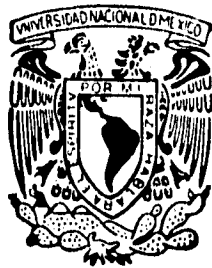


00362

3
Lij



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

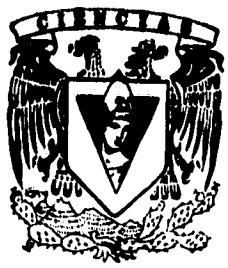
**FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**DINAMICA FLUCTUANTE DE MATERIALES
IONICOS VISCOELASTICOS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(FISICA)**

**P R E S E N T A ;
FIS. ALEJANDRO ESTRADA FLORES**



DIRECTOR DE TESIS: DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

La Naturaleza ha sido
tan generosa con nosotros,
que nos ha dado como guía
la simetría e identidad
para lograr su generalidad.

A MIS PADRES

MIGUEL ESTRADA EMBRIZ
FELISA FLORES DE ESTRADA

POR HABER TRAZADO EN MI UN CAMINO DE CONFIANZA, OPORTUNIDADES
Y PROVECHO.

GRACIAS

A MIS HERMANOS

CARLOS MIGUEL

JAVIER

RENE GERARDO

POR SUS CONSEJOS, SU CARÍO Y TODOS ESOS GRATOS MOMENTOS.

GRACIAS

A MIS TIOS

**ENRIQUE PEREZ ACOSTA
ANTONIETA ESTRADA DE PEREZ**

POR SU CARÑO E INVALUABLE APOYO Y CONFIANZA.

GRACIAS

A MIS PRIMOS

LUIS MOISES

TERESA DE JESUS

ENRIQUE

MOISES

JULIO

POR SU AMISTAD Y LA OPORTUNIDAD DE VIVIR GRATOS MOMENTOS.

GRACIAS

A MIS SINODALES

**DR. GERARDO CARMONA RUIZ
DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA
DR. LUIS ANTONIO DAVALOS OROZCO
DR. ROLANDO CRISOSTOMO CASTILLO CABALLERO
DR. ENRIQUE GEFFROY AGUILAR
M. EN C. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
DR. MARCELO DEL CASTILLO MUSSOT**

**AGRADEZCO LAS OBSERVACIONES Y COMENTARIOS REALIZADOS PARA MEJORAR
ESTE TRABAJO.**

**QUIERO EXPRESAR MI PROFUNDO AGRADECIMIENTO AL
DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA
POR SU CONFIANZA Y APOYO A LO LARGO DE LA TESIS.**

**UN ESPECIAL AGRADECIMIENTO AL
DR. DAVID JOU
POR SUS EMOTIVOS COMENTARIOS Y SUGERENCIAS.**

A MI BUEN AMIGO
OSCAR MENDOZA GONZALEZ
POR SU AMISTAD Y GRAN AYUDA EN LA PARTE COMPUTACIONAL.

MI SINCERO AGRADECIMIENTO A
CLAUDIA GUTIERREZ WING
POR SU INVALUABLE AMISTAD.

AL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, EN DONDE
REALICE ESTE TRABAJO.

A TODOS MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS DEL INSTITUTO DE
INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

A PUSCAT Y DGAPA, POR LA BECA OTORGADA PARA LA REALIZACION DE
ESTA TESIS.

Y EN GENERAL, A TODOS AQUELLOS QUE HICIERON POSIBLE EL BUEN
TERMINO DE MIS ESTUDIOS.

MUCHAS GRACIAS.

DINAMICA FLUCTUANTE DE MATERIALES

IONICOS VISCOELASTICOS

Fis. Alejandro Estrada Flores.

Instituto de Investigaciones

en Materiales, UMAN.

CONTENIDO

INTRODUCCION GENERAL	1
INTRODUCCION AL PRESENTE TRABAJO	6

LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE LINEAL PARA UN FLUJO DE CARGA ELECTRICA EN UN MEDIO VISCOELASTICO

1.1 INTRODUCCION:	
HIPOTESIS DE LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE LINEAL	9
1.2 LA ECUACION CONSTITUTIVA:	
EL TENSOR SIMETRICO DE ESFUERZOS	10
1.3 LAS ECUACIONES DE CONTINUIDAD:	
LA CONSERVACION DE LA MASA, EL MOMENTO Y LA CARGA ELECTRICA	12
1.4 LAS FLUCTUACIONES ALREDEDOR DEL ESTADO DE EQUILIBRIO:	
LA VERSION LINEALIZADA DE LAS ECUACIONES DE CONSERVACION	13
1.5 EL ESPACIO DE FOURIER-LAPLACE:	
LAS ECUACIONES DE CONSERVACION EN EL ESPACIO TRANSFORMADO	18
1.6 FLUJO UNIDIRECCIONAL DE CARGA ELECTRICA:	
LA SIMPLIFICACION DEL PROBLEMA GENERAL	23

LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA PARA UN FLUJO
DE CARGA ELECTRICA EN UN MEDIO VISCOELASTICO

2.1 INTRODUCCION:	
HIPOTESIS DE LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA	27
2.2 EL ESPACIO DE LAS VARIABLES DE ESTADO:	
LAS VARIABLES CONSERVADAS Y NO CONSERVADAS	29
2.3 LAS ECUACIONES DE EVOLUCION:	
EL FORMALISMO DE LA	
TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA	31
2.4 LAS ECUACIONES DE CONTINUIDAD:	
LA CONSERVACION DE LA MASA, EL MOMENTO	
LA ENERGIA Y LA CARGA ELECTRICA	35
2.5 LAS FLUCTUACIONES ALREDEDOR DEL ESTADO DE EQUILIBRIO:	
LA VERSION LINEALIZADA DE LAS	
ECUACIONES DE EVOLUCION	41
2.6 EL ESPACIO DE FOURIER-LAPLACE:	
LAS ECUACIONES DE EVOLUCION EN EL	
ESPACIO TRANSFORMADO	45
2.7 FLUJO UNIDIRECCIONAL DE CARGA ELECTRICA:	
LA SIMPLIFICACION DEL PROBLEMA GENERAL	54

LA FUNCION DE CORRELACION DE LA DENSIDAD DE MASA

3.1 LA DISPERSION DE LUZ:	
EL ESPECTRO DE DISPERSION	
DE RAYLEIGH-BRILLOUIN	60
3.2 LA FUNCION DE CORRELACION DE LA DENSIDAD:	
LA COMPONENTE ISOTROPICA DEL	
ESPECTRO DE DISPERSION	62
3.3 LA FUNCION DE CORRELACION ISOTROPICA:	
EL PRINCIPIO DE CURIE	67
3.4 LA DENSIDAD ESPECTRAL:	
LA RELACION TEORIA-EXPERIMENTO	69
CONCLUSIONES	82
OBSERVACIONES	85
APENDICE	86
BIBLIOGRAFIA	89

INTRODUCCION GENERAL

El estudio de los fenómenos térmicos dependientes del tiempo se presentan en diversos tipos de sistemas macroscópicos que data a mediados del siglo pasado, con los descubrimientos de los efectos termoeléctricos conocidos como el efecto Peltier y efecto Seebeck. La primera explicación teórica fue dada por Kelvin en los inicios de lo que hoy conocemos como Termodinámica. A finales de ese mismo siglo, se conocieron otro gran número de fenómenos que hoy llamamos procesos Irreversibles, aunque sin algún formalismo teórico que los describiera.

Una vez formulados los principios de la Termodinámica, se hicieron varios esfuerzos con el fin de extender los conceptos de la Termodinámica de equilibrio a estados fuera del equilibrio.

Estos esfuerzos continuaron hasta que Prigogine, Meixner y Casimir a mediados de los cuarenta desarrollaron lo que ahora conocemos como Termodinámica Irreversible Lineal (TIL), teoría que ha sido capaz de describir estos fenómenos en completo acuerdo con el experimento.

La TIL está formulada principalmente por tres postulados que rigen el comportamiento de los procesos irreversibles. Aunque estos postulados se reservan al inicio del primer capítulo, podemos mencionar que una de las primeras objeciones que se hicieron en contra de TIL es que una de las ecuaciones diferenciales que describe el comportamiento temporal de la propagación de las perturbaciones en un medio, predice que dicha propagación se realiza con una velocidad infinita.⁵ Esto contradice a los resultados observados en un medio viscoso, en donde el

esfuerzo tiende a desaparecer con una rapidez que depende del valor del estado del esfuerzo y de la naturaleza del medio. La clase de ecuaciones que describen este fenómeno son llamadas ecuaciones de Maxwell-Vernotte-Cattaneo⁵ en las que se asigna un tiempo de relajamiento a la rapidez en que desaparece el flujo.

Otra limitante que presenta la TIL, es que la absorción y dispersión del sonido calculada a partir de las ecuaciones de Navier-Stokes de la hidrodinámica están en acuerdo con los datos experimentales sólo en una región de bajas frecuencias, mientras que ocurre lo contrario a frecuencias altas. Por tal razón, TIL es incapaz de describir el factor de estructura dinámico para un fluido simple, como el Ne o Ar, que se obtiene por técnicas de dispersión,²⁴ en donde la estructura mostrada por el pico de Rayleigh bajo estas condiciones puede ser considerada, por propósitos arbitrarios, que los coeficientes de transporte que aparecen en las ecuaciones se convierten en cantidades dependientes de la frecuencia y la longitud de onda, que desde el punto de vista Termodinámico, ésta es una contradicción con la tercera hipótesis de TIL.⁵

Los esfuerzos realizados para sobrepasar esta problemática han dado como resultado una teoría a la que hoy llamamos Termodinámica Irreversible Extendida (TIE), cuyo marco de referencia fenomenológico va más allá del alcance de TIL.

En efecto, recientemente se han realizado trabajos^{1,21} en los cuales usando TIL se han obtenido, por ejemplo, que los coeficientes de transporte aparecen como cantidades constantes en un sistema viscoelástico con fluctuaciones térmicas. En cambio, en 1993 P. Goldstein y L. S. García-Colín^{3,9} haciendo uso de TIE,

formularon la base termodinámica para los fenómenos de transporte en medios viscoelásticos, mostrando como resultado la dependencia analítica de la frecuencia y la longitud de onda en los coeficientes de transporte, a saber, el módulo longitudinal de esfuerzos y la conductividad térmica.

Como toda teoría en evolución, la TIE ha tenido varias versiones y formulaciones; una de ellas ha sido propuesta por Lebon²⁸ en Bélgica y otra por Casas-Vázquez, Jou, Rubi y otros²⁹ en España. Ambas con un contexto parecido a la Termodinámica y con tendencias de asociarlas con la Teoría Cinética de Gases. Para este trabajo, se ha utilizado la versión de la teoría que ha sido desarrollada en México por L. S. García-Colín y varios autores³⁰ más, la cual tiene muchos rasgos en común a las demás versiones pero con una conceptualización física un tanto diferente.³⁷

La TIE ha servido como marco de referencia para describir una inmensa variedad de sistemas, como el comportamiento dieléctrico en un fluido viscoso³¹ y polares-viscoelásticos,³² que ha permitido dar una descripción termodinámica de la dispersión de luz depolarizada de líquidos viscoelásticos,⁸ de los procesos de transporte de mezclas binarias viscoelásticas,⁹ etc. A pesar de la amplia variedad de aplicaciones realizadas utilizando la TIE, en la actualidad todavía no se introduce esta teoría para describir la fenomenología de un medio iónico viscoelástico, del que tampoco existen evidencias experimentales por medio de dispersión de luz.

Este trabajo también contiene un enfoque sobre la técnica de dispersión de luz que ha sido ampliamente aplicada para el estudio de diversas propiedades de medios viscoelásticos.

A este respecto, los desarrollos modernos de la tecnología óptica han hecho de la espectroscopia de la dispersión polarizada de Rayleigh-Brillouin el método más útil y confiable para la investigación de la viscoelasticidad de macromoléculas en un intervalo de frecuencias de $10^6 - 10^{11}$ Hz.^{15,23} De este modo, la dispersión de luz ha mostrado ser una herramienta muy útil para probar los procesos de relajamiento en estos medios. En particular, se han hecho varios esfuerzos con el objeto de estudiar el relajamiento de varias propiedades viscoelásticas, tal como el módulo longitudinal de esfuerzos.^{1,3}

La dispersión de Rayleigh-Brillouin proviene de las fluctuaciones de la densidad de masa y el espectro de dispersión contiene información acerca del movimiento traslacional de las moléculas del sistema. Así, en un líquido viscoso que consiste de moléculas poliméricas, la interacción entre moléculas como segmentos de una misma molécula juegan un papel muy importante en el espectro de Rayleigh-Brillouin,^{1,17,19} debido a que las fluctuaciones originan heterogeneidades en el índice de refracción del medio. En tales sistemas, además de la anomalía del ancho de banda y la dispersión de la frecuencia, uno también encuentra una significativa distribución de intensidad entre la región del inmóvil pico de Rayleigh y los picos de Brillouin, conocida como la componente Mountain.¹ Estos resultados no pueden ser explicados por la hidrodinámica clásica.^{16,18} La dispersión de la frecuencia, el ancho de banda y la componente Mountain en el espectro de Rayleigh-Brillouin están asociados al relajamiento del módulo longitudinal de esfuerzos.

La relación entre la teoría y el experimento se logra cuando se calcula teóricamente la función de correlación de la densidad de masa, la cual es proporcional a la transformada de Fourier del espectro de Rayleigh-Brillouin observado experimentalmente.^{11,16,24}

Asimismo, se han desarrollado otros métodos analíticos para asociar los resultados teóricos con los experimentales, que consisten en tomar la transformada inversa de Laplace de la función de correlación observada experimentalmente. En contraste con otros,^{20,25,26} este método no supone ninguna forma funcional para la dependencia temporal de la función de correlación y tiene gran aplicación especialmente cuando otros métodos fallan.²⁰

A pesar de los diferentes métodos que se han desarrollado para analizar cuantitativamente la función de correlación, todos llevan un objetivo común: asociar el espectro dinámico de la dispersión de luz con el comportamiento fenomenológico de un medio viscoelástico.

INTRODUCCION AL PRESENTE TRABAJO

Como un caso particular de la problemática planteada en el inciso anterior, este trabajo está enfocado hacia el análisis de la conducción de la carga eléctrica en un sistema iónico viscoelástico isotrópico y compresible que se encuentra fuera de equilibrio e inmerso en un baño térmico a temperatura constante.

El objetivo principal de esta tesis consiste en aplicar TIL y TIE para plantear la función de correlación de la densidad de masa y analizar el efecto de la conducción eléctrica en un medio viscoelástico en términos tales que incluyan los coeficientes de transporte como son el módulo longitudinal efectivo y la conductividad eléctrica.

La importancia de formular la función de correlación es predecir, de manera teórica, el comportamiento del espectro de dispersión de Rayleigh-Brillouin de un medio iónico viscoelástico, el cual no se encuentra reportado en la literatura especializada, y que, sin embargo, aquí se contempla teóricamente por vez primera.

Los resultados teóricos obtenidos para la función de correlación, el módulo longitudinal de esfuerzos y la conductividad eléctrica dan la puerta de entrada a las comparaciones con los futuros desarrollos experimentales, con el fin de identificar los términos que contribuyen al espectro de dispersión.

Para este propósito, la tesis se divide fundamentalmente en tres capítulos.

El análisis da inicio en el Capítulo I, en donde se introducen los principios de la TIL para describir la dinámica de un medio iónico viscoelástico, introduciendo las ecuaciones de conservación de la masa, de momento y de la carga eléctrica.

Las ecuaciones de conservación se escriben en su versión linealizada considerando las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio y transformándolas al espacio de Fourier-Laplace, las cuales se presentan en función del vector de desplazamiento \mathbf{k} y la frecuencia ω .

Una vez escritas en el espacio transformado, las ecuaciones de conservación se reducen al caso particular considerando a \mathbf{k} paralelo al eje z y se presentan en una ecuación matricial, en la que claramente se muestran los coeficientes de transporte asociados a las variables independientes, que para este caso se consideran las fluctuaciones de la densidad de masa, del momento y del potencial eléctrico.

En el Capítulo II hacemos uso de los postulados de la TIE para describir la dinámica del mismo medio viscoelástico. La diferencia significativa que introduce esta teoría es extender el espacio de las variables dinámicas del sistema, en el que, aparte de las variables conservadas, ahora se incluyen también aquellas variables del tipo no-conservadas. Estas variables no-conservadas son el tensor de esfuerzos separado en dos partes; la traza $p^v(\mathbf{r}, t)$ y sin traza $\overset{\circ}{p}(\mathbf{r}, t)$, además el flujo eléctrico $J_e(\mathbf{r}, t)$. Las ecuaciones de evolución son descritas por el formalismo de la TIE.

Del mismo modo, al considerar las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio se obtiene un conjunto de seis ecuaciones acopladas; tres para las variables conservadas y tres para las

no-conservadas. Después de transformar las seis ecuaciones acopladas al espacio de Fourier-Laplace, resolvemos primero aquellas para las variables no-conservadas y la solución la introducimos en las tres restantes, las que ahora escribimos en una sola ecuación matricial, después de considerar el vector de desplazamiento paralelo al eje z. Las ecuaciones obtenidas por la TIE son más generales y contienen más términos que las que reeditan por la TIL.

Finalmente, en el Capítulo III resolvemos las ecuaciones matriciales, de los capítulos anteriores, para las fluctuaciones de la densidad de masa y así construir la función de correlación.

Una vez que se ha determinado la función de correlación, calculamos la parte real de ésta, quien es proporcional a la densidad espectral. La densidad espectral está asociada a la componente isotrópica del espectro de dispersión de Rayleigh-Brillouin, el cual no ha sido obtenido todavía experimentalmente para un sistema iónico viscoelástico, y del que vamos a realizar algunas predicciones teóricas.

La última sección se dedica a dar un resumen del formalismo aquí considerado y a estimar una extensión para un futuro desarrollo de la fenomenología de un medio iónico viscoelástico.

**LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE LINEAL PARA UN FLUJO
DE CARGA ELECTRICA EN UN MEDIO VISCOELASTICO**

**1.1 INTRODUCCION: HIPOTESIS DE LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE
LINEAL.**

La Termodinámica Irreversible Lineal está basada en tres suposiciones fundamentales que a continuación vamos a describir brevemente.

1.- La primera hipótesis es conocida como la suposición de equilibrio local. Esta consiste en suponer que los estados del sistema pueden ser descritos por densidades localmente conservadas, tales como la masa, la carga, el momento, etcétera.

Esta suposición establece la existencia de una densidad de entropía local que depende de la posición y del tiempo a través de una relación funcional con estas densidades.

2.- En la segunda hipótesis se supone que la producción de entropía σ del sistema es semipositiva definida, esto es $\sigma \geq 0$.

Esta suposición puede ser considerada como la extensión de la segunda ley de la Termodinámica a fenómenos fuera de equilibrio.

3.- La última hipótesis consiste en expresar a los flujos en términos de las variables de estado. La forma de la dependencia es que dentro de cierto intervalo de las fuerzas termodinámicas, dadas por los gradientes de las variables de estado, la relación sea lineal.

1.2 LA ECUACION CONSTITUTIVA: EL TENSOR SIMETRICO DE ESFUERZOS.

En la mecánica de continuo, la conexión entre fuerza y deformación en un experimento específico está formulada en términos de la relación esfuerzo-deformación. La deformación de un sistema viscoelástico debido a la interacción con una onda electromagnética a un nivel de intensidad usualmente empleado en los experimentos de dispersión de luz pueden ser descritos en términos de la teoría de respuesta lineal.¹

La dinámica de un medio iónico viscoelástico no relativista está gobernado, por un lado, por las cuatro leyes básicas de conservación: (1) la ecuación de continuidad la cual expresa la conservación de la masa; (2) la ecuación de conservación del momento; (3) la ecuación de conservación de la energía y (4) la ecuación de conservación de la carga eléctrica, y por el otro lado, por las ecuaciones constitutivas que describen la respuesta del sistema a las constricciones.

