



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES

CORRELACIONES DEPENDIENTES DEL TIEMPO Y PROPIEDADES
DINÁMICAS DE LÍQUIDOS CLÁSICOS MONOATÓMICOS.

T E S I S

Que para obtener el grado de
MAESTRO EN QUÍMICA

(FÍSICOQUÍMICA)

Presenta:

JAVIER PEDRO BOURGES RODRIGUEZ

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

PRESIDENTE..... DRA. CARMEN VAREA.
PRIMER VOCAL..... DR. ALBERTO ROBLEDO.
SECRETARIO..... DR. AUSTER VALDERRAMA.
SUPLENTE..... DR. JOAQUIN PALACIOS.
SUPLENTE..... M. EN C. PABLO LONNGI.

Sitio donde se desarrolló el trabajo:

DEPARTAMENTO DE FISICOQUIMICA.
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES.
FACULTAD DE QUIMICA.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

Sustentante:

JAVIER PEDRO BOURGES RODRIGUEZ.

Asesor del tema

DR. ALBERTO ROBLEDO NIETO.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer de una manera muy especial al Dr. Alberto Robledo, mas que por la dirección de este trabajo, por su amistad y su apoyo en los momentos críticos a lo largo de estos cinco años.

Vaya un agradecimiento también a mis maestros en la Maestría:
Dr. Javier Garfias, M.en C. Jorge Ludlow, Dr. Diego B. Hernández,
Dr. Andoni Garritz, Dra. Carmen Varea y Dr. Auster Valderrama.

A mis amigos, a mi familia y a la mitad que quedó.

I N D I C E

Introducción

Capítulo I Mecánica Estadística de los Fluidos Densos.

	Funciones de Correlación de Pares.....	1
I.1	La Función de Distribución de Pares.....	1
I.2	Determinación Experimental de la Función de Correlación de Pares. Factor de Estructura Estática.....	6
I.3	Función de Distribución de van Hove. Función de Distribución de Autodifusión.....	9
I.4	Determinación Experimental de la Función de van Hove. Factor de Estructura Dinámica.....	13
I.5	Algunas Propiedades del Factor de Estructura Dinámica para Fluidos Clásicos Simples.....	17
A)	Comportamiento de $G_s(\vec{r}, t)$ y $G(\vec{r}, t)$ a Tiempos Cortos. Reglas de Suma.....	17
B)	Comportamiento de $G_s(\vec{r}, t)$ y $G(\vec{r}, t)$ a Tiempos Largos. Límite Hidrodinámico.....	23

Capítulo II Generalización de la Teoría del Movimiento

Browniano. Ecuación Generalizada de Langevin.

Funciones de Memoria..... 27

II.1	Formulación de la Dinámica Clásica.....	28
II.2	Ecuaciones de Langevin y de Transporte.....	31

Capítulo III Aplicación del Formalismo de Funciones de

Memoria para Aproximar la Función de van Hove

en Términos de la Función de Autodifusión de

van Hove..... 37

III.1	Descripción con un Componente.....	37
III.2	Descripción con dos Componentes.....	40
III.3	Descripción con cuatro Componentes.....	45
III.4	Descripción con seis Componentes.....	54

<u>Capítulo IV</u>	Una Nueva Jerarquía de Aproximaciones a la Función de van Hove en Términos de la Función de Autodifusión de van Hove.....	64
<u>Conclusiones</u>		69
<u>Bibliografía</u>		70

INTRODUCCION.

En este trabajo discutiremos las propiedades dinámicas de los líquidos. Tal discusión se presentará utilizando el concepto central de función de correlación dependiente del tiempo, es decir, emplearemos el lenguaje de la mecánica estadística para sistemas que muestran propiedades dinámicas. De las varias funciones de correlación que estudiaremos estaremos primordialmente interesados en la correlación densidad-densidad, la cual nos permitirá, además de conocer estadísticamente las características de los movimientos moleculares en el líquido, determinar las propiedades de transporte y el espectro de dispersión del sistema, ambos observables experimentalmente. A lo largo de este trabajo, también haremos referencia a otras funciones de correlación intimamente relacionadas a la función de correlación densidad-densidad.

Por simplicidad de la discusión consideraremos únicamente líquidos cuyas moléculas se comporten clásicamente y sean monoatómicas. El líquido bajo consideración constará de una sola especie química y tendrá propiedades de homogeneidad e isotropía.

En el capítulo I presentamos primero, por considerarlo un punto de partida conveniente, el tratamiento de las propiedades estáticas del líquido, es decir sus propiedades termodinámicas, en términos de la función de distribución de pares estática. Hacemos énfasis en su determinación experimental por medio de dispersión de rayos X o de neutrones lentos. Posteriormente generalizamos el concepto de distribución de pares al caso dinámico y presentamos las propiedades de la función de correlación densidad-densidad, o función de van Hove, tanto a tiempos pequeños como en el llamado límite hidrodinámico. Discutimos también la determinación por medio de experimentos de dispersión de esta función.

