \left(\frac{1}{\nu_1} - \frac{1}{\nu_3} \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_1} \right) a_{ij} \frac{m\beta}{2} (\nu_i \nu_j - \frac{1}{3} \nu^2 \delta_{ij}) \quad (c.20)$$

con

$$F_L = P(\vec{r}, t) \phi_0 \quad (c.21)$$

Puesto que ν_1 y ν_2 están dadas por las Ecs(2.2.27), evaluando numéricamente estas expresiones obtenemos

$$\frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_1} = 0.22 \quad .$$

Si además definimos

$$v_i^* \equiv (m\beta)^{\frac{1}{2}} v_i \quad , \quad \gamma_{ij}(v) \equiv \frac{1}{2} (v_i^* v_j^* - \frac{1}{3} v^{*2} \delta_{ij}) \quad .$$

obtenemos

$$h_1 = -F_L \cdot \left(\frac{a_{ij}}{V_1} - 0.44 \frac{a_{ij}}{V_3} \right) \gamma_{ij}(v) \quad (C.22)$$

Puesto que $F = F_L + h_1$, finalmente obtenemos (3.3.8b).

La deducción de (3.3.8a) se obtiene escribiendo que

$$f = f_L (1 + \varphi) \quad (C.23)$$

en donde f_L es la Maxwelliana local

$$f_L = n \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m}{2T} (\vec{v} - \vec{u})^2 \right) \quad (C.24)$$

con $k_B = 1$. Ahora suponemos que para un estado de no equilibrio, puede desarrollarse en términos de las derivadas de n , T y \vec{u} ,

$$\varphi = \varphi^{(1)} + \varphi^{(2)} + \varphi^{(3)} + \dots \quad (C.25)$$

Este es el desarrollo de Chapman-Enskog⁽³⁶⁾. Si ahora desarrollamos el método en todo detalle y tomamos el caso en que el gradiente de velocidad es el único diferente de cero obtenemos

$$\varphi^{(1)} = - \frac{1}{nT} \tau_{ij} a_{ij} \quad (C.26)$$

con

$$\tau_{ij} = \frac{n}{T} \psi_{4ij}$$

o sustituyendo ψ_{4ij} ,

$$\varphi^{(1)} = - \frac{a_{ij}}{3} \gamma_{ij}(v) \quad (c.27)$$

Así pues,

$$f = f_L (1 + \varphi^{(1)}) \quad (c.28)$$

y sustituyendo $\varphi^{(1)}$ obtenemos (3.3.8a).

BIBLIOGRAFIA

1. D.N. Zubarev. Non Equilibrium Statistical Thermodynamics New York, 1974. Capítulo IV.
2. L.D. Landau y E.M. Lifshitz. Fluid Mechanics (Pergamon Press, 1959).
3. N.N. Gogoliubov in Studies in Statistical Mechanics, Vol. I, eds. J. de Boer y G.E. Uhlenbeck (North-Holland Pub., Co., Amsterdam, 1962).
4. E.G.D. Cohen, *Physica* 28, 1025, 1045 (1962)
E.G.D. Cohen, J.R. Dorfman, *Math. Phys.* 8, 282 (1967)
5. L.D. Landau y E.M. Lifshitz. Statistical Physics (Addison-Wesley Publishing Co., 1970)
6. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* 12, 570 (1957)
7. L. Onsager, *Phys. Rev.* 37, 405 (1931); 38, 2265 (1931)
L. Onsager, S. Machlup, *Phys. Rev.* 91, 1505 (1953)
8. R. Kubo, K. Tomita, *J. Phys. Soc. Japan* 9, 888 (1954)
9. R.D. Mountain, *Rev. Mod. Phys.* 38, 205 (1966)
10. V. Ghahem-Maghami, A.D. May, *Phys. Rev.* A22, 698 (1980)
11. R. Graham in Fluctuations, Instabilities and Phase Transitions, ed. T. Riste (Plenum Press, New York, 1975)
12. L.E. Reichl, A Modern Course in Statistical Physics (University of Texas Press, Austin, 1980) Capítulos 6, 10, 14.
13. N.G. van Kampen. *Adv. Chem. Phys.* 24, 245 (1976)
14. N.G. van Kampen. Stochastic Processes in Physics and Chemistry (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1981) Capítulos 8 y 9,
15. F.N. Leslie. *Quart. Journ. Mech. and Applied Math.* 14, 36 (1961)
16. R.F. Rodríguez, E. Salinas-Rodríguez y J. Dufty. *J. Stat. Phys.* (1983)
17. M.H. Ernst, E.G. Cohen. *J. Stat. Phys.* 25, 153 (1981)
18. M.C. Marchetti, J.W. Dufty. *J. Stat. Phys.* (1983)

19. T. Yamada, K.Kawasaki. *Prog.Theor.Phys.* 38, 1031(1967)
20. H.Goldstein. Classical Mechanics (Addison-Wesley Pub.Co., Massachusetts,1981) Capitulo III.
21. H.A.Kramers. *Physica* 7, 284(1940)
E.Moyal. *J.Roy.Stat.Soc.(B)* 11,150(1949)
22. M.C.Wang, G.E.Uhlenbeck. *Rev.Mod.Phys.* 17, 323(1945)
23. G.Stell en Transport Phenomena in Fluids, H.M.Hanley, ed.(M. Dekker Co., New York, 1969) Capitulo 5.
24. R.L.Stratonovich, Topics in the theory of Random Noise. Vol.I (Gordon and Breach, New York, 1963).
25. J.W.Dufty, M.J.Lindenfeld. *J.Stat.Phys.* 20,259(1979)
26. J.Fernández de la Mora y J.Mercer, *Phys.Rev.* A26,2178(1982)
27. J.J.Hermans, *J.Coll.Inter.Sc.* 71, 427(1979)
28. R.Zwanzig, *J.Res.Natl.Bur.Standards* 68B, 143(1964)
R.F.Fox, G.E.Uhlenbeck, *Phys.Fluids* 13,1893(1970)
29. J.J.Hermans, *Physica* 109A, 293(1981)
30. B.Bird, R.Armstrong, O.Hassager. Dynamics of Polymeric Fluids, Vol.I. (John Wiley & Sons, New York, 1977). Capítulos 6, 7 y 8.
31. J.D.Goddard, C.Miller. *Rheologica Acta* B5,13(1966)
32. J.Oldroyd. *Proc.Roy.Soc* A245, 278(1958)
33. Ref. 30 Capitulo 2.
34. H.Haken. *Z.Phys.* 263, 267(1973)
35. H.Grabert, W.Weidlich. *Phys.Rev.* A (1982)
36. R.F.Rodríguez y L. de la Peña. *Physica* (1983)
37. S.Chapman, T.G.Enskog. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. (Cambridge University Press, Cambridge,1952).
K.Muang. Statistical Mechanics (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1963) Capitulo 6.