La ecuación constitutiva más general para la relación lineal esfuerzo-deformación es dada por¹

$$\sigma_{ij}(t) = -p \delta_{ij} + \int_0^t dt' \Gamma_{ijkl}(t-t') \dot{\gamma}_{kl}(t') \quad (1.1)$$

en donde se ha utilizado la convención de Einstein de la suma al repetir índices. $\sigma_{ij}(t)$ representa del tensor simétrico e isotrópico de esfuerzos. El tensor de esfuerzos tiene, en general, seis componentes independientes; las tres componentes de la diagonal σ_{ii} son los esfuerzos normales y representan tensión si

son positivos o compresión cuando son negativos. El término correspondiente a la contribución hidrostática $p\delta_{ij}$ está explícitamente separado. Los seis elementos fuera de la diagonal σ_{ij} ($i \neq j$) representan los esfuerzos cortantes. $\dot{\gamma}_{ij}$ es la rapidez del tensor de deformación y puede ser escrito en términos del tensor gradiente de velocidad del flujo hidrodinámico

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$$

de la cual se tiene que $\dot{\gamma}_{ii} = \nabla \cdot \mathbf{v}$. La cantidad $\Gamma_{ijkl}(t)$ es conocida como el tensor módulo de esfuerzo. Para un sistema viscoelástico homogéneo $\Gamma_{ijkl}(t)$ no varía con la posición.

La ley de movimiento de Cauchy expresa que la fuerza ejercida sobre un elemento de volumen del medio es producida por la acción mecánica de la continuidad de la materia a ese elemento de volumen. Este mecanismo de acción es el esfuerzo resultante de la rapidez de deformación y que consiste de dos contribuciones; una contribución escalar debido a la presión hidrostática y la otra contribución producto de la deformación volumétrica y cortante,²⁴ las cuales se combinan de tal manera que la ecuación (1.1) toma la forma^{1,2}

$$\sigma_{ij}(t) = -p \delta_{ij} + \int_0^t dt' \left\{ K(t-t') \dot{\gamma}_{kk}(t') \delta_{ij} + \right. \\ \left. + 2 G(t-t') \left(\dot{\gamma}_{ij}(t') - \frac{1}{3} \dot{\gamma}_{kk}(t') \delta_{ij} \right) \right\} \quad (1.2)$$

en donde $K(t-t')$ corresponde a la compresión volumétrica y $G(t-t')$ es la componente cortante y ambas representan la función de memoria o kernel de memoria.

Se demostrará más adelante que este módulo de esfuerzos es la combinación de $M_{zz}(t) = K(t) + \frac{4}{3} G(t)$ en la dirección longitudinal al eje coordenado z .

1.3 LAS ECUACIONES DE CONTINUIDAD: LA CONSERVACION DE LA MASA, EL MOMENTO Y LA CARGA ELECTRICA.

Además de la relación constitutiva dada por la expresión (1.2), las ecuaciones que serán necesarias para conectar el tensor módulo de esfuerzos \hat{M} a la función de correlación de las fluctuaciones de la densidad $\hat{C}(k, \omega)$, determinada en el Capítulo III, son las ecuaciones de continuidad. Estas ecuaciones de continuidad son, para la conservación de la masa

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot v \quad (1.3)$$

La ecuación de Newton que expresa la conservación del momento

$$\rho \frac{dv_i}{dt} = \rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i \quad (1.4)$$

donde ρ es la densidad de masa.

El término ρg_i es la contribución gravitacional y para los experimentos de dispersión de luz puede ser despreciada.

La última relación de conservación que se introduce es la ecuación de conservación de la carga eléctrica

$$\rho \frac{dp_e}{dt} = - \nabla \cdot J_e \quad (1.5)$$

en donde ρ_e es la densidad de carga eléctrica y J_e el flujo de carga eléctrica.

1.4 LAS FLUCTUACIONES ALREDEDOR DEL ESTADO DE EQUILIBRIO: LA VERSION LINEALIZADA DE LAS ECUACIONES DE CONSERVACION.

Con el objeto de ser consistentes con la teoría de respuesta lineal, el conjunto de ecuaciones (1.3)-(1.5) serán linealizadas alrededor del estado de equilibrio definido por (ρ_0, v_0, p_{e0}) . Así que al considerar las fluctuaciones alrededor de este estado escribimos

$$\begin{aligned} \rho(r, t) &= \rho_0 + \delta\rho(r, t) & v(r, t) &= v_0 + \delta v(r, t) \\ \rho_e(r, t) &= \rho_{e0} + \delta\rho_e(r, t) & J_e(r, t) &= \delta J_e(r, t) \end{aligned} \quad (1.6)$$

donde ρ_0 , ρ_{e0} y v_0 son los valores de equilibrio para la densidad de masa, de carga y la velocidad, respectivamente.

De este modo, la ecuación de conservación de la masa (1.3), bajo las condiciones de la definición (1.6), toma la forma

$$\frac{d}{dt} (\rho_0 + \delta\rho) = - (\rho_0 + \delta\rho) \nabla \cdot (v_0 + \delta v)$$

Despreciando el término de orden cuadrático $\delta\rho\delta v$, la versión linealizada de la conservación de la masa es dada por

$$\frac{d}{dt} \delta\rho = - \rho_0 \nabla \cdot \delta v \quad (1.7)$$

Por otra parte, si introducimos el tensor de esfuerzos $\sigma_{ij}(t)$ dado por (1.2) en la ecuación de conservación de momento (1.4), ésta última toma la siguiente forma

$$\rho \frac{dv_i}{dt} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(- p \delta_{ij} + \int_0^t dt' \left(K(t-t') \dot{\gamma}_{kk}(t') \delta_{ij} + \right. \right. \\ \left. \left. + 2 G(t-t') \left(\dot{\gamma}_{ij}(t') - \frac{1}{3} \dot{\gamma}_{kk}(t') \delta_{ij} \right) \right) \right)$$

Por la definición (1.6), la ecuación linealizada que determina la conservación del momento, en su forma diferencial, es

$$\rho_0 \frac{d\delta v}{dt} = - \nabla \delta p + \int_0^t dt' \left(\left(K + \frac{1}{3} G \right) \nabla \nabla \cdot \delta v + G \nabla^2 \delta v \right) \quad (1.8)$$

en donde hemos utilizado K , G y δv en lugar de $K(t-t')$, $G(t-t')$ y $\delta v(t)$, respectivamente.

Es importante señalar aquí que la ecuación (1.8) contiene la expresión más general para el tensor de esfuerzos y que podemos reducirlo al caso particular de las ecuaciones de Navier-Stokes.

Esto se logra escribiendo la ecuación (1.8) en la forma

$$\rho_0 \frac{d\delta v}{dt} = -\nabla\delta p + \int_0^t dt' \left(G \left(-\frac{1}{3} \nabla\nabla\cdot\delta v + \nabla^2\delta v \right) + K \nabla\nabla\cdot\delta v \right)$$

y al compararla con la ecuación (5.2.11) del libro de Boon-Yip²⁴ dada por las ecuaciones de Navier-Stokes

$$\rho_0 \frac{d\delta v}{dt} = -\rho (\delta v \cdot \nabla) \delta v - \nabla\delta p + \eta_1 \left[\nabla\nabla\cdot\delta v + \nabla^2\delta v \right] + \eta_2 \nabla\nabla\cdot\delta v$$

tenemos

$$\eta_1 \left[\nabla\nabla\cdot\delta v + \nabla^2\delta v \right] = \int_0^t dt' G \left(-\frac{1}{3} \nabla\nabla\cdot\delta v + \nabla^2\delta v \right)$$

que es el primer coeficiente de la viscosidad o viscosidad cortante. Además

$$\eta_2 \nabla\nabla\cdot\delta v = \int_0^t dt' K \nabla\nabla\cdot\delta v$$

es el segundo coeficiente de la viscosidad o viscosidad volumétrica.

Cabe señalar que el primer término del lado derecho de (5.2.11) es cero por ser de orden cuadrático.

La función memoria que aparece en el integrando es proporcional a una función delta $\delta(\tau-\tau_R)$ para un tiempo de relajamiento τ_R , y así los dos coeficientes de la viscosidad queda bien definidos.

Las fluctuaciones del potencial eléctrico $\delta\phi$ también afectan a las fluctuaciones dinámicas de la densidad, ya que el gradiente de potencial que está presente durante las fluctuaciones del potencial afecta a la presión hidrostática. De manera que para incluir el efecto de las fluctuaciones del potencial en (1.8), escribimos a la presión como una función de la forma $p = p(\rho, \phi)$ y entonces

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{\phi} \delta \rho + \left(\frac{\partial p}{\partial \phi}\right)_{\rho} \delta \phi \quad (1.9)$$

y si definimos las cantidades

$$K_{\phi} \equiv \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{\phi} ; \quad c_p \equiv \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \phi}\right)_{\rho} \quad (1.10)$$

entonces, haciendo uso de la relación cíclica, (1.9) toma la forma

$$\delta p = \frac{1}{K_{\phi} \rho_0} \delta p - \frac{c_p}{K_{\phi}} \delta \phi \quad (1.11)$$

Finalmente, la versión linealizada de la conservación del momento se obtiene al introducir (1.11) en (1.8), la cual se escribe como

$$\rho_0 \frac{d\delta v}{dt} = - \frac{1}{K_{\phi} \rho_0} \nabla \delta p + \frac{c_p}{K_{\phi}} \nabla \delta \phi + \int_0^t dt' \left(\left(K + \frac{1}{3} \epsilon \right) \nabla \nabla \cdot \delta v + \epsilon \nabla^2 \delta v \right) \quad (1.12)$$

Por su parte, la ecuación linealizada para la conservación de la carga eléctrica, haciendo uso de (1.5) y (1.6), es

$$\rho_0 \frac{d\delta\rho_e}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_e \quad (1.13)$$

en donde, de acuerdo a (1.6), podemos escribir \mathbf{J}_e o bien $\delta\mathbf{J}_e$.

La conexión entre el potencial eléctrico y el flujo eléctrico en el sistema es por medio de la ecuación constitutiva respectiva, y ésta está formulada en términos más generales por el tensor de la conductividad eléctrica λ a través de la convolución

$$\mathbf{J}_e = - \iint \lambda(\mathbf{r}', t-t') \cdot \nabla' \phi(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t') dt' dr' \quad (1.14)$$

en donde $\phi(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t')$ es el potencial eléctrico local. Al introducir (1.14) en (1.13) se tiene

$$\rho_0 \frac{d\delta\rho_e}{dt} = - \iint \lambda(\mathbf{r}', t-t') : \nabla \nabla \phi(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t') dt' dr' \quad (1.15)$$

Pero las fluctuaciones de la densidad de carga $\delta\rho_e$ las escribimos, suponiendo $\rho_e = \rho_e(\rho, \phi)$, como

$$\delta\rho_e = \left(\frac{\partial\rho_e}{\partial\rho}\right)_\phi \delta\rho + \left(\frac{\partial\rho_e}{\partial\phi}\right)_\rho \delta\phi$$

y definiendo c y c_e de la forma

$$c \equiv \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial\rho_e}{\partial\phi}\right)_\rho \quad ; \quad c_e \equiv \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial\rho}{\partial\phi}\right)_\rho \quad (1.16)$$

se tiene

$$\delta\rho_e = -\frac{c}{c_e} \delta\rho + \rho_0 c \delta\phi \quad (1.17)$$

Por lo tanto, la ecuación linealizada de la conservación de la carga eléctrica, en términos de las fluctuaciones de la densidad y del potencial eléctrico, se obtiene después de sustituir (1.17) en la ecuación (1.15), es decir

$$-\rho_0 \frac{c}{c_0} \frac{d\delta\rho}{dt} + \rho_0^2 c \frac{d\delta\phi}{dt} = - \iiint \lambda(r', t-t') : \nabla\nabla\phi(r-r', t') dt' dr' \quad (1.18)$$

Las expresiones (1.7), (1.12) y (1.18) forman el conjunto de ecuaciones de conservación linealizadas acopladas, las cuales pueden ser resueltas por la técnica usual que incluye tomar la transformada de Fourier con respecto a las coordenadas espaciales y la transformada de Laplace respecto al tiempo, y que es el tema de la siguiente sección.

1.5 EL ESPACIO DE FOURIER-LAPLACE: LAS ECUACIONES DE CONSERVACION EN EL ESPACIO TRANSFORMADO.

Las relaciones (1.7), (1.12) y (1.18) forman un conjunto completo de ecuaciones diferenciales lineales acopladas, las cuales, para resolverlas, se deben escribir en el espacio transformado de Fourier-Laplace ($k, s = i\omega$) en donde k es el vector de dispersión y ω la frecuencia.

Primero realizaremos la transformada de Fourier-Laplace a la ecuación de conservación de la masa (1.7), ésta toma la forma

$$i\omega \hat{\delta\rho}(k, s) - \delta\rho(k, 0) = -\rho_0 ik \cdot \hat{\delta v}(k, s) \quad (1.19)$$

en donde $\hat{\delta\rho}(k,s)$ y $\hat{\delta v}(k,s)$ son las fluctuaciones de la densidad y la velocidad en el espacio transformado. En ocasiones utilizaremos $\delta\rho(0)$ en lugar de $\delta\rho(k,0)$ para $t = 0$.

Si definimos $\hat{\delta p} = \rho_0 \hat{\delta v}$ como la densidad de momento lineal, la ecuación (1.19) se transforma en la ecuación para la conservación de la masa en el espacio de Fourier-Laplace

$$s \hat{\delta\rho}(k,s) + ik \cdot \hat{\delta p}(k,s) = \delta\rho(0) \quad (1.20)$$

Procedemos de la misma manera con la relación para la conservación del momento lineal. Realizando la transformada de Fourier-Laplace en la ecuación (1.12) tenemos

$$\rho_0 (s \hat{\delta v} - \delta v(0)) = - \frac{1}{K_\phi \rho_0} ik \cdot \hat{\delta p} + \frac{c_p}{K_\phi} ik \cdot \hat{\delta p} + \quad (1.21)$$

$$+ \int_0^t dt' \left((K + \frac{1}{3} G) ik \cdot \hat{\delta v} + G (-k^2) \hat{\delta v} \right)$$

Si definimos la densidad de momento lineal para $t = 0$ por $\delta p(0) = \rho_0 \delta v(0)$, la expresión (1.21) se reescribe como

$$s \hat{\delta p} - \delta p(0) = - \frac{1}{K_\phi \rho_0} ik \cdot \hat{\delta p} + \frac{c_p}{K_\phi} ik \cdot \hat{\delta p} +$$

$$+ \int_0^t dt' \left((K + \frac{1}{3} G) ik \cdot \hat{\delta v} + G (-k^2) \hat{\delta v} \right)$$

Si suponemos que el vector k es de la forma $k = k e_k$ con e_k un vector unitario en la dirección k y magnitud k , entonces la ecuación anterior toma la forma

$$s \delta \hat{p} - \delta p(t) = - \frac{1}{K_\phi \rho_0} k \delta \hat{p} + \frac{c_p}{K_\phi} k \delta \hat{p} -$$

$$- \int_0^t dt' \left((K + \frac{1}{3} G) e_k e_k + G I \right) k^2 \delta \hat{p}$$

o bien

$$s \delta \hat{p} - \delta p(t) = - \frac{1}{K_\phi \rho_0} k \delta \hat{p} + \frac{c_p}{K_\phi} k \delta \hat{p} - \hat{M} \delta \hat{p} k^2 \quad (1.22)$$

en donde el tensor módulo de esfuerzos \hat{M} en el espacio transformado es definido por

$$\hat{M}(k, s) = \int e^{st + ik \cdot r} M(r, t) dt dr$$

en donde

$$M(r, t) = (K + \frac{1}{3} G) e_k e_k + G I$$

representa la forma general para este tensor en el espacio de cuatro dimensiones.

Reacomodando los términos de (1.22), tenemos la ecuación de conservación del momento en el espacio de Fourier-Laplace.

$$\frac{ik}{K_{\phi} \rho_0} \delta \hat{\rho} + \left(s + \frac{\hat{M} k^2}{\rho_0} \right) \delta \hat{p} - \frac{c_p}{K_{\phi}} ik \delta \hat{\phi} = \delta p(0) \quad (1.23)$$

Finalmente, transformamos la ecuación de la conservación de la carga eléctrica, relación (1.18), para obtener

$$\begin{aligned} -\rho_0 \frac{c}{\epsilon} (i\omega \delta \hat{\rho} - \delta \rho(0)) + \rho_0^2 c (i\omega \delta \hat{\phi} - \delta \phi(0)) = \\ (1.24) \\ = - \iint \lambda(r', t-t') : ik \quad ik \delta \hat{\phi}(r-r', t') dt' dr' \end{aligned}$$

Bajo los mismos argumentos que conducen a (1.22), la ecuación anterior toma la forma

$$\begin{aligned} -\rho_0 \frac{c}{\epsilon} s \delta \hat{\rho} + (\rho_0^2 c s - \hat{\lambda}_{\mathbf{k}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}} k^2) \delta \hat{\phi} = \\ = -\rho_0 \frac{c}{\epsilon} \delta \rho(0) + \rho_0^2 c \delta \phi(0) \end{aligned}$$

en donde $\hat{\lambda}(\mathbf{k}, s)$ es el tensor de la conductividad eléctrica transformado al espacio de Fourier-Laplace, y es definido por

$$\hat{\lambda}(\mathbf{k}, s) = \int e^{s t' + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \lambda(r', t-t') dt' dr'$$

donde $\lambda(r, t)$ representa la forma general para este tensor en el espacio de cuatro dimensiones.

Por lo tanto, la conservación de la carga eléctrica en el espacio transformado se obtiene dividiendo entre $\rho_0^2 c$ la ecuación anterior, ésto conduce a

$$\frac{-s}{\rho_0^2 c} \delta \hat{\rho} + \left(s - \frac{\lambda: e_k e_k}{\rho_0^2 c} k^2 \right) \delta \hat{\phi} = \frac{-1}{\rho_0^2 c} \delta \rho(0) + \delta \phi(0) \quad (1.25)$$

Resumiendo, las ecuaciones de conservación de la masa, el momento y la carga eléctrica, en sus versiones linealizadas, están dadas por las expresiones (1.7), (1.12) y (1.18), respectivamente. Estas relaciones forman un conjunto completo de ecuaciones diferenciales acopladas, que para resolverlas se transformaron al espacio de Fourier-Laplace. Las igualdades (1.20), (1.23) y (1.25) representan las ecuaciones de conservación bajo esta transformación.

Con el objeto de realizar una comparación con las ecuaciones de conservación obtenidas bajo el formalismo de la Termodinámica Irreversible Extendida del Capítulo II, vamos a escribir en forma matricial las relaciones (1.20), (1.23) y (1.25) del espacio transformado, en donde suponemos que el vector de las variables fluctuantes es $(\delta \hat{\rho}(k, s), \delta \hat{p}(k, s), \delta \hat{\phi}(k, s))$. Esto conduce a que (1.20), (1.23) y (1.25) sean representadas por la siguiente matriz hidrodinámica²⁵

$$\begin{bmatrix} s & ik & 0 \\ \frac{ik}{K_\phi \rho_0} \left(s + \frac{\hat{M} k^2}{\rho_0} \right) & -\frac{c_p}{K_\phi} ik & \\ \frac{-s}{\rho_0 \epsilon_0} & 0 & \left(s - \frac{\hat{\lambda} \epsilon_k \epsilon_k}{\rho_0^2 \epsilon} k^2 \right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{\delta\rho} \\ \hat{\delta p} \\ \hat{\delta\phi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta\rho(0) \\ \delta p(0) \\ -\frac{\delta\rho(0)}{\rho_0 \epsilon_0} + \delta\phi(0) \end{bmatrix}$$

(1.26)

A partir de la ecuación (1.26) podemos resolver $\hat{\delta\rho}(k,s)$ en términos de $\delta\rho(k,0)$, $\delta p(k,0)$ y $\delta\phi(k,0)$. De esta solución para $\hat{\delta\rho}(k,s)$, podemos construir la función de correlación $\hat{C}(k,s)$ a través del producto $\hat{\delta\rho}(k,s)\hat{\delta\rho}(k,0)$, seguido del promedio sobre el ensamble, lo cual se reserva para el tercer capítulo.