El capítulo II contiene la derivación del formalismo generalizado del movimiento browniano que constituye el marco teórico dentro del cual discutiremos algunas aproximaciones para la función de van Hove. En este capítulo presentaremos el concepto

de función de memoria y la ecuación generalizada de Langevin empleando para esto la técnica de operadores de proyección diseñada por R. Zwanzig.

En el capítulo III empleamos la ecuación generalizada de Langevin para obtener una familia de aproximaciones a la función de van Hove en términos de la función de correlación densidad-densidad de una sola partícula y de las correlaciones estáticas. Dichas aproximaciones son particularmente útiles a tiempos pequeños. Las diferentes aproximaciones mencionadas en este capítulo fueron obtenidas por diferentes autores en las dos últimas décadas y la presentación que empleamos es original de K. Kim y M. Nelkin⁽¹⁾

Por último, en el capítulo IV, discutimos otra familia de aproximaciones a la función de van Hove cuyas propiedades son semejantes a la que se encuentra en el capítulo anterior (es decir, son correctas a tiempos pequeños), pero que muestra ventajas tales como sencillez y transparencia en su deducción y facilidad en su manejo. Esta familia de aproximaciones se presenta por primera vez en esta tesis.

CAPITULO I

MECANICA ESTADISTICA DE LOS FLUIDOS DENSOS. FUNCIONES DE CORRELACION DE PARES.

El empleo de las funciones de correlación dependientes de dos puntos espaciales para la descripción de la estructura de fluidos y sólidos en equilibrio, nos presenta un esquema inmensamente más detallado de tales sistemas que aquel que se obtiene únicamente a partir de las propiedades termodinámicas y de transporte. Por ejemplo, la función de distribución radial de un fluido nos provee, además de las propiedades termodinámicas, de una visión semimicroscópica de la distribución de pares de moléculas en el espacio. Con mayor generalidad, la función de correlación densidad-densidad dependiente del tiempo nos provee, además de la información contenida en la función de distribución radial, información acerca de las propiedades de transporte y de los modos dinámicos del sistema. Más aún, se tiene acceso experimental preciso y directo a estas funciones; a la primera, a través de dispersión de rayos X y a la segunda a través de dispersión de neutrones térmicos o de luz de láser. Esta combinación de una riqueza de información teórica y de facilidad de medición le ha dado a estas funciones de dos puntos, o de pares, un papel prominente en el estudio de fluidos y sólidos. Por razones semejantes las funciones de correlación que corresponden a más de dos puntos en el espacio contienen aún mayor información acerca de la estructura de sistemas macroscópicos. En este trabajo nos referiremos primordialmente a las funciones de correlación de pares.

1.- La Función de Distribución de Pares.

Antes de discutir la función de distribución de pares daremos la definición general de las funciones de distribución de N puntos. Si se supone que la energía potencial del sistema depende únicamente de las N moléculas del mismo (las cuales consideramos monoatómicas, o bien, simplemente despreciamos los efectos debidos a la forma molecular), entonces el hamiltoniano del sistema puede expresarse como sigue:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M} p_i^2 + U\{N\} \quad , \quad (I.1)$$

donde M es la masa molecular, p_i el momento lineal de la i -ésima molécula, U es la energía potencial y $\{N\}$ denota las posiciones de las N moléculas $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$. La función de correlación de n puntos se define⁽²⁾ en términos de la energía potencial $U\{N\}$ como:

$$n_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int_V \dots \int_V \exp\left(-\frac{U\{N\}}{kT}\right) d\{N-n\}}{z_N} \quad , \quad (I.2)$$

donde

$$z_N = \int_V \dots \int_V \exp\left(-\frac{U\{N\}}{kT}\right) d\{N\} \quad . \quad (I.3)$$

Esta definición corresponde al empleo de un ensamble canónico; los cálculos se llevan a cabo con N finita y luego se toma el límite $N \rightarrow \infty$ en las expresiones finales. Existen otras definiciones de estas funciones de correlación que corresponden al empleo de otros ensambles.

El significado de algunas de las funciones de correlación mas sencillas son

$n_N^{(1)}(\vec{r}) d\vec{r}$: es proporcional a la probabilidad de encontrar a una molécula en \vec{r} en un elemento de volumen $d\vec{r}$.

$n_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$: es proporcional a la probabilidad de encontrar una molécula en \vec{r}_2 en un elemento de volumen $d\vec{r}_2$ si, al mismo tiempo, hay una molécula en \vec{r}_1 en el elemento de volumen $d\vec{r}_1$ (independientemente de la posición de las demás).