1.6 FLUJO UNIDIRECCIONAL DE CARGA ELECTRICA: LA SIMPLIFICACION DEL

PROBLEMA GENERAL.

Para finalizar este capítulo, en esta sección realizaremos el tratamiento específico de simplificar el formalismo general y reducirlo al caso particular considerando que el desplazamiento de carga eléctrica es a lo largo de una sola dirección. Esta consideración reduce todos los resultados que hasta ahora se han obtenido a una situación totalmente simple.

Con este propósito, vamos a suponer que el desplazamiento de carga eléctrica, definido en la misma dirección que el vector de

desplazamiento k , se realiza a lo largo del eje z .

Esto nos conduce a escribir la ecuación de conservación de la masa, relación (1.20), en la forma

$$s \delta \hat{\rho}(k, s) + ik \delta \hat{p}_z(k, s) = \delta p_z(0) \quad (1.27)$$

en donde $\delta \hat{p}_z(k, s)$ proviene de la misma definición de la densidad de momento lineal, al considerar que la velocidad $\delta \hat{v}_z(k, s)$ de las partículas cargadas es a lo largo del eje z .

Análogamente, la conservación del momento en el caso unidireccional se obtiene al considerar la ecuación (1.23), la cual se transforma en

$$\frac{ik}{K_\phi \rho_0} \delta \hat{p} + \left(s + \frac{\hat{M} k^2}{\rho_0} \right) \delta \hat{p}_z - \frac{e_p}{K_\phi} ik \delta \hat{\phi} = \delta p_z(0) \quad (1.28)$$

en donde, de acuerdo a la definición del tensor $\hat{M}(k, s)$, éste se reduce, bajo la suposición de desplazamiento unidireccional, a la forma

$$\hat{M}_{zz}(k, s) = K + \frac{4}{3} G \quad (1.29)$$

La cantidad $\hat{M}_{zz}(k, s)$ es conocida como el módulo longitudinal de esfuerzos, y como ya se había anticipado, presenta la misma forma funcional que para el caso térmico como se expresa en la literatura.^{1,3,4}

En la ecuación (1.28) no aparecen los términos de las componentes transversales, debido a que éstos corresponden a los modos cortantes, que están completamente desacoplados de los demás y no se detectan experimentalmente en un fluido isotrópico simple.²⁴

Del mismo modo, para la conservación de la carga eléctrica, la expresión (1.25), en el caso unidireccional, está dada por la misma ecuación (1.25), debido a que la preferencia direccional para el vector de desplazamiento k está contenida en el término asociado a la densidad de momento $\delta \hat{p}$ en cada ecuación de conservación, dicha cantidad no aparece para el caso de la carga eléctrica.

Finalmente, procedemos a escribir la matriz hidrodinámica que contiene las ecuaciones de conservación para la masa, el momento y la carga eléctrica para el caso de desplazamiento unidireccional, dadas por las relaciones (1.27), (1.28) y (1.25), respectivamente. Esta matriz es

$$\begin{bmatrix} s & ik & 0 \\ \frac{ik}{K_\phi \rho_0} & \left(s + \frac{\hat{M}_{zz} k^2}{\rho_0} \right) & -\frac{\epsilon_p}{K_\phi} ik \\ \frac{-s}{\rho_0 \epsilon_0} & 0 & \left(s - \frac{\hat{\lambda}_{zz}}{\rho_0^2 c} k^2 \right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta \hat{p} \\ \delta p_z \\ \delta \hat{\phi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta \rho(0) \\ \delta p_z(0) \\ -\frac{\delta \rho(0)}{\rho_0 \epsilon_0} + \delta \phi(0) \end{bmatrix} \quad (1.30)$$

y representa el caso particular de (1.26), en donde se ha elegido el vector de desplazamiento de la forma $k = (0, 0, k)$

En el siguiente capítulo se darán las bases termodinámicas para describir la dinámica de un medio iónico viscoelástico a través de los conceptos que introduce el formalismo de la Termodinámica Irreversible Extendida. Las ecuaciones que resultan de esta teoría son más generales que las obtenidas por TIL.

Como se verá en el siguiente capítulo, las ecuaciones de evolución de las variables conservadas que se obtienen por TIL, resultan ser un caso particular de las ecuaciones de evolución obtenidas por TIE, las condiciones que conducen a este hecho se discutirá más adelante.

**LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA PARA UN FLUJO
DE CARGA ELECTRICA EN UN MEDIO VISCOELASTICO**

2.1 INTRODUCCION: HIPOTESIS DE LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE

EXTENDIDA.

En esta sección daremos a conocer brevemente los postulados bajo los cuales se rige la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE) en sistemas hidrodinámicos.

1.- El primer postulado de la TIE es definir el espacio de las variables de estado que describen la fenomenología de un medio iónico viscoelástico. El espacio de las variables de estado está constituido por la unión de dos subconjuntos; uno formado por las variables conservadas tales como la energía e , la densidad de masa ρ y la densidad de carga eléctrica ρ_e , y el otro subconjunto formado por los flujos disipativos o variables no conservadas o rápidas, tales como las partes independientes del tensor de esfuerzos: la traza p^v y sin traza $\overset{\circ}{P}$,⁵ y el flujo eléctrico J_e .

De esta forma, el conjunto completo de variables de estado es

$$G = G(e, \rho, \rho_e; p^v, J_e, \overset{\circ}{P})$$

2.- El segundo postulado consiste en definir una "densidad de entropía generalizada" η del sistema como una función de todas las variables de G , es decir

$$\eta = \eta(e, \rho, \rho_e; p^v, J_e, \overset{\circ}{P})$$

cuya evolución temporal es gobernada por una ecuación generalizada de Gibbs, la cual reemplaza la condición de equilibrio de TIL.²⁷

3.- El tercer postulado de la TIE consiste en suponer que la entropía generalizada η obedece la ecuación de balance local

$$\rho \frac{d\eta}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_\eta = \sigma_\eta$$

en donde \mathbf{J}_η se define como el flujo de entropía generalizada y σ_η como la producción de entropía.

Así como las ecuaciones de conservación describen la evolución temporal de las variables conservadas, la ecuación de balance da origen a las ecuaciones de evolución para las variables no conservadas.

4.- Cabe señalar el problema que surge al considerar la derivada temporal de las variables no conservadas respecto a diferentes marcos de referencia. En efecto, en un marco de referencia que se mueve con un elemento de fluido o si permanece fijo, la derivada temporal debe satisfacer el "Principio de Objetividad Material". Una de estas derivadas temporales ha sido propuesta por Hubbard y Onsager³⁸ y otra por Panofky y Phillips.³⁹

Estas derivadas son, respectivamente

$$\frac{DA}{Dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{2} \mathbf{AX}(\nabla \mathbf{Xu}) + (\mathbf{u} \cdot \nabla)A$$

y

$$\frac{DA}{Dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \nabla \mathbf{X}(\mathbf{AXu}) + \mathbf{u}(\nabla \cdot \mathbf{A})$$

en donde \mathbf{A} es cualquier vector o tensor de segundo orden.

Estas ecuaciones corresponden a la derivada temporal corrotacional y codeformacional.

Sin embargo, debemos hacer la aclaración de que al linealizar las ecuaciones anteriores, del lado derecho sólo permanecerá el primer término y será indistinto escribir DA/Dt o bien $\partial A/\partial t$. Por tal razón, y con propósitos de comodidad, en las ecuaciones de evolución para las variables de estado haremos uso de la notación dA/dt para indicar la derivada temporal, con la seguridad de lo que ésto significa.

2.2 EL ESPACIO DE LAS VARIABLES DE ESTADO: LAS VARIABLES CONSERVADAS Y NO CONSERVADAS.

En esta sección introduciremos los conceptos de la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE) para describir la dinámica de un medio lónico viscoelástico.

La TIE proporciona el tratamiento general de las ecuaciones que describen el comportamiento de este medio, a partir del cual particularizamos el problema general considerando una dirección privilegiada del vector de desplazamiento k , reduciendo la descripción al caso unidireccional.

Una vez simplificado el tratamiento, se considerará las condiciones bajo las cuales, las ecuaciones obtenidas por la TIE, se reducen a aquellas dadas por (1.26), consiguiendo así el caso isotrópico, que se discutirá más adelante.

La característica principal de la TIE es agrupar dos conjuntos de variables de estado; las variables conservadas, tales como la densidad de masa, el momento y la densidad de carga eléctrica, y el conjunto de variables no conservadas que se incluyen para describir la fenomenología intrínseca del medio.⁵

Esto está basado en el hecho de que para un medio viscoelástico las variables conservadas usuales no proporcionan una descripción completa de su estado fuera de equilibrio, y por tal razón, se ve la necesidad de introducir aquéllas del tipo no conservados.^{6,7,8}

Es ésta la idea esencial para extender el espacio de las variables de estado e incorporar a la descripción del sistema variables adicionales.

La pregunta difícil que surge aquí es cuáles de las variables serán elegidas para ampliar el espacio de estado. De acuerdo a Grad^{34,35} los flujos son los mejores candidatos, siendo ésta la idea que retomó Müller³⁶ para extender el espacio de variables, con la adición del flujo de carga eléctrica, de calor, de momento, etcétera. La función resultante no tiene el único propósito de ser más grande que la entropía local del sistema, sino debe ser tal que se reduzca a aquella cuando las variables adicionales se vuelvan irrelevantes en la descripción de los estados. Aunque desde el punto de vista matemático, es difícil considerar a los flujos como variables de estado, son ellos la respuesta del sistema a la acción de una fuerza.

Para la selección de estas variables aquí seguiremos la sugerencia hecha por Goldstein y García-Coín³ de proponer el tensor de esfuerzos, y para el caso cuando existe un desplazamiento de cargas, el flujo eléctrico. Utilizando técnicas ya establecidas, derivamos las ecuaciones de evolución para estas variables, las cuales, combinadas con las ecuaciones de conservación obtenemos un conjunto con solución analítica en el espacio (k,s) . Los resultados obtenidos a partir de este conjunto

son de alguna manera generalizados a los obtenidos en el Capítulo |. Los resultados del Capítulo | se reproducen después de algunas aproximaciones a los proporcionados bajo el formalismo de la TIE.

Las variables no conservadas que se eligen son el tensor de esfuerzos descompuesto en sus dos partes independientes; la traza $p^V(r,t)$ y sin traza $\overset{\circ}{P}(r,t)$, además del flujo eléctrico $J_e(r,t)$.

Esta proposición fue puntualizada por Grad,³⁴ en donde atribuyó como los mejores candidatos a un estatus de variables independientes, en el caso de los fluidos, a los flujos mismos. Esto es precisamente el contenido de la suposición de Müller,³⁶ para postular la existencia de una "función de entropía generalizada", la cual no dependerá solamente de las densidades localmente conservadas, sino también de un conjunto de variables no conservadas como lo son los flujos.

De esta manera, nuestro conjunto completo de variables de estado consiste del conjunto definido por

$$G = G(e, \rho, \rho_e; p^V, J_e, \overset{\circ}{P}) \quad (2.1)$$

en donde $e(r,t)$ es la densidad de energía interna. La ecuación (2.1) representa el primer postulado de la TIE.

2.3 LAS ECUACIONES DE EVOLUCION; EL FORMALISMO DE LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA.

La dinámica de las variables no conservadas se obtiene bajo el formalismo de la TIE, cuyo segundo postulado consiste en suponer la existencia de una función η continua y diferenciable definida sobre el conjunto G .^{5,11,27} Es decir

$$\eta = \eta(e, \rho, \rho_e; p^v, J_e, \overset{\circ}{p}) \quad (2.2)$$

la cual se considera una "función de entropía generalizada" que de alguna manera juega el papel de un potencial termodinámico.

Debido a que las variables de (2.2) dependen explícitamente del tiempo, la variación temporal de η viene dada por una ecuación generalizada de Gibbs, de la forma

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{dt} = & \left(\frac{\partial\eta}{\partial e}\right) \frac{de}{dt} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial\rho}\right) \frac{d\rho}{dt} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial\rho_e}\right) \frac{d\rho_e}{dt} + \\ & + \left(\frac{\partial\eta}{\partial p^v}\right) \frac{dp^v}{dt} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial J_e}\right) \frac{dJ_e}{dt} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial\overset{\circ}{p}}\right) \frac{d\overset{\circ}{p}}{dt} \end{aligned} \quad (2.3)$$

en donde la derivada temporal de las variables no conservadas aparecen como incógnitas.

Ahora bien, definimos las cantidades

$$\alpha_0 = \left(\frac{\partial\eta}{\partial p^v}\right) \quad \alpha_1 = \left(\frac{\partial\eta}{\partial J_e}\right) \quad \alpha_2 = \left(\frac{\partial\eta}{\partial\overset{\circ}{p}}\right)$$

las que pueden ser obtenidas como los tensores isotrópicos más generales de orden cero, uno y dos, respectivamente, quienes son construidos en el espacio extendido definido por el conjunto G .

Además, como en equilibrio local se cumple la relación

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial\eta}{\partial e}$$

con T la temperatura del medio viscoelástico, entonces, la ecuación (2.3) toma la forma

$$T \frac{d\eta}{dt} = \frac{de}{dt} - \frac{p}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} + \left(\frac{\partial \eta}{\partial p_e} \right) \frac{dp_e}{dt} + \quad (2.4)$$

$$+ \frac{1}{\rho} \alpha_0 \frac{dp^v}{dt} + \frac{1}{\rho} \alpha_1 \cdot \frac{dJ_e}{dt} + \frac{1}{\rho} \alpha_2 \cdot \frac{dP}{dt}$$

en donde las cantidades α_0 , α_1 , α_2 se definen por

$$\alpha_0 = \alpha_{01} p^v \quad (2.5)$$

$$\alpha_1 = \alpha_{11} J_e \quad (2.6)$$

$$\alpha_2 = \alpha_{21} P + \alpha_{22} p^v \quad (2.7)$$

con I el tensor identidad. Para los propósitos de este trabajo, las cantidades α_0 , α_1 y α_2 representan la forma más general de un escalar, un vector y un tensor, respectivamente, que podemos construir en el espacio de las variables de estado definidas por (2.1),⁹ donde los coeficientes fenomenológicos α_{01} , α_{11} , α_{21} y α_{22} son considerados estrictamente constantes. Esto es claramente una aproximación a la teoría general cuyo significado ya ha sido enfatizado en la literatura.^{5,10,11}

Con el objeto de obtener las ecuaciones de evolución para las variables no conservadas, introducimos el tercer postulado de TIE, el cual requiere que la función η obedezca la siguiente ecuación de balance local⁵

$$\rho \frac{d\eta}{dt} + \nabla \cdot J_\eta = \sigma_\eta \quad (2.8)$$

en donde J_η y σ_η son el flujo y la fuente generalizados asociados a la función η , ambos construidos en el espacio de las variables de estado, como el vector y escalar más general.

De este modo y con el propósito de obtener ecuaciones hasta de segundo orden en las variables no conservadas, proponemos

$$J_\eta = \beta_0 J_e + \beta_1 p^V J_e + \beta_2 \dot{P} \cdot J_e \quad (2.9)$$

$$\sigma_\eta = X_0 p^V + X_1 \cdot J_e + X_2 \dot{P} \quad (2.10)$$

y por los mismos argumentos que conducen a (2.5), (2.6) y (2.7), escribimos

$$X_0 = \mu_{01} p^V + \mu_{02} \psi \quad (2.11)$$

$$X_1 = \mu_{11} J_e + \mu_{12} J_e \cdot L \quad (2.12)$$

$$X_2 = \mu_{21} \dot{P} + \mu_{22} L + \mu_{23} \dot{P} \cdot L + \mu_{24} L \cdot L + \mu_{25} p^V \quad (2.13)$$

en donde $\psi = \nabla \cdot v$, y además $L = (\nabla v)^S$ es la parte simétrica del gradiente de la velocidad del flujo hidrodinámico sin traza. Además, se considera que los coeficientes fenomenológicos β_i y μ_{ij} son, en general, funciones de las variables conservadas.

La inclusión en los coeficientes X_0 , X_1 y X_2 de los términos ψ y L que no aparecen en el espacio de las variables de estado, ha sido tomado como una suposición de cerradura en la TIE, la cual ya ha sido discutida y explorada en sistemas más complejos.^{12,13}

2.4 LAS ECUACIONES DE CONTINUIDAD: LA CONSERVACION DE LA MASA,
EL MOMENTO, LA ENERGIA Y LA CARGA ELECTRICA.

Con el propósito de obtener las ecuaciones de evolución para las variables no conservadas, primero debemos obtener una expresión alternativa para σ_η , a través de la sustitución de las ecuaciones de conservación en la relación (2.4), y este resultado junto con (2.9) y (2.10) en la ecuación de balance (2.8).

El comportamiento temporal de las variables conservadas está dado por las ecuaciones de continuidad, las cuales son, para la masa

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho\psi \quad (2.14)$$

para la conservación de la cantidad de movimiento

$$\rho \frac{dv}{dt} = -\nabla(p + \frac{1}{3} p^v) - \nabla \cdot \overset{\circ}{P} \quad (2.15)$$

en donde v es la velocidad de flujo hidrodinámico y p la presión hidrostática.³ La conservación de la energía está dada por la ecuación¹⁴

$$\rho \frac{de}{dt} = \frac{p}{\rho} \frac{d\rho}{dt} - p^v \psi - \overset{\circ}{P} : \overset{\circ}{L} + J_e \cdot E \quad (2.16)$$

con E la intensidad del campo eléctrico.

En este trabajo se ha considerado el acoplamiento entre las fluctuaciones del momento y del potencial eléctrico con las fluctuaciones de la densidad, y se han omitido los efectos

producidos por la conductividad térmica, debido a que éstos pueden ser despreciados para un sistema isotérmico como el que se trata aquí.

La última ecuación de conservación que utilizaremos para obtener las ecuaciones de evolución para las variables no conservadas, es dada por

$$\rho \frac{d\rho_e}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_e \quad (2.17)$$

que define la conservación de la carga eléctrica.

Por lo tanto, sustituyendo las ecuaciones de conservación (2.16) y (2.17), además de (2.5)-(2.7) en la expresión dada por (2.4), esta última relación toma la forma

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{dt} = & \frac{1}{T} \left(\left(\frac{p}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} - \frac{p^\nu}{\rho} \psi - \frac{1}{\rho} \dot{P};L + \frac{1}{\rho} \mathbf{J}_e \cdot \mathbf{E} \right) - \right. \\ & - \frac{p}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \rho_e} \right) \nabla \cdot \mathbf{J}_e + \frac{1}{\rho} \alpha_{01} p^\nu \frac{dp^\nu}{dt} + \\ & \left. + \frac{1}{\rho} \alpha_{11} \mathbf{J}_e \cdot \frac{d\mathbf{J}_e}{dt} + \frac{1}{\rho} \alpha_{21} \dot{P}; \frac{dP}{dt} \right) \end{aligned}$$

Tomando como denominador común a ρ y cancelando términos iguales, tenemos

$$\begin{aligned} \rho \frac{d\eta}{dt} = & \frac{1}{T} \left(-p^\nu \psi - \dot{P};L + \mathbf{J}_e \cdot \mathbf{E} - \left(\frac{\partial \eta}{\partial \rho_e} \right) \nabla \cdot \mathbf{J}_e + \right. \\ & \left. + \alpha_{01} p^\nu \frac{dp^\nu}{dt} + \alpha_{11} \mathbf{J}_e \cdot \frac{d\mathbf{J}_e}{dt} + \alpha_{21} \dot{P}; \frac{dP}{dt} \right) \quad (2.18) \end{aligned}$$

Por otra parte, tomando la divergencia de J_η , dada por (2.9), se tiene

$$\nabla \cdot J_\eta = \nabla \cdot (\beta_0 J_e + \beta_1 p^\nu J_e + \beta_2 \dot{P} \cdot J_e)$$

haciendo uso de algunas propiedades vectoriales tenemos que

$$\begin{aligned} \nabla \cdot J_\eta &= \nabla \beta_0 \cdot J_e + \beta_0 \nabla \cdot J_e + \beta_1 p^\nu \nabla \cdot J_e + \beta_1 J_e \cdot \nabla p^\nu + \\ &+ p^\nu J_e \cdot \nabla \beta_1 + \beta_2 J_e \cdot (\nabla \cdot \dot{P}) + J_e \cdot (\dot{P} \cdot \nabla \beta_2) + \beta_2 \dot{P} \cdot \nabla J_e \end{aligned} \quad (2.19)$$

Para obtener la forma completa de la fuente generalizada σ_η asociada a la función η , sustituimos (2.11)-(2.13) en (2.10) y entonces

$$\begin{aligned} \sigma_\eta &= (\mu_{01} p^\nu + \mu_{02} \psi) p^\nu + (\mu_{11} J_e + \mu_{12} J_e \cdot L) \cdot J_e + \\ &+ (\mu_{21} \dot{P} + \mu_{22} L + \mu_{23} \dot{P} \cdot L + \mu_{24} L \cdot L + \mu_{25} p^\nu |L|) \cdot \dot{P} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Las ecuaciones de evolución para las variables no conservadas se obtienen sustituyendo las expresiones (2.18), (2.19) y (2.20) en la ecuación de balance (2.8), la cual queda como

$$\begin{aligned}
& \left(-\frac{1}{T} p^\nu \psi - \frac{1}{T} \dot{P}_i L + \frac{1}{T} J_e \cdot E - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \rho_e} \right) \nabla \cdot J_e + \right. \\
& \left. + \frac{\alpha_{01}}{T} p^\nu \frac{dp^\nu}{dt} + \frac{\alpha_{11}}{T} J_e \cdot \frac{dJ_e}{dt} + \frac{\alpha_{21}}{T} \dot{P}_i \frac{dP_i}{dt} \right) + \\
& + \left(\nabla \beta_0 \cdot J_e + \beta_0 \nabla \cdot J_e + \beta_1 p^\nu \nabla \cdot J_e + \beta_1 J_e \cdot \nabla p^\nu + \right. \\
& \left. + p^\nu J_e \cdot \nabla \beta_1 + \beta_2 J_e \cdot (\nabla \cdot \dot{P}) + J_e \cdot (\dot{P} \cdot \nabla \beta_2) + \beta_2 \dot{P}_i \nabla J_e \right) = \quad (2.21) \\
& = \left((\mu_{01} p^\nu + \mu_{02} \psi) p^\nu + (\mu_{11} J_e + \mu_{12} J_e \cdot L) \cdot J_e + \right. \\
& \left. + (\mu_{21} \dot{P}_i + \mu_{22} L + \mu_{23} \dot{P} \cdot L + \mu_{24} L \cdot L + \mu_{25} p^\nu | \cdot \dot{P}) \right)
\end{aligned}$$

Comparando los términos del lado izquierdo y derecho de (2.21) que contienen el factor p^ν llegamos a la siguiente igualdad

$$-\frac{1}{T} p^\nu \psi + \frac{\alpha_{01}}{T} p^\nu \frac{dp^\nu}{dt} + \beta_1 p^\nu \nabla \cdot J_e = (\mu_{01} p^\nu + \mu_{02} \psi) p^\nu$$

eliminando los factores comunes y agrupando términos

$$-\frac{\alpha_{01}}{\mu_{01} T} \frac{dp^\nu}{dt} = -p^\nu - \frac{1}{\mu_{01}} (\mu_{02} + \frac{1}{T}) \psi + \frac{\beta_1}{\mu_{01}} \nabla \cdot J_e$$

considerando las definiciones

$$\tau_1 = -\frac{\alpha_{01}}{\mu_{01} T} \quad A_1 = -\frac{1}{\mu_{01}} (\mu_{02} + \frac{1}{T}) \quad A_2 = \frac{\beta_1}{\mu_{01}} \quad (2.22)$$

llegamos a la ecuación de evolución para p^ν

$$\tau_1 \frac{dp^\nu}{dt} = -p^\nu + A_1 \psi + A_2 \nabla \cdot J_e \quad (2.23)$$

Análogamente, comparamos ahora los términos del lado izquierdo y derecho del (2.21) que contengan el factor $(\cdot J_e)$, éstos son

$$\begin{aligned} & \frac{1}{T} E \cdot J_e + \frac{\alpha_{11}}{T} J_e \cdot \frac{dJ_e}{dt} + \nabla \beta_0 \cdot J_e + \beta_1 (\nabla p^\nu \cdot J_e) + \\ & + p^\nu \nabla \beta_1 \cdot J_e + \beta_2 (\nabla \cdot \dot{P}) \cdot J_e + (\dot{P} \cdot \nabla \beta_2) \cdot J_e + = \quad (2.24) \\ & = (\mu_{11} J_e + \mu_{12} J_e \cdot L) \cdot J_e \end{aligned}$$

Ahora bien, identificamos el cuarto y noveno término del lado izquierdo de (2.21) como

$$\beta_0 = \frac{\phi_0}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \rho_e} \right)$$

de la cual, al tomar el gradiente, se tiene

$$\nabla \beta_0 = \frac{\nabla \phi_0}{T} = - \frac{E_0}{T} \quad (2.25)$$

en donde ϕ_0 y E_0 son el potencial y el campo eléctrico correspondientes al equilibrio.

Eliminando los factores comunes e introduciendo el resultado de la ecuación (2.25) en (2.24) se llega a

$$\begin{aligned} - \frac{\alpha_{11}}{\mu_{11} T} \frac{dJ_e}{dt} &= - J_e - \frac{\mu_{12}}{\mu_{11}} J_e \cdot L + \frac{1}{\mu_{11} T} E - \frac{1}{\mu_{11} T} E_0 + \\ &+ \frac{\beta_1}{\mu_{11}} \nabla p^\nu + \frac{1}{\mu_{11}} p^\nu \nabla \beta_1 + \frac{\beta_2}{\mu_{11}} \nabla \cdot \dot{P} + \frac{1}{\mu_{11}} \nabla \beta_2 \cdot \dot{P} \end{aligned}$$

Definiendo las ecuaciones

$$\begin{aligned} \tau_2 &= -\frac{\alpha_{11}}{\mu_{11}T} & B_1 &= -\frac{1}{\mu_{11}T} & B_2 &= \frac{\beta_1}{\mu_{11}} & B_3 &= \frac{\beta_2}{\mu_{11}} \\ B_4 &= -\frac{\mu_{12}}{\mu_{11}} & B_5 &= \frac{1}{\mu_{11}} & E - E_0 &= -\nabla(\phi - \phi_0) & &= -\nabla\phi \end{aligned} \quad (2.26)$$

la expresión anterior se transforma en

$$\begin{aligned} \tau_2 \frac{dJ_e}{dt} &= -J_e + B_1 \nabla\phi + B_2 \nabla p^V + B_3 \nabla \cdot \overset{\circ}{P} + \\ &+ B_4 J_e \cdot L + B_5 p^V \nabla\beta_1 + B_5 \overset{\circ}{P} \cdot \nabla\beta_2 \end{aligned} \quad (2.27)$$

la cual representa la ecuación de evolución para el flujo eléctrico J_e .

Finalmente, la ecuación de evolución para el tensor de esfuerzos sin traza se obtiene al comparar los términos que contienen el factor $\overset{\circ}{P}$ en la expresión (2.21), éstos son

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{T} \overset{\circ}{P} : L + \frac{\alpha_{21}}{T} \overset{\circ}{P} : \frac{dP}{dt} + \beta_2 \overset{\circ}{P} : \nabla J_e = \\ & = (\mu_{21} \overset{\circ}{P} + \mu_{22} L + \mu_{23} \overset{\circ}{P} \cdot L + \mu_{24} L \cdot L + \mu_{25} p^V I) : \overset{\circ}{P} \end{aligned}$$

eliminando factores comunes y agrupando términos

$$\begin{aligned} & -\frac{\alpha_{21}}{\mu_{21}T} \frac{dP}{dt} = -\overset{\circ}{P} - \frac{1}{\mu_{21}} (\mu_{22} + \frac{1}{T}) L - \\ & -\frac{\mu_{23}}{\mu_{21}} \overset{\circ}{P} \cdot L - \frac{\mu_{24}}{\mu_{21}} L \cdot L + \frac{\beta_2}{\mu_{21}} \nabla J_e \end{aligned}$$

Definimos las siguientes cantidades

$$\begin{aligned} \tau_3 &= -\frac{\alpha_{21}}{\mu_{21} T} & C_1 &= -\frac{1}{\mu_{21}} \left(\mu_{22} + \frac{1}{T} \right) & C_2 &= \frac{\beta_2}{\mu_{21}} \\ C_3 &= -\frac{\mu_{23}}{\mu_{21}} & C_4 &= -\frac{\mu_{24}}{\mu_{21}} \end{aligned} \quad (2.28)$$

y la ecuación de evolución para \dot{P} es dada por

$$\tau_3 \frac{d\dot{P}}{dt} = -\dot{P} + C_1 L + C_2 \nabla J_0 + C_3 \dot{P} \cdot L + C_4 L \cdot L \quad (2.29)$$

Es importante resaltar dos aspectos relevantes del conjunto de ecuaciones (2.23), (2.27) y (2.29). Por un lado, estas ecuaciones diferenciales acopladas para las variables no conservadas, junto con las ecuaciones de conservación, forman un conjunto completo de ecuaciones para las variables de estado definidas en G . Por otro lado, las ecuaciones para las variables no conservadas pueden considerarse como ecuaciones de relajamiento si τ_1 , τ_2 , y τ_3 pueden ser considerados como los tiempos de relajamiento para p^v , J_0 y \dot{P} , respectivamente. Esto significa, por supuesto, que estas cantidades tienen dimensiones de (tiempo)⁻¹ y son positivas.

2.5 LAS FLUCTUACIONES ALREDEDOR DEL ESTADO DE EQUILIBRIO: LA VERSION LINEALIZADA DE LAS ECUACIONES DE EVOLUCION.

Con el objeto de escribir en forma matricial las ecuaciones de conservación, éstas, junto con las ecuaciones de evolución para las variables no conservadas, serán linealizadas alrededor del estado de equilibrio definido por

$$(\rho_0, e_0, v_0, p_{e0}; p_0^V = 0, J_{e0} = 0, \dot{P}_0 = 0)$$

Entonces, cuando se consideran las fluctuaciones tenemos

$$\begin{aligned} \rho(r, t) &= \rho_0 + \delta\rho(r, t) & \rho_e(r, t) &= \rho_{e0} + \delta\rho_e(r, t) \\ v(r, t) &= v_0 + \delta v(r, t) & p^V(r, t) &= \delta p^V(r, t) \\ J_e(r, t) &= \delta J_e(r, t) & \dot{P}(r, t) &= \dot{\delta P}(r, t) \\ e(r, t) &= e_0 + \delta e(r, t) \end{aligned} \quad (2.30)$$

en donde ρ_0 , e_0 y ρ_{e0} son los valores de equilibrio local para la densidad de masa, la energía interna y la densidad de carga eléctrica, respectivamente.

La versión linealizada para la conservación de la masa se obtiene introduciendo las condiciones (2.30) en (2.14).

$$\frac{d}{dt} (\rho_0 + \delta\rho) = - (\rho_0 + \delta\rho) \nabla \cdot (v_0 + \delta v)$$

despreciando los términos de orden cuadrático, la ecuación linealizada para la conservación de la masa es

$$\frac{d\delta\rho}{dt} = - \rho_0 \nabla \cdot \delta v \quad (2.31)$$

Para la conservación de momento, sustituimos (2.30) en la ecuación (2.15)

$$(\rho_0 + \delta\rho) \frac{d\delta v}{dt} = - \nabla \delta p - \frac{1}{3} \nabla \delta p^V - \nabla \cdot \delta \dot{P} \quad (2.32)$$

Si suponemos que la presión hidrostática es una función de la forma $p = p(\rho, \phi)$, entonces

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_\phi \delta \rho + \left(\frac{\partial p}{\partial \phi} \right)_\rho \delta \phi$$

haciendo uso de la relación cíclica y con las definiciones

$$K_{\phi} \equiv \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \rho} \right)_{\phi} \quad c_p \equiv \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \phi} \right)_{\rho} \quad (2.33)$$

la cantidad δp toma la forma

$$\delta p = \frac{1}{K_{\phi} \rho_0} \delta \rho - \frac{c_p}{K_{\phi}} \delta \phi \quad (2.34)$$

Introduciendo (2.34) en la expresión (2.32) tenemos

$$\rho_0 \frac{d\delta v}{dt} = - \frac{1}{K_{\phi} \rho_0} \nabla \delta \rho + \frac{c_p}{K_{\phi}} \nabla \delta \phi - \frac{1}{3} \nabla p^{\nu} - \nabla \cdot \overset{\circ}{P} \quad (2.35)$$

que es la ecuación linealizada para la conservación del momento.

Para el caso de la ecuación de conservación de la energía interna, podemos observar que los tres últimos términos de la ecuación (2.16) pueden ser despreciados por ser de orden cuadrático, por lo que la igualdad resultante manifiesta la dependencia entre $e(r,t)$ y $\rho(r,t)$ en esta aproximación. Por tal razón, no tomaremos más en cuenta la presencia de los efectos producidos por las fluctuaciones de la energía interna $\delta e(r,t)$, debido a que no son independientes

Por otra parte, para la conservación de la carga eléctrica en su versión linealizada se obtiene de (2.17) al introducir las condiciones (2.30)

$$\rho_0 \frac{d\delta \rho_e}{dt} = - \nabla \cdot \delta J_e \quad (2.36)$$

Si suponemos que la densidad de carga ρ_e es una función de la forma $\rho_e \equiv \rho_e(\rho, \phi)$ de tal manera que

$$\delta \rho_e = \left(\frac{\partial \rho_e}{\partial \rho} \right)_{\phi} \delta \rho + \left(\frac{\partial \rho_e}{\partial \phi} \right)_{\rho} \delta \phi$$

y definiendo c y c_e de la forma

$$c \equiv \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho_e}{\partial \phi} \right)_\rho ; \quad c_e \equiv \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \phi} \right)_{\rho_e} \quad (2.37)$$

se tiene

$$\delta \rho_e = - \frac{c}{c_e} \delta \rho + \rho_0 c \delta \phi \quad (2.38)$$

en donde se ha utilizado la definición de c dada por (2.33).

De esta manera, la ecuación linealizada para la conservación de la carga se obtiene al sustituir (2.38) en (2.36)

$$- \rho_0 \frac{c}{c_e} \frac{d\delta \rho}{dt} + \rho_0^2 c \frac{d\delta \phi}{dt} = - \nabla \cdot J_e \quad (2.39)$$

Para el caso de linealizar la ecuación de evolución para p^V , introducimos (2.30) en (2.23) y escribimos

$$\tau_1 \frac{dp^V}{dt} = - p^V + A_1 \nabla \cdot \delta v + A_2 \nabla \cdot J_e \quad (2.40)$$

en donde se ha hecho uso de la definición $\psi = \nabla \cdot v$.

Del mismo modo, para conseguir la versión linealizada de la ecuación de evolución para el flujo de carga eléctrica J_e , sustituimos (2.30) en (2.27) y en lugar de ésta tenemos

$$\tau_2 \frac{dJ_e}{dt} = - J_e + B_1 \nabla \delta \phi + B_2 \nabla p^V + B_3 \nabla \cdot \dot{P} + \quad (2.41)$$

en donde hemos despreciado términos de orden cuadrático.

Por último, para linealizar la ecuación de evolución para \dot{P} , se hace uso de (2.30) y (2.29), la que se transforma en

$$\tau_3 \frac{d\dot{P}}{dt} = -\dot{P} + C_1 (\nabla \delta v)^2 + C_2 \nabla J_0 \quad (2.42)$$

y se obtiene después de despreclar los términos de orden cuadrático y usar la definición $L = (\nabla \delta v)^2$.

2.6 EL ESPACIO DE FOURIER-LAPLACE: LAS ECUACIONES DE EVOLUCION EN EL ESPACIO TRANSFORMADO.

Las ecuaciones de conservación (2.31), (2.35) y (2.39), junto con las de evolución (2.40), (2.41) y (2.42), forman un conjunto completo de ecuaciones diferenciales linealizadas acopladas, las cuales, para resolverlas es necesario transformarlas al espacio de Fourier-Laplace ($k, s = i\omega$).

En el caso de la conservación de la masa, consideramos la ecuación (2.31), que transformada al espacio de Fourier-Laplace se escribe en la forma

$$i\omega \hat{\delta\rho}(k,s) - \delta\rho(k,0) = -\rho_0 [k \cdot \hat{\delta v}(k,s)]$$

en donde $\hat{\delta\rho}(k,s)$ y $\hat{\delta v}(k,s)$ son las fluctuaciones de la densidad y la velocidad en el espacio transformado.^{1,24}

Escribiendo $\delta\rho(t)$ en lugar de $\delta\rho(k,0)$ y usando la definición¹ de la densidad de momento $\delta\hat{p} = \rho_0 \delta\hat{v}$, tenemos, después de reacomodar términos

$$s \delta\hat{p}(k,s) + ik \cdot \delta\hat{p} = \delta\rho(t) \quad (2.43)$$

Para la conservación del momento procedemos de forma similar. Consideramos la ecuación (2.35), la cual, escrita en el espacio de Fourier-Laplace, toma la forma

$$\begin{aligned} \rho_0 (i\omega \delta\hat{v}(k,s) - \delta v(t)) = & - \frac{1}{K_\phi \rho_0} ik \delta\hat{p}(k,s) - \\ & + \frac{c_P}{K_\phi} ik \delta\hat{\phi}(k,s) - \frac{1}{3} ik \hat{p}^\nu(k,s) - ik \cdot \hat{p}(k,s) \end{aligned}$$

Reacomodando términos y usando la misma definición para $\delta\hat{p}$, tenemos

$$\begin{aligned} \frac{ik}{K_\phi \rho_0} \delta\hat{p} + s \delta\hat{p} - \frac{c_P}{K_\phi} ik \delta\hat{\phi} + \\ + \frac{1}{3} ik \hat{p}^\nu + ik \cdot \hat{p} = \delta\rho(t) \end{aligned} \quad (2.44)$$

que es la conservación del momento en el espacio transformado.

La ecuación de conservación de la carga eléctrica en el espacio transformado se obtiene a partir de (2.39), la que escribimos en la forma

$$\begin{aligned}
& - \rho_0 \frac{c}{\epsilon_0} (i\omega \hat{\delta\rho}(k,s) - \delta\rho(0)) + \\
& + \rho_0^2 c (i\omega \hat{\delta\phi}(k,s) - \delta\phi(0)) = - ik \cdot \hat{J}_e(k,s)
\end{aligned}$$

Reacomodando términos tenemos

$$\begin{aligned}
& - s \rho_0 \frac{c}{\epsilon_0} \hat{\delta\rho} + s \rho_0^2 c \hat{\delta\phi} + ik \cdot \hat{J}_e = \\
& = - \rho_0 \frac{c}{\epsilon_0} \delta\rho(0) + \rho_0^2 c \delta\phi(0)
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Por lo que respecta a las ecuaciones de evolución para las variables no conservadas, consideramos primero la correspondiente a p^V , dada por (2.40), que al transformarla al espacio de Fourier-Laplace toma la forma

$$\tau_1 i\omega \hat{p}^V(k,s) = - \hat{p}^V(k,s) + A_1 ik \cdot \hat{\delta\hat{p}}(k,s) + A_2 ik \cdot \hat{J}_e(k,s)$$

usando la definición para la densidad de momento y agrupando términos

$$(\tau_1 s + 1) \hat{p}^V = A_1 \frac{1}{\rho_0} ik \cdot \hat{\delta\hat{p}} + A_2 ik \cdot \hat{J}_e \tag{2.46}$$

Para la ecuación de evolución de J_e en el espacio transformado, utilizamos (2.41) y en lugar de ésta escribimos

$$\tau_2 i\omega \hat{J}_e = - \hat{J}_e + B_1 ik \cdot \hat{\delta\hat{p}} + B_2 ik \cdot \hat{p}^V + B_3 ik \cdot \hat{p}$$

o bien

$$(\tau_2 s + 1) \hat{J}_e = B_1 ik \delta \hat{\phi} + B_2 ik \hat{p}^v + B_3 ik \hat{P} \quad (2.47)$$

Por último, la ecuación de evolución en el espacio de Fourier-Laplace para \hat{P} se obtiene de (2.42), es decir

$$\tau_3 i\omega \hat{P} = -\hat{P} + C_1 ik \delta \hat{\phi} + C_2 ik \hat{J}_e$$

o bien, acomodando términos

$$(\tau_3 s + 1) \hat{P} = C_1 \frac{1}{\rho_0} ik \delta \hat{\phi} + C_2 ik \hat{J}_e \quad (2.48)$$

Debemos resaltar aquí, que las ecuaciones (2.46)-(2.48) forman el conjunto de ecuaciones de evolución para las variables no conservadas, en donde claramente se muestra la interdependencia entre las propiedades eléctricas y mecánicas, cuya contribución se discutirá más adelante.

Las relaciones (2.43)-(2.48) forman un conjunto completo de ecuaciones diferenciales lineales y acopladas transformadas al espacio de Fourier-Laplace para las variables de estado definidas por el conjunto G , las que debemos resolver primero para las variables no conservadas, dadas por (2.46)-(2.48), y los resultados introducirlos en las restantes (2.43)-(2.45).

Después de un sencillo desarrollo algebraico, encontramos las soluciones para las variables no conservadas, las que escribimos en la forma

$$\hat{p}^v(k,s) = A(k,s) ik \delta \hat{p} + B(k,s) k^2 \delta \hat{p} \quad (2.49)$$

$$\hat{J}_0(k,s) = C'(k,s) k^2 \delta \hat{p} + C(k,s) ik ik \delta \hat{p} + D(k,s) ik \delta \hat{p} \quad (2.50)$$

$$ik \cdot \hat{p}(k,s) = E'(k,s) k^2 \delta \hat{p} + E(k,s) k^2 ik ik \delta \hat{p} + F(k,s) k^2 ik \delta \hat{p} \quad (2.51)$$

en donde los coeficientes A , B , C , C' , D , E , E' , y F son funciones de las variables del espacio de Fourier-Laplace y están dados en el Apéndice A.

Ahora procedemos a sustituir las relaciones (2.49)-(2.51) en las ecuaciones de conservación transformadas (2.43)-(2.45).

La conservación de la masa, ecuación (2.43), queda de la misma manera debido a que no está en términos de las variables no conservadas. En cambio, al introducir (2.49) y (2.51) en (2.44), la ecuación de conservación del momento toma la siguiente forma

$$\frac{ik}{K_\phi \rho_0} \delta \hat{p} + s \delta \hat{p} - \frac{c_p}{K_\phi} ik \delta \hat{p} + \frac{1}{3} ik \left(A ik \delta \hat{p} + B k^2 \delta \hat{p} \right) + \left(E' k^2 \delta \hat{p} + E k^2 ik ik \delta \hat{p} + F k^2 ik \delta \hat{p} \right) = \delta p(t)$$

asociando los términos comunes

$$\frac{ik}{K_\phi \rho_0} \delta \hat{p} + \left((s + E' k^2) + \left(\frac{A}{3} + E k^2 \right) ik ik \right) \delta \hat{p} + \left(\frac{-c_p}{K_\phi} + \left(\frac{B}{3} + F \right) k^2 \right) ik \delta \hat{p} = \delta p(t) \quad (2.52)$$

Por otro lado, cuando introducimos la solución para la corriente eléctrica, ecuación (2.50), en (2.45), la conservación de la carga eléctrica toma la forma

$$\begin{aligned}
 -s\rho_0 \frac{c}{c_0} \delta\hat{\rho} + s\rho_0^2 c \delta\hat{\phi} + ik \cdot \left(\epsilon' k^2 \delta\hat{p} + \epsilon ik \cdot ik \delta\hat{p} + \mathcal{D} ik \delta\hat{\phi} \right) = \\
 = -\rho_0 \frac{c}{c_0} \delta\rho(0) + \rho_0^2 c \delta\phi(0)
 \end{aligned}$$

o bien

$$\begin{aligned}
 -s\rho_0 \frac{c}{c_0} \delta\hat{\rho} + s\rho_0^2 c \delta\hat{\phi} + \epsilon' k^2 ik \delta\hat{p} - \epsilon k^2 ik \delta\hat{p} - \\
 - \mathcal{D} k^2 \delta\hat{\phi} = -\rho_0 \frac{c}{c_0} \delta\rho(0) + \rho_0^2 c \delta\phi(0)
 \end{aligned}$$

Dividiendo entre $(\rho_0^2 c)$ y agrupando términos comunes

$$\begin{aligned}
 -\frac{s}{\rho_0 c_0} \delta\hat{\rho} + \left((\epsilon' - \epsilon) \frac{k^2}{\rho_0^2 c} ik \cdot \right) \delta\hat{p} + \\
 + \left(s - \frac{\mathcal{D} k^2}{\rho_0^2 c} \right) \delta\hat{\phi} = \frac{-1}{\rho_0 c_0} \delta\rho(0) + \delta\phi(0)
 \end{aligned} \tag{2.53}$$

De este modo, se ha logrado escribir las ecuaciones de conservación de la masa, el momento y la densidad de carga eléctrica, en el espacio transformado de Fourier-Laplace (\mathbf{k}, s) en términos de las cantidades $\delta\hat{\rho}$, $\delta\hat{p}$ y $\delta\hat{\phi}$.

Sin embargo, como se dijo en el primer capítulo, estas ecuaciones se deben escribir en forma matricial para poder comparar con la ecuación (1.26). Con el objeto de llevar esto a cabo, reescribimos las ecuaciones de conservación (2.43), (2.52) y (2.53) de la siguiente forma

$$s \delta \hat{\rho}(\mathbf{k}, s) + i\mathbf{k} \cdot \delta \hat{\mathbf{p}} = \delta \rho(0) \quad (2.43)$$

Para la expresión (2.52) tenemos

$$\begin{aligned} & \frac{i\mathbf{k}}{k_{\phi} \rho_0} \delta \hat{\mathbf{p}} + \left(s + \hat{M} k^2 \right) \delta \hat{\phi} + \\ & + \left(-\frac{c_p}{k_{\phi}} + \left(-\frac{B}{3} + \mathcal{F} \right) k^2 \right) i\mathbf{k} \delta \hat{\phi} = \delta p(0) \end{aligned} \quad (2.54)$$

en donde el tensor $\hat{M}(\mathbf{k}, s)$ es dado por

$$\hat{M}(\mathbf{k}, s) = \mathcal{E}' - \left(\frac{D}{3} + \mathcal{E} k^2 \right) \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \quad (2.55)$$

en donde hemos considerado $\mathbf{k} = k \mathbf{e}_k$, con \mathbf{e}_k el vector unitario en la dirección \mathbf{k} .

Por último, de la relación (2.53) se tiene

$$\begin{aligned} & -\frac{s}{\rho_0 \mathcal{E}_e} \delta \hat{\rho} + \mathcal{E}'' - \frac{k^2}{\rho_0^2 c} i\mathbf{k} \cdot \delta \hat{\mathbf{p}} + \\ & + \left(s - \frac{D k^2}{\rho_0^2 c} \right) \delta \hat{\phi} = \frac{-1}{\rho_0 \mathcal{E}_e} \delta p(0) + \delta \phi(0) \end{aligned} \quad (2.56)$$

en donde \mathcal{E}'' es dado en el Apéndice A.

Finalmente, consideramos las ecuaciones (2.43), (2.54) y (2.56) para escribir la matriz hidrodinámica

$$\begin{bmatrix} s & ik & 0 \\ \frac{ik}{K_{\phi} \rho_0} & (s + \hat{M} k^2) \left(\frac{-c_p}{K_{\phi}} + \left(\frac{B}{3} + \mathcal{F} \right) k^2 \right) ik & \\ \frac{-s}{\rho_0 c} & \hat{G}'' \frac{k^2}{\rho_0^2 c} ik & (s - \frac{D}{\rho_0^2 c} k^2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{\delta p} \\ \hat{\delta \phi} \\ \hat{\delta \phi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta p(0) \\ \delta p(0) \\ -\frac{\delta p(0)}{\rho_0 c} + \delta \phi(0) \end{bmatrix} \quad (2.57)$$

La ecuación (2.57) representa la forma general de las ecuaciones de conservación escritas en operadores diferenciales para el caso de desplazamiento de cargas.

En este momento es importante hacer notar las diferencias significativas entre las ecuaciones (1.26) y (2.57). Una diferencia evidente es la existencia del elemento $\hat{G}''(k^2/\rho_0^2 c)$ que aparece en (2.57) y no en (1.26), además del término adicional $(\frac{B}{3} + \mathcal{F})k^2$.

Estos términos representan los acoplamientos que existen entre las reacciones eléctricas y mecánicas que experimenta el medio cuando se encuentra fuera del equilibrio. Esto muestra una interdependencia mutua entre las propiedades eléctricas y mecánicas de un medio iónico viscoelástico y que son contemplados únicamente por la TIE.

Es importante observar también, que la ecuación (2.57) atribuye una forma analítica al módulo de esfuerzos \hat{M} y a la conductividad eléctrica $\hat{\lambda}$ en términos de la frecuencia y del

vector de desplazamiento, lo cual no se logra con TIL, quien sólo manifiesta a estos coeficientes de transporte como un par de cantidades constantes. En cambio, bajo los fundamentos de TIE, estos coeficientes manifiestan la dependencia intrínseca de las propiedades eléctricas y mecánicas a través de los tiempos de relajamiento y de los coeficientes de acoplamiento.

Para hacer más clara esta afirmación, vamos a comparar término a término las matrices (1.26), dada por la Termodinámica Irreversible Lineal, y (2.57) por la Termodinámica Irreversible Extendida, en donde encontramos que el tensor módulo de esfuerzos $\hat{M}(k, \omega)$, bajo el régimen de la TIL, está asociado con $\hat{M}(k, \omega)$, del formalismo de la TIE, por la relación

$$\hat{M}(k, \omega) = \rho_0 \hat{M}(k, \omega)$$

y con la definición de $\hat{M}(k, \omega)$ dada por la expresión (2.55) se tiene

$$\hat{M}(k, \omega) = \rho_0 \left(\epsilon' - \left(-\frac{d}{3} + \epsilon k^2 \right) e_k e_k \right) \quad (2.58)$$

que representa la forma analítica del tensor módulo de esfuerzos para un medio conductor viscoelástico.

Análogamente para la conductividad eléctrica $\hat{\lambda}(k, \omega)$, al comparar término a término (1.26) y (2.57) tenemos

$$\hat{\lambda}(k, \omega) : e_k e_k = D(k, \omega) \quad (2.59)$$

en donde los coeficientes que aparecen en (2.58) y (2.59), que están definidos en el Apéndice A, contienen los términos de

acoplamiento entre las propiedades eléctricas y mecánicas del medio, a través de los coeficientes que aparecen en las ecuaciones de evolución (2.46)-(2.48).

Es muy importante hacer notar que la TIE le ha asignado una forma analítica a \hat{M} y a $\hat{\lambda}$ en términos de (k, ω) lo cual no se logra por la TIL, en donde a estas cantidades las representan como coeficientes de transporte constantes.

En la próxima sección se simplificará la ecuación (2.57) al considerar la dirección longitudinal de desplazamiento de la carga eléctrica con el vector de dispersión.

2.7 FLUJO UNIDIRECCIONAL DE CARGA ELECTRICA: LA SIMPLIFICACION DEL PROBLEMA GENERAL.

Los resultados obtenidos en la sección anterior se pueden simplificar haciendo que la dirección del desplazamiento de las cargas eléctricas coincida con el eje z, proponiendo a este eje como la dirección longitudinal. En este caso, la ecuación (2.43) toma la forma

$$s \hat{\delta p}(k, s) + ik \hat{\delta p}_z = \delta p(k, 0) \quad (2.60)$$

en donde $\hat{\delta p}_z = \rho_0 \hat{\delta \phi}_z$.

Por su parte, la expresión para la conservación del momento, ecuación (2.54), toma la forma

$$\frac{1k}{K_{\phi} \rho_0} \delta \hat{\rho} + \left(s + \hat{M}_{zz} k^2 \right) \delta \hat{p}_z +$$

(2.61)

$$+ \left(-\frac{c_p}{K_{\phi}} + \left(\frac{B}{3} + \mathcal{F} \right) k^2 \right) 1k \delta \hat{\phi} = \delta p_z^{(0)}$$

en donde, de acuerdo a (2.55), $\hat{M}_{zz}(k, \omega)$ se escribe ahora como

$$\hat{M}_{zz}(k, \omega) = \left(\mathcal{E}' - \left(\frac{M}{3} + \mathcal{E} k^2 \right) \right) I_{zz} \quad (2.62)$$

debido a que, para el caso unidireccional, el tensor $e_k e_k$ de la ecuación (2.55), se transforma en el tensor identidad I_{zz} .

Finalmente, la ecuación de conservación de carga (2.56) en el caso unidimensional, se escribe en la forma

$$-\frac{s}{\rho_0 \epsilon_0} \delta \hat{\rho} + \mathcal{E}' \cdot \frac{k^2}{\rho_0^2 c} 1k \delta \hat{p}_z +$$

(2.63)

$$+ \left(\left(s - \frac{D k^2}{\rho_0^2 c} \right) \right) \delta \hat{\phi} = \frac{-1}{\rho_0 \epsilon_0} \delta p^{(0)} + \delta \phi^{(0)}$$

De esta manera, se ha logrado reducir las ecuaciones de conservación al caso unidireccional, las que escritas en forma matricial son dadas por

$$\begin{bmatrix} s & ik & 0 \\ \frac{ik}{K_\phi \rho_0} & (s + \hat{M}_{zz} k^2) & \left(\frac{-c_p}{K_\phi} + \left(-\frac{B}{3} + \mathcal{F}\right) k^2 \right) ik \\ \frac{-s}{\rho_0 \epsilon_0} & \mathcal{E}' \frac{k^2}{\rho_0^2 \epsilon} ik & \left(s - \frac{D k^2}{\rho_0^2 \epsilon} \right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{\delta \rho} \\ \hat{\delta p}_z \\ \hat{\delta \phi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta \rho(0) \\ \delta p_z(0) \\ \frac{-\delta \rho(0)}{\rho_0 \epsilon_0} + \delta \phi(0) \end{bmatrix} \quad (2.64)$$

De la misma manera, si comparamos término a término las matrices (1.30) y (2.64), tenemos que la forma analítica del módulo longitudinal de esfuerzos $\hat{M}_{zz}(k, s)$ para un medio conductor viscoelástico está dado por

$$\hat{M}_{zz}(k, s) = \rho_0 \hat{M}_{zz}(k, s)$$

o bien

$$\hat{M}_{zz}(k, s) = \rho_0 \left(\mathcal{E}' - \left(-\frac{d}{3} + \mathcal{E} k^2\right) \right) I_{zz} \quad (2.65)$$

Para el caso de la conductividad eléctrica longitudinal $\hat{\lambda}_{zz}(k, s)$, comparamos (1.30) y (2.64) de lo cual tenemos

$$\hat{\lambda}_{zz}(k, s) = \hat{\lambda}_{|zz} = \mathcal{D}(k, s) \quad (2.66)$$

en donde (2.65) y (2.66) representan las versiones longitudinales de las ecuaciones (2.58) y (2.59), respectivamente.

Como una consecuencia al considerar el desplazamiento de la carga eléctrica en una dirección particular, debemos señalar que

las ecuaciones (2.65) y (2.66) describen la respuesta anisotrópica tanto del módulo de esfuerzos como de la conductividad eléctrica para un sistema conductor viscoelástico, debido a que las ecuaciones de evolución para las variables no conservadas (2.46)-(2.48) contienen términos de acoplamiento en ecuaciones de diferente orden tensorial.¹⁴

Sin embargo, de acuerdo al principio de Curie, vamos a simplificar estas expresiones y considerar la respuesta isotrópica, que a continuación se describe.

Por el principio de Curie, los coeficientes A_2 , B_2 , B_3 y C_2 de las ecuaciones (2.46)-(2.48) deben anularse como una consecuencia de que en un medio isotrópico los flujos y las fuerzas termodinámicas de diferente carácter tensorial no interfieren.¹⁴ De esta manera, el módulo longitudinal de esfuerzos $\hat{M}_{iso\ zz}^{\wedge}(s)$ para el caso de respuesta isotrópica es dado por

$$\hat{M}_{iso\ zz}^{\wedge}(s) = \left(-\frac{\hat{M}_{iso}^{\wedge}(s)}{3} + \hat{\epsilon}'_{iso}(s) \right) l_{zz} \quad (2.67)$$

Introduciendo este resultado en ecuación (2.65) se tiene

$$\hat{M}_{iso\ zz}^{\wedge}(s) = \rho_0 \left(-\frac{\hat{M}_{iso}^{\wedge}(s)}{3} + \hat{\epsilon}'_{iso}(s) \right)$$

o bien, haciendo uso de $\hat{M}_{iso}^{\wedge}(s)$ y $\hat{\epsilon}'_{iso}(s)$

$$\hat{M}_{iso\ zz}^{\wedge}(s) = -\frac{A_1}{3(\tau_1 s + 1)} - \frac{C_1}{(\tau_3 s + 1)} \quad (2.68)$$

la cual coincide, de manera funcional, con la forma de la ecuación (50) obtenida por Goldstein y Garcia-Colin en la referencia 3 y con la relación (41) de la referencia 9 de los mismos autores.

La conductividad eléctrica en el caso de respuesta isotrópica se obtiene haciendo B_2 y B_3 igual a cero y entonces

$$\hat{\lambda}_{\text{Iso}}^{\text{zz}}(s) = D_{\text{Iso}}(s) \quad (2.69)$$

o bien, escribiendo explícitamente $D_{\text{Iso}}(s)$, el coeficiente de la conductividad eléctrica para el caso unidimensional en un medio conductor viscoelástico isotrópico $\hat{\lambda}_{\text{Iso}}^{\text{zz}}(s)$ es dado por

$$\hat{\lambda}_{\text{Iso}}^{\text{zz}}(s) = \frac{B_1}{\tau_2 s + 1} \quad (2.70)$$

en donde los coeficientes $A_{\text{Iso}}(s)$, $D_{\text{Iso}}(s)$ y $\epsilon'_{\text{Iso}}(s)$ quedan definidos en el Apéndice B. La ecuación (2.70) tiene la misma forma funcional que la relación (53) de la referencia 3 y que (46) de la referencia 9.

Lo que significa que las ecuaciones (2.68) y (2.70) tengan la misma forma funcional, es que para un proceso de difusión, ya sea térmico o eléctrico, las expresiones para el módulo longitudinal de esfuerzos y la conductividad eléctrica conservan su misma estructura analítica y quedan expresados en función de los tiempos de relajamiento correspondientes a los procesos mecánicos y eléctricos, respectivamente.

Debemos notar que la ecuación (2.70) claramente refleja un proceso de conducción, el cual decae exponencialmente en el tiempo con un tiempo de relajamiento τ_2 dado por (2.26).

Las ecuaciones constitutivas para las variables no conservadas, es decir los flujos, están relacionadas a las fuerzas termodinámicas a través de las propiedades de transporte de la solución, estos son, el módulo longitudinal de esfuerzos y el coeficiente de conductividad eléctrica.

Es importante resaltar aquí, que tanto el módulo longitudinal de esfuerzos como la conductividad eléctrica deben ser obtenidos generalmente de manera experimental a través de dispersión de luz.

Aquí hemos dado las expresiones analíticas para ambos coeficientes de transporte en términos de los coeficientes fenomenológicos que la TIE ha introducido y que, como ya se ha mencionado, representan una gran ventaja sobre aquellos obtenidos por TIL.

En el siguiente capítulo vamos a calcular la función de correlación de la densidad \hat{C} , quien tiene su importancia debido a que es ésta la vía a través de la cual se relaciona la teoría con los datos de futuros desarrollos experimentales.

LA FUNCIÓN DE CORRELACION DE LA DENSIDAD DE MASA

3.1 LA DISPERSION DE LUZ: EL ESPECTRO DE DISPERSION DE
RAYLEIGH-BRILLOUIN.

En los dos capítulos anteriores hemos deducido las ecuaciones de evolución para las variables que describen la fenomenología de un medio conductor viscoelástico bajo los conceptos de dos teorías diferentes.

Estas ecuaciones han sido escritas en forma matricial y son dadas por la relación (1.26), para el caso de la Termodinámica Irreversible Lineal y por la expresión (2.57) para la Termodinámica Irreversible Extendida.

La ecuación (2.57) se presenta en términos de operadores diferenciales tridimensionales y describe la respuesta anisotrópica de un medio conductor viscoelástico. Sin embargo, bajo la simplificación de un problema unidimensional, las ecuaciones (1.26) y (2.57) se reducen a aquellas dadas por (1.30) y (2.64), respectivamente.

En este capítulo vamos a considerar las ecuaciones (1.30) y (2.64) para dar la forma analítica a la función de correlación de las fluctuaciones de la densidad de masa.

El interés por calcular la forma analítica de la función de correlación radica en que es ésta a través de la cual se realiza la conexión entre la teoría y el experimento.

Como se mencionó antes, la técnica experimental para determinar indirectamente las propiedades de transporte es la dispersión de luz.

La dispersión de luz ocurre como un resultado de la fluctuación espacial y temporal del tensor dieléctrico del medio. En los medios viscoelásticos, la fluctuación del tensor dieléctrico se origina por la fluctuación de la densidad y la anisotropía del tensor dieléctrico.^{1,16}

Esta técnica experimental da origen a un espectro de dispersión conocido como la dispersión de Rayleigh-Brillouin, el cual se ha utilizado para extraer información sobre el movimiento de traslación de las moléculas del medio.^{15,17} Esta información no puede ser explicada en términos de la teoría clásica de la hidrodinámica¹⁸ en donde los coeficientes de transporte aparecen como cantidades constantes y no en función de la frecuencia.

Vamos a introducir la notación VV, VH y HH que se refiere a la configuración de la dispersión de luz con respecto al plano de dispersión. La segunda inicial de los dos primeros pares de arriba V y H indican que el vector de polarización de la luz incidente es, respectivamente, vertical y horizontal al plano de dispersión. Mientras que la primera inicial V y H se refieren al vector de polarización de la luz dispersada, la cual es vertical y horizontal, respectivamente.²²

A un ángulo de dispersión de 90° , la luz dispersada que se observa en una configuración de dispersión polarizada VV, es una superposición de la componente isotrópica, producto de la fluctuación de la densidad, y de la componente anisotrópica,

debido a la fluctuación orientacional. Por otro lado, la luz dispersada que se observa en una configuración de dispersión depolarizada VH es debido sólo a las fluctuaciones anisotrópicas.^{19,20} De este modo, cuando se mide experimentalmente los espectros de dispersión VV y VH, es posible obtener únicamente la componente isotrópica, que para nuestros propósitos resulta de suma importancia y será discutida a continuación.

3.2 LA FUNCION DE CORRELACION DE LA DENSIDAD: LA COMPONENTE ISOTROPICA DEL ESPECTRO DE DISPERSION.

La intensidad de la distribución de la componente isotrópica del espectro de Rayleigh-Brillouin observada a un ángulo de dispersión θ , es proporcional a la transformada de Fourier de la función de correlación¹⁹ de la densidad de masa, definida por¹⁶

$$\hat{C}(k, s) = \langle \delta \hat{\rho}(k, s) \delta \rho(k, 0) \rangle \quad (3.1)$$

en donde k es el vector de dispersión cuya amplitud es dada por la relación de Bragg

$$k = |k| = \frac{4\pi n}{\lambda_1} \text{Sen } \frac{\theta}{2}$$

con λ_1 la longitud de onda de la luz incidente en el vacío y n el índice de refracción del medio dispersor. Para el caso de un medio viscoelástico isotrópico, el espectro de dispersión de luz depende únicamente de la amplitud del vector de dispersión.

A continuación, vamos a construir la función de correlación a partir de las dos matrices dadas por (1.30) y (2.64).

Considerando primero la ecuación (1.30), debemos encontrar la solución de $\delta\hat{\rho}(k,s)$, $\delta\hat{p}_z(k,s)$ y $\delta\hat{\phi}(k,s)$ en términos de las cantidades $\delta\rho(k,0)$, $\delta p_z(k,0)$ y $\delta\phi(k,0)$.

Con un sencillo desarrollo algebraico, encontramos que las soluciones son dadas por

$$\begin{aligned} \langle \delta\hat{\rho}(k,s) | = & \frac{1}{\Theta(k,s)} \left\{ \left[s + \frac{\hat{M}_{zz}}{\rho_0} k^2 \right] \left[s - \frac{\hat{\lambda}_{zz}}{\rho_0^2 c} k^2 \right] \langle \delta\rho(k,0) | - \right. \\ & \left. - ik \left[s - \frac{\hat{\lambda}_{zz}}{\rho_0^2 c} k^2 \right] \langle \delta p_z(k,0) | + \frac{c_p k^2}{K_\phi} \left[- \langle \frac{\delta\rho(k,0)}{\rho_0 c_s} | + \langle \delta\phi(k,0) | \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \langle \delta\hat{p}_z(k,s) | = & \frac{1}{\Theta(k,s)} \left\{ \left[\frac{iks c_p}{K_\phi \rho_0 c_s} - \frac{ik}{K_\phi \rho_0} \left[s - \frac{\hat{\lambda}_{zz}}{\rho_0^2 c} k^2 \right] \right] \langle \delta\rho(k,0) | + \right. \\ & \left. + s \left[s - \frac{\hat{\lambda}_{zz}}{\rho_0^2 c} k^2 \right] \langle \delta p_z(k,0) | + \frac{c_p s ik}{K_\phi} \left[- \langle \frac{\delta\rho(k,0)}{\rho_0 c_s} | + \langle \delta\phi(k,0) | \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \langle \delta\hat{\phi}(k,s) | = & \frac{1}{\Theta(k,s)} \left\{ \frac{s}{\rho_0 c_s} \left[s + \frac{\hat{M}_{zz}}{\rho_0} k^2 \right] \langle \delta\rho(k,0) | - \frac{iks}{\rho_0 c_s} \langle \delta p_z(k,0) | + \right. \\ & \left. + \left[\frac{k^2}{K_\phi \rho_0} + s \left(s + \frac{\hat{M}_{zz}}{\rho_0} k^2 \right) \right] \left[- \langle \frac{\delta\rho(k,0)}{\rho_0 c_s} | + \langle \delta\phi(k,0) | \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.4)$$

en donde

$$\Theta(k,s) = \left[s \left(s + \frac{\hat{M}_{zz}}{\rho_0} k^2 \right) + \frac{k^2}{K_\phi \rho_0} \right] \left[s - \frac{\hat{\lambda}_{zz}}{\rho_0^2 c} k^2 \right] - \frac{sk^2 c_p}{K_\phi \rho_0 c_s} \quad (3.5)$$

A partir de la solución de $\hat{\delta\rho}(k,s)$, podemos construir la función de correlación por la multiplicación de $\hat{\delta\rho}(k,s)$ con $\hat{\delta\rho}(k,0)$ seguido por el promedio sobre el ensamble. Usando el hecho de que $\delta\rho(k,0)$, $\delta p_x(k,0)$ y $\delta\phi(k,0)$ son estadísticamente independientes, esto es, $\langle\delta p_x(k,0)\delta\rho(k,0)\rangle = 0 = \langle\delta\phi(k,0)\delta\rho(k,0)\rangle$, tenemos que la función de correlación es

Es importante mencionar que en este trabajo sólo se calculará la función de correlación de la densidad de masa, debido a que es la parte real de ésta la que se asocia con la componente isotrópica del espectro de Rayleigh-Brillouin.

$$\hat{C}(k,s) = \frac{s + \frac{k^2}{\rho_0} \hat{M}_{zz}(k,s)}{s \left[s + \frac{k^2}{\rho_0} \hat{M}_{zz}(k,s) \right] + \frac{k^2}{K_\phi \rho_0}} S_\rho(k) \quad (3.6)$$

en donde definimos el módulo longitudinal efectivo $\hat{M}_{zz}(k,s)$ por

$$\hat{M}_{zz}(k,s) = \hat{M}_{zz}(s) - \frac{c_p}{c_\phi K_\phi \left[s - \frac{\lambda_{zz}(s)}{\rho_0^2 c} k^2 \right]} \quad (3.7)$$

en la cual se muestra claramente la relación entre \hat{M}_{zz} y \hat{M}_{zz} . $S_\rho(k)$ es el factor de estructura estático para la densidad y está dado por

$$S_\rho(k) = \langle\delta\rho(k,0)\delta\rho(k,0)\rangle = \langle|\delta\rho(k,0)|^2\rangle \quad (3.8)$$

Del mismo modo, considerando la ecuación (2.64) obtenemos las soluciones para $\delta\hat{\rho}(k, \omega)$, $\delta\hat{p}_z(k, \omega)$ y $\delta\hat{\phi}(k, \omega)$ dadas por

$$\begin{aligned} \langle \delta\hat{\rho}(k, \omega) | &= \frac{1}{\Theta_{An1}(k, \omega)} \left\{ \left[-\frac{c_p}{K_\phi} + \left(\frac{\beta}{3} + \mathfrak{F}\right) k^2 \right] \left[\mathfrak{E}'', \frac{k^2}{\rho_0^2 \epsilon} \right] k^2 + \right. \\ &+ \left[s + \hat{M}_{zz} k^2 \right] \left[s - \frac{\mathcal{D} k^2}{\rho_0^2 \epsilon} \right] \left. \right\} \langle \delta\rho(k, 0) | - ik \left[s - \frac{\mathcal{D} k^2}{\rho_0^2 \epsilon} \right] \langle \delta p_z(k, 0) | - \\ &- k^2 \left[-\frac{c_p}{K_\phi} + \left(\frac{\beta}{3} + \mathfrak{F}\right) k^2 \right] \left[-\langle \frac{\delta\rho(k, 0)}{\rho_0 \epsilon_0} | + \langle \delta\phi(k, 0) | \right] \left. \right\} \quad (3.9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \delta\hat{p}_z(k, \omega) | &= \frac{1}{\Theta_{An1}(k, \omega)} \left\{ ik \left[\frac{-s}{\rho_0 \epsilon_0} \left[-\frac{c_p}{K_\phi} + \left(\frac{\beta}{3} + \mathfrak{F}\right) k^2 \right] - \right. \right. \\ &- \left. \frac{1}{K_\phi \rho_0} \left[s - \frac{\mathcal{D} k^2}{\rho_0^2 \epsilon} \right] \right\} \langle \delta\rho(k, 0) | + s \left[s - \frac{\mathcal{D} k^2}{\rho_0^2 \epsilon} \right] \langle \delta p_z(k, 0) | - \\ &- ik s \left[-\frac{c_p}{K_\phi} + \left(\frac{\beta}{3} + \mathfrak{F}\right) k^2 \right] \left[-\langle \frac{\delta\rho(k, 0)}{\rho_0 \epsilon_0} | + \langle \delta\phi(k, 0) | \right] \left. \right\} \quad (3.10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \delta\hat{\phi}(k, \omega) | &= \frac{1}{\Theta_{An1}(k, \omega)} \left\{ \left[\frac{s}{\rho_0 \epsilon_0} \left[s + \hat{M}_{zz} k^2 \right] - \frac{k^2}{K_\phi \rho_0} \left[\mathfrak{E}'', \frac{k^2}{\rho_0^2 \epsilon} \right] \right] \langle \delta\rho(k, 0) | + \right. \\ &+ ik s \left[\frac{-1}{\rho_0 \epsilon_0} - \mathfrak{E}'', \frac{k^2}{\rho_0^2 \epsilon} \right] \langle \delta p_z(k, 0) | + \\ &+ \left. \left[\frac{k^2}{K_\phi \rho_0} + s \left[s + \hat{M}_{zz} k^2 \right] \right] \left[-\langle \frac{\delta\rho(k, 0)}{\rho_0 \epsilon_0} | + \langle \delta\phi(k, 0) | \right] \right\} \quad (3.11) \end{aligned}$$

en donde

$$\begin{aligned} \Theta_{An1}(k, \omega) &= \left[-\frac{c_p}{K_\phi} + \left(\frac{\beta}{3} + \mathfrak{F}\right) k^2 \right] \left[\mathfrak{E}'', \frac{k^2}{\rho_0^2 \epsilon} \right] k^2 s + \frac{s k^2}{\rho_0 \epsilon_0} + \\ &+ \left[\frac{k^2}{K_\phi \rho_0} + s \left(s + \hat{M}_{zz} k^2 \right) \right] \left[s - \frac{\mathcal{D} k^2}{\rho_0^2 \epsilon} \right] \quad (3.12) \end{aligned}$$

Con la solución de $\hat{\delta\rho}(k,s)$ y bajo las mismas condiciones que conducen a (3.6), obtenemos la función de correlación $\hat{C}_{Ani}(k,s)$ para la respuesta anisotrópica de un medio viscoelástico

$$\hat{C}_{Ani}(k,s) = \frac{s + \frac{k^2}{\rho_0} \hat{\mathfrak{M}}_{Ani,zz}(k,s)}{s \left[s + \frac{k^2}{\rho_0} \hat{\mathfrak{M}}_{Ani,zz}(k,s) \right] + \frac{k^2}{K_\phi \rho_0}} S_\rho(k) \quad (3.13)$$

en donde la respuesta anisotrópica del módulo longitudinal efectivo $\hat{\mathfrak{M}}_{Ani,zz}(k,s)$ es definido por

$$\hat{\mathfrak{M}}_{Ani,zz}(k,s) = \hat{M}_{Ani,zz}(k,s) \rho_0 + \frac{\left[\epsilon'' \frac{k^2}{\rho_0 c} + \frac{1}{\epsilon'} \right] \left[-\frac{c_P}{K_\phi} + \left(-\frac{8}{3} + \mathfrak{F} \right) k^2 \right]}{\left[s - \frac{D k^2}{\rho_0^2 c} \right]} \quad (3.14)$$

Debemos hacer notar que las ecuaciones (3.6) y (3.7) presentan la misma forma que (3.13) y (3.14), respectivamente. Este hecho coincide con el resultado ya establecido por Wang y Fischer en su ecuación (55) y (56), aunque éstas hayan sido considerando los efectos de la fluctuación de la temperatura en un medio viscoelástico. Claramente se observa que cuando se incluyan los efectos de la fluctuación del potencial eléctrico, seguiremos obteniendo la misma forma para la función de correlación y sólo será modificado el módulo longitudinal de esfuerzos.

La ecuación (3.7) muestra claramente que los efectos eléctricos reducen el módulo longitudinal que se obtiene por TIL. Mientras que por TIE se obtiene (3.14) quien contempla que la interdependencia entre las propiedades mecánicas y eléctricas

reducen el módulo longitudinal de esfuerzos, debido a los acoplamientos entre las reacciones mecánicas y eléctricas en dicha fluctuación.

3.3. LA FUNCION DE CORRELACION ISOTROPICA: EL PRINCIPIO DE CURIE.

Vamos a centrar nuestra atención en la función de correlación $\hat{C}_{Ani}^{\wedge}(k, s)$ dada por (3.13), la cual, con ayuda de (3.9) y (3.12) escribimos en la forma

$$\hat{C}_{Ani}^{\wedge}(k, s) = \frac{1}{\Theta_{Ani}(k, s)} \left\{ \left[-\frac{c_p}{K_{\phi}} + \left(\frac{B}{3} + \mathcal{F}\right) k^2 \right] \left[\epsilon'' \frac{k^2}{\rho_0^2 \epsilon} \right] k^2 + \left[s + \hat{M}_{Ani}^{\wedge} k^2 \right] \left[s - \frac{D}{\rho_0^2 \epsilon} k^2 \right] + \frac{k^2}{\rho_0 \epsilon} \left[-\frac{c_p}{K_{\phi}} + \left(\frac{B}{3} + \mathcal{F}\right) k^2 \right] \right\} S_{\rho}(k) \quad (3.15)$$

Esta ecuación representa la respuesta anisotrópica de la función de correlación de la densidad de masa para el caso de un medio viscoelástico en términos de las variables del espacio de Fourier-Laplace. Sin embargo, vamos a simplificar la ecuación (3.15) la cual reduciremos al caso de la respuesta isotrópico del medio utilizando el principio de Curie. De acuerdo con este principio, los coeficientes de acoplamiento A_2 , B_2 , B_3 y C_2 de las ecuaciones de evolución para $\hat{p}_v^{\wedge}(k, s)$, $\hat{J}_o^{\wedge}(k, s)$ y $\hat{P}(k, s)$, dados por (2.46)-(2.48), respectivamente, deben anularse. Esto hace que las ecuaciones del Apéndice A se transformen en los coeficientes de respuesta isotrópico y sean dados por aquellos contenidos en el Apéndice B. Esto conduce a escribir la ecuación (3.15) en la forma

$$\hat{C}_{\text{iso}}^{\wedge}(k, s) = \frac{s + \frac{k^2}{\rho_0} \hat{\mathfrak{M}}_{\text{iso}zz}^{\wedge}(k, s)}{s \left[s + \frac{k^2}{\rho_0} \hat{\mathfrak{M}}_{\text{iso}zz}^{\wedge}(k, s) \right] + \frac{k^2}{K_{\phi} \rho_0}} S_{\rho}(k) \quad (3.16)$$

en donde el módulo longitudinal efectivo para el caso isotrópico está dado por

$$\hat{\mathfrak{M}}_{\text{iso}zz}^{\wedge}(k, s) = \hat{M}_{\text{iso}zz}^{\wedge}(s) \rho_0 - \frac{c_p}{c_{\phi} K_{\phi} \left[s - \frac{D_{\text{iso}} k^2}{\rho_0^2 c} \right]} \quad (3.17)$$

Como era de esperarse, las funciones de correlación de las ecuaciones (3.6) y (3.16) tienen la misma forma funcional.

Por otro lado, debemos observar que los módulos longitudinales efectivos de las ecuaciones (3.7) y (3.17) son idénticos entre sí. Esto resulta más claro cuando notamos que el coeficiente de la conductividad eléctrica es dado por (2.69).

Como se puede observar, la función de correlación y el módulo longitudinal efectivo, dados por las relaciones (3.6) y (3.7), respectivamente, las cuales se obtienen bajo los conceptos de la Termodinámica Irreversible Lineal, resultan ser un caso particular de las ecuaciones (3.13) y (3.14), que provienen de los postulados de la Termodinámica Irreversible Extendida.

Esto significa que la TIE proporciona información más general sobre las funciones dinámicas que describen el comportamiento de un medio conductor viscoelástico, debido a que si aplicamos el principio de Curie a las ecuaciones (3.13) y (3.14), éstas se

reducen a las relaciones (3.6) y (3.7), respectivamente. Lo que significa que la Termodinámica Irreversible Lineal sólo describe la fenomenología de la respuesta isotrópica de un medio conductor viscoelástico.

3.4 LA DENSIDAD ESPECTRAL: LA RELACION TEORIA-EXPERIMENTO.

La parte isotrópica del espectro de Rayleigh-Brillouin para un medio viscoelástico es proporcional a la transformada de Fourier de la función de correlación.¹⁹ Esta componente isotrópica puede ser medida experimentalmente y corresponde a la parte real de la función de correlación normalizada definida por¹

$$\hat{S}(k, s) = \frac{\hat{C}(k, s)}{S(k)} \quad (3.18)$$

haciendo uso de la definición de la transformada de Fourier tenemos

$$\hat{S}(k, s) = \frac{1}{S(k)} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} C(k, t) \quad (3.19)$$

o bien

$$\hat{S}(k, s) = \hat{I}(k, s) - i \hat{H}(k, s) \quad (3.20)$$

donde \hat{I} y \hat{H} son las transformadas coseno y seno de la función de correlación normalizada y están definidas por

$$\hat{I}(k, \omega) = \frac{1}{S(k)} \int_0^{\infty} dt \cos(\omega t) C(k, t) \quad (3.21)$$

$$\hat{H}(k, \omega) = \frac{1}{S(k)} \int_0^{\infty} dt \sin(\omega t) C(k, t) \quad (3.22)$$

La función $\hat{I}(k, \omega)$ es especialmente importante porque ésta corresponde a la densidad espectral que puede ser medida directamente en un experimento de dispersión de luz.

Para escribir la forma analítica de la densidad espectral, vamos primero a considerar la función de correlación dada por la ecuación (3.6), en la cual sustituimos el módulo longitudinal efectivo $\hat{M}(k, \omega)$ dado por (3.7). Al tomar la parte real tenemos

$$\hat{I}(k, \omega) = \frac{\omega_{\phi}^2}{\Delta_L} \left[\frac{k^2 M'_{zz}}{\rho_0 \omega} + \frac{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_0} \omega_{\phi}^2 \left[\frac{\lambda' k^2}{\rho_0^2 c} \right]}{\left[\frac{\lambda' k^2}{\rho_0^2 c} \right]^2 + \left[\omega - \frac{\lambda'' k^2}{\rho_0^2 c} \right]^2} \right] \quad (3.23)$$

con

$$\Delta_L = \left[\omega_{\phi}^2 - \omega^2 + \frac{k^2 M'_{zz}}{\rho_0} - \frac{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_0} \omega_{\phi}^2 \omega \left[\omega - \frac{\lambda'' k^2}{\rho_0^2 c} \right]}{\left[\frac{\lambda' k^2}{\rho_0^2 c} \right]^2 + \left[\omega - \frac{\lambda'' k^2}{\rho_0^2 c} \right]^2} \right]^2 + \left[\frac{k^2 M'_{zz}}{\rho_0} + \frac{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_0} \omega_{\phi}^2 \omega \left[\frac{\lambda' k^2}{\rho_0^2 c} \right]}{\left[\frac{\lambda' k^2}{\rho_0^2 c} \right]^2 + \left[\omega - \frac{\lambda'' k^2}{\rho_0^2 c} \right]^2} \right]^2 \quad (3.24)$$

en donde M'_{zz} y M''_{zz} son la parte real e imaginaria del módulo longitudinal de esfuerzos \hat{M}_{zz} y, λ' y λ'' la parte real e imaginaria de la conductividad eléctrica $\hat{\lambda}_{zz}$, respectivamente, los cuales se han obtenido a partir de las definiciones

$$\hat{M}_{zz} = i\omega \hat{M}_{zz} = M'_{zz} + iM''_{zz} \quad (3.25)$$

$$\hat{\lambda}_{zz} = \lambda'_{zz} + i\lambda''_{zz}$$

y también hemos definido ω_{ϕ}^2 de la forma

$$\omega_{\phi}^2 = \frac{k^2}{k_{\phi} \rho_0} \quad (3.26)$$

Del mismo modo, al tomar la parte real de la función de correlación, dada por (3.16), después de sustituir el módulo longitudinal efectivo para el caso isotrópico, ecuación (3.17), tenemos

$$f(k, \omega) = \frac{\omega_{\phi}^2}{\Delta_E} \left[\frac{k^2}{\rho_0} \left[-\frac{A_1}{3} - \frac{C_1}{1+\tau_1^2 \omega^2} \right] + \frac{\frac{c_p}{c_0} \omega_{\phi}^2 \frac{k^2}{\rho_0^2 c} \frac{B_1}{1+\tau_2^2 \omega^2}}{\left[\frac{k^2}{\rho_0^2 c} \frac{B_1}{1+\tau_2^2 \omega^2} \right]^2 + \left[\omega + \frac{k^2 \tau_2 \omega B_1}{\rho_0^2 c (1+\tau_2^2 \omega^2)} \right]^2} \right] \quad (3.27)$$

en donde

$$\Delta_{\epsilon} = \left[\omega_{\phi}^2 - \omega^2 - \frac{\frac{c_p}{c_0} \omega^2 \omega \left[\omega + \frac{k^2 \tau_2 \omega B_1}{\rho_0^2 c (1 + \tau_2^2 \omega^2)} \right]}{\left[\frac{k^2}{\rho_0^2 c} \frac{B_1}{1 + \tau_2^2 \omega^2} \right]^2 + \left[\omega + \frac{k^2 \tau_2 \omega B_1}{\rho_0^2 c (1 + \tau_2^2 \omega^2)} \right]^2} + \right. \\ \left. + \frac{k^2}{\rho_0} \left[-\frac{A_1}{3} \frac{\tau_1 \omega^2}{1 + \tau_1^2 \omega^2} - \frac{C_1 \tau_3 \omega^2}{1 + \tau_3^2 \omega^2} \right] \right]^2 + \left[\frac{k^2}{\rho_0} \left[-\frac{A_1}{3} \frac{\omega}{1 + \tau_1^2 \omega^2} - \frac{C_1 \omega}{1 + \tau_3^2 \omega^2} \right] + \right. \\ \left. + \frac{\frac{c_p}{c_0} \omega^2 \omega \frac{k^2}{\rho_0^2 c} \frac{B_1}{1 + \tau_2^2 \omega^2}}{\left[\frac{k^2}{\rho_0^2 c} \frac{B_1}{1 + \tau_2^2 \omega^2} \right]^2 + \left[\omega + \frac{k^2 \tau_2 \omega B_1}{\rho_0^2 c (1 + \tau_2^2 \omega^2)} \right]^2} \right]^2 \quad (3.28)$$

en donde hemos hecho uso de las ecuaciones del Apéndice B.

Al comparar las ecuaciones (3.24) y (3.28) se observa claramente que la parte real e imaginaria del módulo longitudinal de esfuerzos están dados por

$$M'_{zz} = -\frac{A_1}{3} \frac{\tau_1 \omega^2}{1 + \tau_1^2 \omega^2} - \frac{C_1 \tau_3 \omega^2}{1 + \tau_3^2 \omega^2} \quad (3.29)$$

y

$$M''_{zz} = -\frac{A_1}{3} \frac{\omega}{1 + \tau_1^2 \omega^2} - \frac{C_1 \omega}{1 + \tau_3^2 \omega^2} \quad (3.30)$$

en donde las cantidades A_1 y C_1 que aparecen como coeficientes en las ecuaciones de evolución (2.23) y (2.29), respectivamente, pueden ser definidas como los coeficientes de viscosidad. Es decir $-A_1 \equiv \zeta$ y $-C_1 \equiv \eta$, en donde ζ es el coeficiente de la viscosidad volumétrica y η la viscosidad cortante.

De esta manera (3.29) y (3.30) toman la forma

$$M'_{zz} = \frac{\zeta}{3} \frac{\tau_1 \omega^2}{1 + \tau_1^2 \omega^2} + \frac{\eta \tau_3 \omega^2}{1 + \tau_3^2 \omega^2} \quad (3.31)$$

$$M''_{zz} = \frac{\zeta}{3} \frac{\omega}{1 + \tau_1^2 \omega^2} + \frac{\eta \omega}{1 + \tau_3^2 \omega^2} \quad (3.32)$$

en donde claramente se manifiesta que el módulo longitudinal de esfuerzos es función de los tiempos de relajamiento de los esfuerzos longitudinales y cortantes.

Del mismo modo, comparando las ecuaciones (3.24) y (3.28) tenemos que la parte real e imaginaria de la conductividad eléctrica, correspondientes a la parte disipativa y conservativa, respectivamente, toman la forma

$$\lambda' = \frac{B_1}{1 + \tau_2^2 \omega^2} \quad (3.33)$$

y

$$\lambda'' = - \frac{B_1 \tau_2 \omega}{1 + \tau_2^2 \omega^2} \quad (3.34)$$

y de la ecuación (2.27) podemos definir $B_1 = \lambda_e$ y entonces

$$\lambda' = - \frac{\lambda_e}{1 + \tau_2^2 \omega^2} \quad (3.35)$$

$$\lambda'' = \frac{\lambda_e \tau_2 \omega}{1 + \tau_2^2 \omega^2} \quad (3.36)$$

en donde se observa que la parte disipativa y conservativa de la conductividad eléctrica dependen del relajamiento del flujo eléctrico por medio de τ_2 .

La ecuación (3.23), junto con (3.24) son el resultado general para la densidad espectral de Rayleigh-Brillouin. Como se puede notar en estas ecuaciones, para una k y ω dada, $I(k, \omega)$ depende de la parte real e imaginaria del módulo longitudinal de esfuerzos $M'_{zz}(\omega)$ y $M''_{zz}(\omega)$, respectivamente, y de los parámetros λ' , λ'' , K_ϕ , ϵ , ϵ_p , ϵ_e y ρ_0 . Desafortunadamente, $M'_{zz}(\omega)$ y $M''_{zz}(\omega)$ no son conocidos generalmente, así que no resulta directo calcular $I(k, \omega)$ de primeros principios. Por tal razón, se considera la posibilidad de utilizar experimentos de dispersión de luz para obtener $M'_{zz}(\omega)$ y $M''_{zz}(\omega)$, considerando que el espectro de Rayleigh-Brillouin pudiera ser medido con buena precisión. Sin embargo, debemos esperar que estas cantidades dependan del tiempo debido a que el módulo longitudinal de esfuerzos debe experimentar un proceso de relajamiento.

Con estas ideas y con el objeto de graficar la ecuación (3.23), vamos a considerar que nuestro sistema corresponde a un elemento de Maxwell simple, de tal manera que¹⁹

$$M'_{zz}(\omega) = \frac{\alpha \omega^2 \tau_s^2}{1 + \omega^2 \tau_s^2} \quad (3.37)$$

y

$$M''_{zz}(\omega) = \frac{\alpha \omega \tau_s}{1 + \omega^2 \tau_s^2} \quad (3.38)$$

en donde τ_s es el tiempo de relajamiento y representa el proceso de relajamiento del módulo longitudinal de esfuerzos.

Por lo tanto, el espectro teórico se calcula a partir de la ecuación (3.23), con la ayuda de (3.24), (3.37) y (3.38), considerando a $\lambda', \lambda'', K_\phi, \epsilon, \epsilon_p, \epsilon_e, \rho_0, \alpha$ y τ_e como parámetros de ajuste. El espectro de dispersión se muestra en la Figura 3.1 y los parámetros utilizados para su cálculo están dados al pie de la misma figura. Debemos señalar que el espectro de dispersión está formado por tres componentes; una componente central llamada pico de Rayleigh, cuyo ancho de banda es Γ_R y dos componentes laterales simétricas conocidas como picos de Brillouin de ancho de banda Γ_B .

A continuación vamos a hacer variaciones numéricas sobre los parámetros de ajuste, con el objeto de analizar el comportamiento del espectro de dispersión de Rayleigh-Brillouin en función de las propiedades del medio iónico viscoelástico.

Primero observamos que la variación de la conductividad eléctrica ($\lambda' k^2 / \rho_0^2 \epsilon$) modifica el espectro de dispersión dando como resultado que, cuando la conductividad eléctrica aumenta, los picos de Rayleigh-Brillouin disminuye su intensidad y aumentan los anchos de banda. Las modificaciones al espectro de dispersión como función de la conductividad se muestran en la Figura 3.2. En esta figura se observa que a medida que la conductividad aumenta, el proceso de relajamiento eléctrico es más lento, lo cual se manifiesta en el ancho de banda de Rayleigh y Brillouin, debido a que estos anchos de banda determinan el tiempo de vida de las fluctuaciones del potencial eléctrico, lo que pone de manifiesto la presencia del proceso de difusión eléctrica.

Por otra parte, si aumentamos la parte real e imaginaria del módulo longitudinal de esfuerzos a través del término ($\alpha k^2 / \rho_0$),

se observa que sólo los picos de Brillouin se modifican. Es decir, su intensidad disminuye y el ancho de banda aumenta. El espectro correspondiente se muestra en la Figura 3.3. En este espectro de dispersión se hace evidente que los procesos mecánicos se manifiestan a través de los picos de Brillouin, cuyo ancho de banda determina el relajamiento mecánico del sistema.

Por último, observamos que al aumentar $\omega_{\phi}^2 = (k^2/K_{\phi}\rho_0)$ los picos de Brillouin se desplazan hacia frecuencias más grandes, disminuyendo su intensidad y conservando el mismo ancho de banda. Por el contrario, si ω_{ϕ}^2 disminuye, los picos de Brillouin aumentan de intensidad conservando el mismo ancho de banda y se aproximan a la componente de Rayleigh, como se muestra en la Figura 3.4. La determinación de la posición de los picos de Brillouin dan una medida de la velocidad equipotencial a la que se propaga la perturbación del sistema fuera del equilibrio.

De estas observaciones podemos concluir que en el espectro de dispersión, el pico de Rayleigh proviene de las fluctuaciones de la densidad a presión constante y corresponde al proceso de difusión eléctrica. Mientras que los picos de Brillouin provienen exclusivamente de los procesos mecánicos. En resumen, en el espectro de dispersión de luz para un medio iónico viscoelástico, la componente de Rayleigh representa la manifestación de las reacciones eléctricas mientras que las componentes de Brillouin representan las reacciones mecánicas cuando el sistema se encuentra fuera del equilibrio. En la Figura 3.5 se da un resumen esquemático de la formación del espectro de dispersión de Rayleigh-Brillouin.

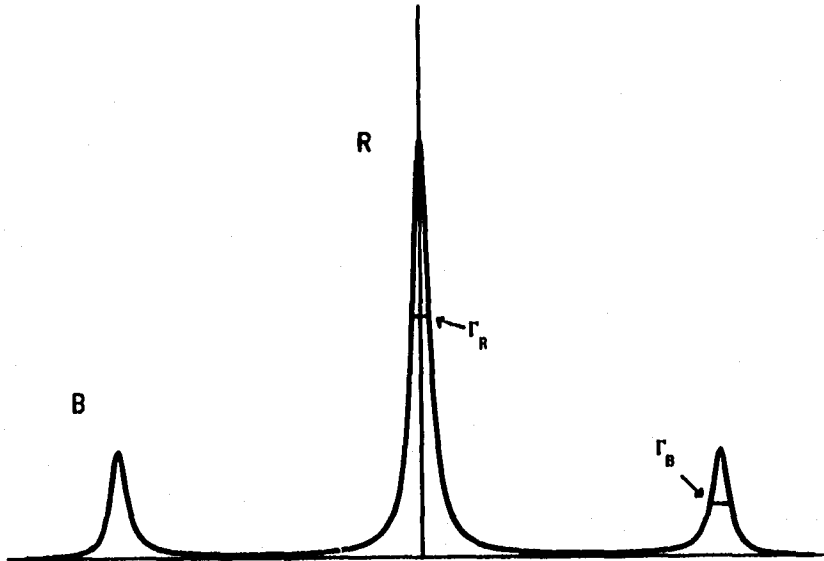


Figura 3.1: Espectro de dispersión de Rayleigh-Brillouin. Los valores numéricos de los parámetros de ajuste son $\omega_{\phi}^2 = 4.9$ GHz, $\epsilon_p/\epsilon_0 = 1$, $\tau_s = 5.83$ ps, $\alpha k^2/\rho_0 = 4.1$ GHz, $\lambda' k^2/\rho_0^2 c = 840$ GHz y $\lambda'' = 0$. Los anchos de banda de los picos de Rayleigh y Brillouin son Γ_R y Γ_B , respectivamente.

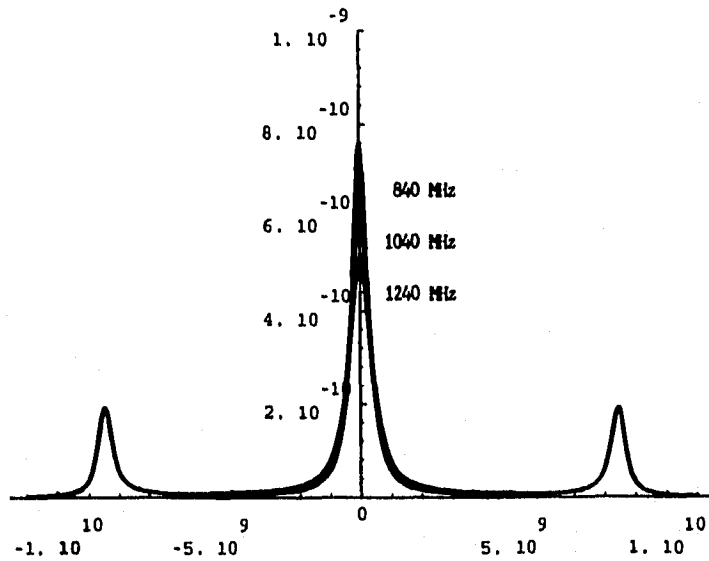


Figura 3.2: El espectro de dispersión como función de la conductividad eléctrica $\lambda'k^2/\rho_0^2c$. A medida que la conductividad eléctrica aumenta, el pico de Rayleigh disminuye de intensidad y aumenta su ancho de banda. Los demás parámetros de ajuste permanecen constantes como en la Figura 3.1.

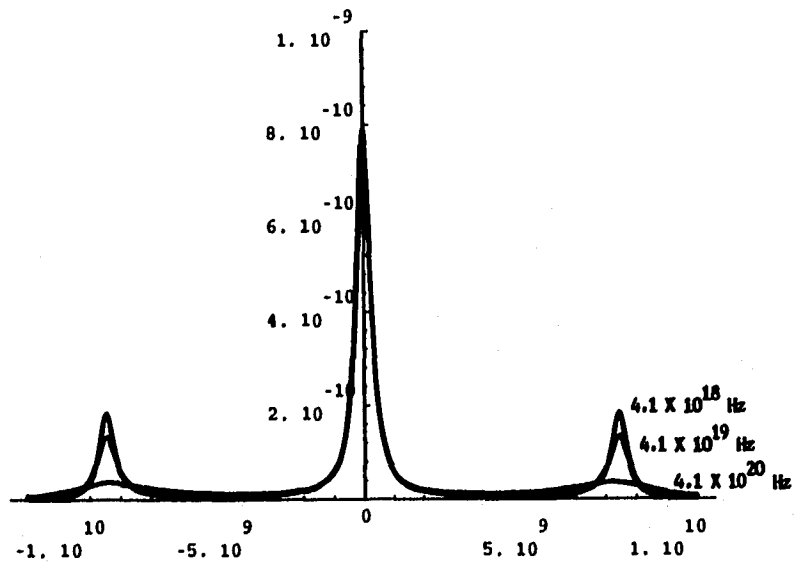


Figura 3.3: La variación de módulo longitudinal de esfuerzos a través del término $\alpha k^2/\rho_0$ da como resultado este espectro de dispersión. En esta figura se observa que sólo los picos de Brillouin son función de dicho módulo.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

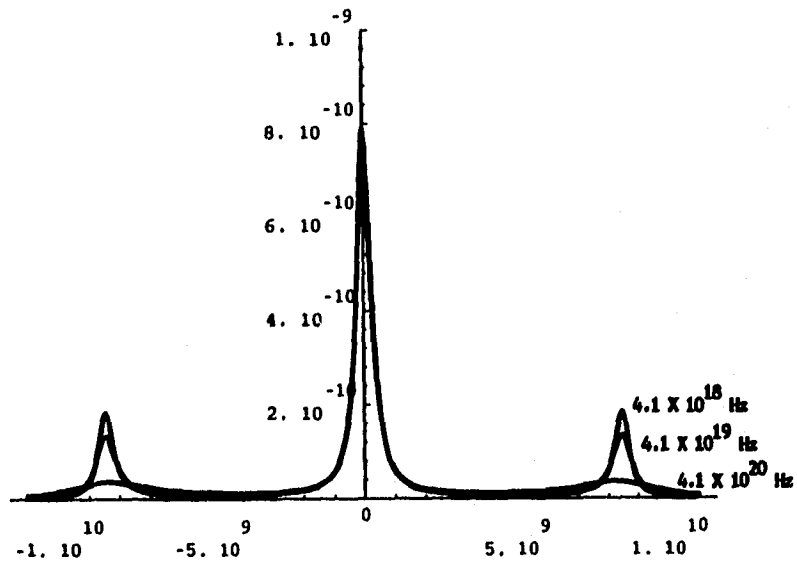


Figura 3.3: La variación de módulo longitudinal de esfuerzos a través del término ak^2/ρ_0 da como resultado este espectro de dispersión. En esta figura se observa que sólo los picos de Brillouin son función de dicho módulo.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

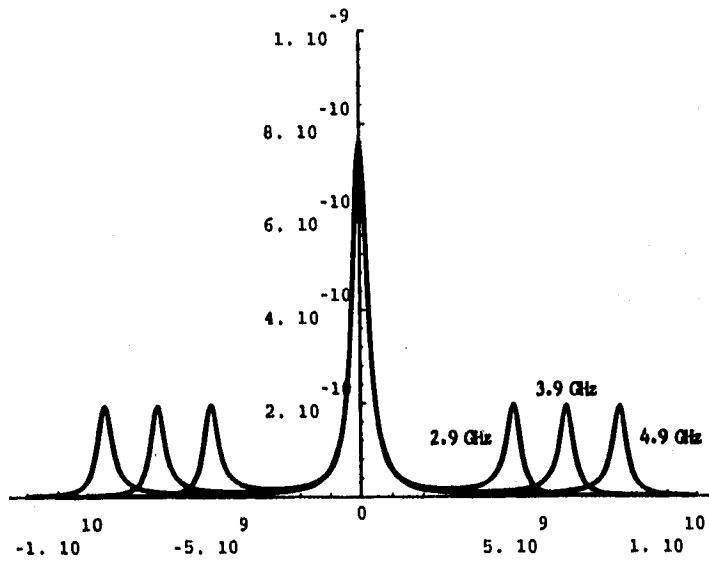


Figura 3.4: La variación numérica de ω_{ϕ}^2 sólo modifica la posición del pico de Brillouin manteniendo el mismo ancho de banda para las dos componentes del espectro.

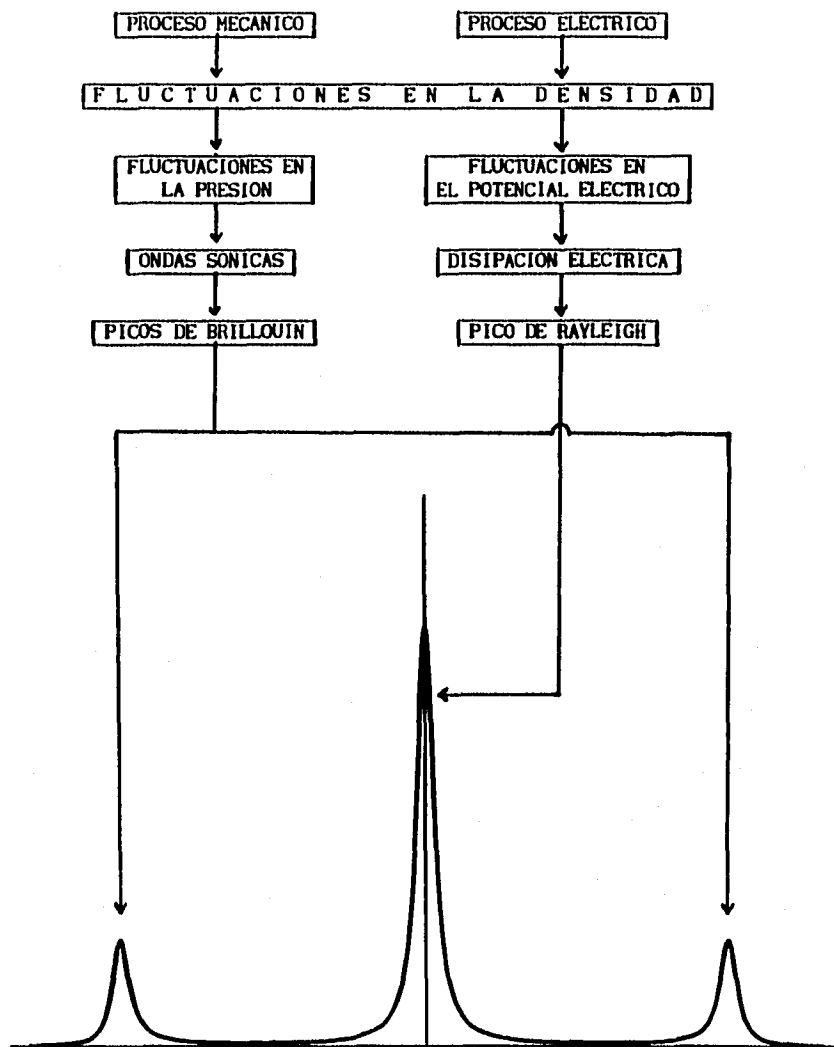


Figura 3.5: Resumen esquemático de la formación del espectro de dispersión de Rayleigh-Brillouin de un sistema iónico viscoelástico.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha considerado por primera vez un sistema Iónico Viscoelástico fuera de equilibrio en el que se presentan fluctuaciones de densidad de masa, de cantidad de movimiento y de potencial eléctrico, cantidades que juegan el papel de variables independientes dentro del sistema.

Este trabajo se ha realizado en dos partes fundamentales; en la primera de ellas se analiza el sistema introduciendo los principios de la Termodinámica Irreversible Lineal, mientras que en la segunda parte se describe el sistema bajo los postulados de la Termodinámica Irreversible Extendida.

Uno de los resultados globales obtenidos por cada una de las dos teorías, ha sido mostrar la modalidad de exhibir las ecuaciones de conservación de la masa, el momento y la densidad de carga eléctrica en una ecuación matricial, en la que claramente se pone de manifiesto los coeficientes de transporte asociados a las fluctuaciones de las variables conservadas.

Cuando se resuelve la ecuación matricial y se determina la forma analítica que presentan las fluctuaciones de la densidad de masa, se da paso a construir la función de correlación.

Uno de los logros importantes del trabajo ha sido el cálculo de la función de correlación, la cual, a través del módulo longitudinal efectivo, contiene la dependencia de los tiempos de relajamiento y de los parámetros de acoplamiento de las ecuaciones de evolución temporal para las variables no-conservadas. Asimismo, el módulo longitudinal efectivo se ha expresado en dos términos;

el primero de ellos está asociado al comportamiento viscoelástico, y el segundo al efecto de la conductividad iónica del sistema.

Por otra parte, haciendo uso de la TIE, hemos logrado determinar la forma analítica de los coeficientes de transporte como son el tensor módulo de esfuerzos y el tensor de la conductividad eléctrica, en función de los tiempos de relajamiento y parámetros de acoplamiento que caracterizan a las variables no-conservadas. En contraste a los resultados obtenidos por la TIL, por medio de la cual el módulo de esfuerzos y la conductividad eléctrica aparecen como cantidades constantes.

Con la forma analítica del tensor módulo de esfuerzos y la conductividad eléctrica, se tiene la cualidad de describir la respuesta anisotrópica del sistema cuando sobre éste se elige una dirección preferente para el desplazamiento de carga eléctrica. Un caso particular para estos coeficientes de transporte se logra cuando se eliminan los términos de acoplamiento y se obtiene el régimen isotrópico en el que es válido el principio de Curie. Bajo este principio, el módulo longitudinal de esfuerzos se reduce a un coeficiente de transporte que describe el comportamiento intrínseco de un medio viscoelástico isotrópico, cuyas ecuaciones de evolución temporal para los flujos presentan la misma forma que las ecuaciones de Maxwell-Vernotte-Cattaneo, ecuaciones en las que aparece por vez primera los tiempos de relajamiento asociados a estos flujos.

El formalismo que aquí se considera nos permite escribir, para un proceso de difusión iónica, a la función de correlación de la densidad de masa con una misma forma analítica bajo los

postulados tanto de la Termodinámica Irreversible Lineal como de la Extendida. La función de correlación resultante es modificada únicamente en la expresión para el módulo longitudinal efectivo, el cual se calcula de manera independiente por cada una de las teorías. Es decir, el módulo longitudinal efectivo que se obtiene por los postulados de la Termodinámica Extendida, tienen la capacidad de describir la respuesta anisotrópica del sistema viscoelástico en función de los tiempos de relajamiento de los tensores de esfuerzos p^v y \dot{p} . En contraste con el que se obtiene por la Termodinámica Lineal, el cual sólo manifiesta el comportamiento isotrópico.

Finalmente, asociamos la parte real de la función de correlación con la componente isotrópica del espectro de dispersión de Rayleigh-Brillouin, del que podemos concluir que el pico de Rayleigh proviene de las fluctuaciones de la densidad a presión constante y corresponde al proceso de difusión eléctrica, mientras que los picos de Brillouin provienen exclusivamente de los procesos mecánicos. El cálculo teórico del espectro de dispersión da la puerta de entrada a la comparación con datos experimentales e identificar de manera inmediata los términos que contribuyen a dicho espectro, en función de las propiedades iónicas-viscoelásticas del medio.

OBSERVACIONES

1.- La formulación de un medio iónico viscoelástico bajo los principios de TIL y TIE es un procedimiento novedoso, por lo que en la revisión bibliográfica no se obtuvo comparación con algún tratamiento que incluya el formalismo aquí considerado.

2.- Una propuesta interesante consiste en establecer un modelo físico de sistemas viscoelásticos para predecir el espectro de Rayleigh-Brillouin, usando teorías de Termodinámica y Mecánica Estadística fuera de equilibrio. En particular, se pretende el estudio de los modos hidrodinámicos generalizados con inhomogeneidades espaciales y dependencias en ω^2 .

3.- Un punto importante es conseguir la representación más general para los coeficientes de transporte de un fluido iónico viscoelástico en el que se incluyan los términos correspondientes a los acoplamientos de las cantidades de diferente orden tensorial.

4.- Debemos mencionar, también, el problema que surge a futuro para modelar los coeficientes de acoplamiento que aparecen en las ecuaciones de evolución para las variables no conservadas cuando se utiliza la TIE.

APENDICE A

Coefficientes de las soluciones para $\hat{p}^y(k, s)$, $\hat{J}_0(k, s)$ y $\hat{P}(k, s)$

en el espacio de Fourier-Laplace

$$A(k, s) = \frac{A_1 \left((\tau_2 s + 1)(\tau_3 s + 1) + B_3 C_2 k^2 \right) - A_2 B_3 C_1 k^2}{\rho_0 \Delta}$$

$$B(k, s) = - \frac{(\tau_3 s + 1) A_2 B_1}{\Delta}$$

$$C(k, s) = \frac{(\tau_3 s + 1) B_2 \left\{ A_1 \left((\tau_2 s + 1)(\tau_3 s + 1) + B_3 C_2 k^2 \right) - A_2 B_3 C_1 k^2 \right\}}{\rho_0 \Delta \left((\tau_2 s + 1)(\tau_3 s + 1) + B_3 C_2 k^2 \right)}$$

$$C'(k, s) = - \frac{B_3 C_1}{\rho_0 \left((\tau_2 s + 1)(\tau_3 s + 1) + B_3 C_2 k^2 \right)}$$

$$C''(k, s) = - \frac{B_3 C_1 k^2 + \rho_0 m (\tau_3 s + 1) B_2 A(k, s)}{\rho_0 \left((\tau_2 s + 1)(\tau_3 s + 1) + B_3 C_2 k^2 \right)}$$

$$D(k, s) = \frac{(\tau_3 s + 1) (B_1 + B_2 B(k, s))}{(\tau_2 s + 1)(\tau_3 s + 1) + B_3 C_2 k^2}$$

$$E(k, s) = - \frac{B_2 C_2 A(k, s)}{(\tau_2 s + 1)(\tau_3 s + 1) + B_3 C_2 k^2}$$

$$\mathcal{E}'(k, s) = - \frac{C_1}{\rho_0 (\tau_3^s + 1)} \left(1 - \frac{B_3 C_2 k^2}{(\tau_2^s + 1)(\tau_3^s + 1) + B_3 C_2 k^2} \right)$$

$$\mathcal{F}(k, s) = - \frac{C_2 (B_1 + B_2 \mathcal{B}(k, s))}{(\tau_2^s + 1)(\tau_3^s + 1) + B_3 C_2 k^2}$$

$$\Delta(k, s) = (\tau_1^{s+1})(\tau_2^{s+1})(\tau_3^{s+1}) + \left((\tau_1^{s+1})B_3 C_2 + (\tau_3^{s+1})A_2 B_2 \right) k^2$$

APENDICE B

Los coeficientes de las soluciones para $\hat{p}(k,s)$, $\hat{J}_0(k,s)$ y $\hat{p}_0(k,s)$ para el caso isotrópico se obtienen al introducir el principio de Curle. Bajo este principio, los coeficientes A_2 , B_2 , B_3 y C_2 se anulan. Con este hecho y considerando las ecuaciones del Apéndice A, escribimos

$$A_{1so}(s) = \frac{A_1}{\rho_0 (\tau_1 s + 1)}$$

$$D_{1so}(s) = \frac{B_1}{(\tau_2 s + 1)}$$

$$E'_{1so}(s) = - \frac{C_1}{\rho_0 (\tau_3 s + 1)}$$

Los demás coeficientes que no aparecen aquí son idénticamente cero.

BIBLIOGRAFIA

1.- C. H. Wang and E. W. Fischer; Density Fluctuations, Dynamic Light Scattering, Longitudinal Compliance and Stress Modulus in a Viscoelastic Medium; J. Chem. Phys.; Vol. 82; pp. 632-638; 1985.

2.- B. D. Coleman and W. Noll; Foundations of Linear Viscoelasticity; Rev. Mod. Phys.; Vol 33; pp. 239-249; 1961.

3.- P. Goldstein and L. S. Garcia-Colin; A Thermodynamic Basis for Transport Phenomena in Viscoelastic Fluids; J. Chem. Phys.; Vol. 99; pp. 3913-3918; 1993.

4.- J. D. Ferry; Viscoelastic Properties of Polymers; John Wiley and Sons; 1976.

5.- L. S. Garcia-Colin; Extended Non-Equilibrium Thermodynamics, Scope and Limitations; Rev. Mex. Fisica; Vol. 34; pp. 344-366; 1988.

6.- R. F. Rodriguez, L. S. Garcia-Colin and L. F. del Castillo; J. Chem. Phys.; Vol. 86; pp. 4208; 1987.

7.- M. López de Haro, R. F. Rodriguez and L. S. Garcia-Colin; J. Chem. Phys.; Vol. 86; pp. 4216; 1987.

8.- R. F. Rodriguez, O. Manero and M. Aguado; Thermodynamics Description of Depolarized Light Scattering from Viscoelastic Liquids; Phys. Rev B 38; pp. 4827; 1988.

9.- P. Goldstein and L. S. Garcia-Colin; Transport Processes in a Viscoelastic Binary Mixture; J. Non-Equilib. Thermodyn; Vol. 19; pp. 170-183; 1994.

10.- L. S. Garcia-Colin; and F. J. Uribe; Extended Irreversible Thermodynamics Beyond the Linear Regimen: A Critical Overview; J. Non-Equilib. Thermodyn.; Vol. 16; pp. 89; 1991.

11.- L. S. Garcia-Colin; Some Views on Extended Irreversible Thermodynamics; Acta Phys. Hung; Vol. 66; pp. 79; 1989.

12.- M. López de Haro and R. F. Rodriguez; On the Closure Assumption In Extended Irreversible Thermodynamics; J. Non-Equilib. Thermodyn.; Vol. 14; pp. 37; 1989.

13.- M. López de Haro, L. F. del Castillo and R. F. Rodriguez; Rheologica Acta; Vol. 25; pp. 207; 1986.

14.- S. R. de Groot and P. Mazur; Non-Equilibrium Thermodynamics; Dover Publications; 1984.

15.- Y. H. Lin and C. H. Wang; Brillouin Scattering and Segmental Motion of a Polymeric Liquid. I; J. Chem. Phys.; Vol. 69; pp. 1546; 1978.

16.- B. Berne and R. Pecora; Dynamic Light Scattering; Wiley, New York; 1976.

17.- Y. H. Lin and C. H. Wang; Rayleigh-Brillouin Scattering and Structural Relaxation of a Viscoelastic Liquid; J. Chem. Phys.; Vol. 70; pp. 681; 1979.

18.- R. D. Mountain; Spectral Distribution of Scattered Light in a Simple Fluid; Rev. Mod. Phys.; Vol. 38; pp. 205; 1966.

19.- C. H. Wang, G. Fytas and J. Zhang; Rayleigh-Brillouin Scattering Studies of Segmental Fluctuations in Poly (Siloxanes); J. Chem. Phys.; Vol. 82; pp. 3405; 1985.

20.- X. R. Zhu and C. H. Wang; Homodyne Photon-correlation Spectroscopy of a Supercooled Liquid: 1,3,5-Tri- α -naphthyl Benzene; J. Chem. Phys.; Vol. 84; pp. 6086; 1986.

21.- C. H. Wang; Dynamic Light Scattering , Mutual Diffusion and Linear Viscoelasticity of Polymer Solutions; J. Chem. Phys., Vol. 95 (5); 1991.

22.- Y. Y. Huang and C. H. Wang; Brillouin and Rayleigh Scattering in Polybutadiene; J. Chem. Phys., Vol 61 No. 5; 1974.

23.- Y. Y. Huang and C. H. Wang; Brillouin, Rayleigh and Depolarized Rayleigh Scattering Studies of Polypropylene Glycol. I; J. Chem. Phys., Vol 62, No. 1; 1975.

24.- J. P. Boon and S. Yip; Molecular Hydrodynamics; Dover Publications, Inc.; 1991.

25.- C. H. Wang, G. Fytas, D Lilge and Th. Dorfmueller; Laser Light Beating Spectroscopic Studies of Dynamics in Bulk Polymers: Poly (propylene Glycol); Macromolecules; 14, 1363-1370; 1981.

26.- C. H. Wang, R. J. Ma, D Lilge and Th. Dorfmueller; Laser Light Scattering Studies of the Dynamics of Molecular Reorientation of a Viscoelastic Liquid: α -phenyl *o*-cresol; J. Chem. Phys.; Vol. 75 (10) ; 1983.

27.- L. S. Garcia-Colin, M. López de Haro, R. F. Rodriguez, J. Casas-Vázquez and D. Jou; On the Foundations of Extended Irreversible Thermodynamics; J. of Statistical Physics; Vol. 37, Nos. 3/4; 1984.

28.- D. Jou, J. Casas-Vázquez and G. Lebon; Recent Developments in Non-Equilibrium Thermodynamics, Lecture Notes in Physics; Vol. 199; Springer-Verlag; New York, E. V., 1984.

29.- D. Jou, J. M. Rubi and J. Casas-Vázquez; J. Phys. A (London), 12; 1979.

30.- Podría considerarse como único autor a L. S. García-Colín. Sin embargo, han habido otros que han desarrollado ideas para cimentar esta teoría, y otros más que han aportado logros importantes sobre las aplicaciones. Sobre esto, el lector podría dirigirse a las referencias 3, 10, 12 y 31.

31.- L. A. Dávalos-Orozco and L. F. del Castillo; Dielectric Behaviour of Viscous Fluids; J. Non-Equilib. Thermodyn.; Vol. 15; 1990.

32.- L. F. del Castillo and L. A. Dávalos-Orozco ; Dielectric Relaxation in Polar and Viscoelastic Fluids; J. Chem. Phys.; Vol. 93; 1990.

33.- L. A. Dávalos-Orozco and L. F. del Castillo ; Dielectric Relaxation in Polar and Viscoelastic Fluids with Internal Rotation; J. Chem. Phys.; Vol. 96; 1992.

34.- H. Grad; Comm. Pure Appl. Math.; Vol. 2; 1949.

35.- H. Grad; The Principles of Kinetic Theory of Gases; Springer-Verlag; Vol. XII; 1958.

36.- I. Müller; Zeits für Physik; Vol. 198; 1967.

37.- El lector interesado en una comparación más profunda de estas versiones, puede consultar las referencias 13, 61, y 62 que están contenidas en 5.

38.- J. B. Hubbard and L. Onsager; J. Chem. Phys.; Vol. 67; 1977.

39.- W. K. H. Panofky and M. Phillips; Classical Electricity and Magnetism; Addison-Wesley, Reading, Mass.; 1962.