Es claro que este esquema puede extenderse para darle a la función $n_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ un significado similar.

Para un líquido uniforme en equilibrio térmico, $n_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ depende únicamente de la diferencia $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ (despreciando efectos de superficie). Más aún, puesto que el líquido es un cuerpo macroscópico isotrópico, la dirección de \vec{r} no

es importante. Entonces $n_N^{(2)}$ depende únicamente del escalar $r = |\vec{r}|$.

La función de correlación de dos puntos a menudo se escribe de la siguiente manera

$$g(\vec{r}) = g(r) = \left(\frac{V}{N}\right)^2 n_N^{(2)}(r) = \beta^{-2} n_N^{(2)}(r). \quad (I.4)$$

Esta función $g(r)$ llamada función de distribución de pares es proporcional a la probabilidad de encontrar una molécula en \vec{r} si hay una molécula en el origen, y esta normalizada a la unidad para \vec{r} grande.

Ahora procederemos a dar una definición alternativa de la función de correlación de pares que nos permitirá asignarle el significado de una covariancia de fluctuaciones en la densidad. Esta definición será de gran utilidad más adelante.

Una clase importante de observables son las densidades locales de cantidades macroscópicas en un punto dado \vec{r} del sistema. Un ejemplo sencillo nos está dado por la densidad numérica (N/V) de partículas. Para obtener esta cantidad macroscópica debemos promediar una función dinámica extremadamente discontinua (una función dinámica es toda función de las posiciones y los momentos de las partículas del sistema). Si nosotros calculamos la densidad $n^{(1)}(\vec{r})$, una partícula contribuye con un término de la forma $\delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$; ciertamente, si la partícula j no está en el punto \vec{r} , entonces no contribuye a $n^{(1)}(\vec{r})$, y si está en \vec{r} contribuye con una cantidad infinita (esto es a causa de que el volumen de una partícula puntual se supone despreciable). La densidad total en \vec{r} está dada por una superposición de términos similares para todas las partículas; el promedio es

$$\begin{aligned} n^{(1)}(\vec{r}) &= \int \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) F(\{P\}, \{N\}) d\{P\} d\{N\} \\ &= \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \right\rangle, \end{aligned} \quad (I.5)$$

donde

$$F(\{P\}, \{N\}) = \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) / \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\{P\} d\{N\} \quad (I.6)$$

es la función de distribución en espacio de fase para el ensamble canónico; $\{P\}$ representa los momentos lineales $(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$. La notación $\langle \dots \rangle$ representa el promedio con respecto al ensamble canónico como lo indica la ecuación (I.5).

La función dinámica microscópica que corresponde a la densidad numérica es

$$n^{(1)}(\{N\}; \vec{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad , \quad (I.7)$$

la cual es una suma de funciones de una sola partícula. Otras densidades pueden construirse de modo semejante.

Un tipo más sutil de propiedades están dadas por las correlaciones. Estas miden la influencia de un fenómeno que ocurre en un punto dado sobre otros fenómenos que ocurren en otro punto. Por ejemplo, nosotros podríamos interesarnos en la medición simultánea de la densidad en dos puntos \vec{r}_1 y \vec{r}_2 . La función dinámica microscópica que corresponde a la densidad numérica en dos puntos puede obtenerse por medio de una extensión directa del argumento dado anteriormente. Así, tenemos

$$n^{(2)}(\{N\}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_j) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_i) \quad . \quad (I.8)$$

Esta es una suma de términos que dependen de una partícula (para $j=i$) más una suma de términos de dos partículas. Su promedio es

$$\begin{aligned} n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \int \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_j) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_i) F(\{P\}, \{N\}) d\{P\} d\{N\} \\ &= \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_j) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_i) \right\rangle \quad . \quad (I.9) \end{aligned}$$

Es claro que considerando el significado de densidad de probabilidad de $F(\{P\}, \{N\})$, de las ecuaciones (I.5) y (I.9), $n^{(1)}(\vec{r})$ y $n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ son el promedio y la covariancia de la variable aleatoria que representa a la densidad local, dada por la ecuación (I.7). Es claro que las funciones $n^{(1)}(\vec{r})$ y $n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ son las funciones de correlación para uno y dos puntos respectivamente que hemos definido anteriormente a través de la ecuación (I.2). Tampoco es difícil demostrar⁽³⁾ que para un fluido isotrópico,

$g(r)$, la función de distribución de pares, puede expresarse en la forma

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle . \quad (\text{I.10})$$

El conocimiento de la función de distribución de pares $g(r)$ junto con la suposición de que la energía potencial $U\{N\}$ es igual a la suma de potenciales, $u(r)$, entre pares de moléculas o de átomos, es decir,

$$U\{N\} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(\vec{r}_{ij}) , \quad (\text{I.11})$$

donde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, nos permite evaluar las propiedades macroscópicas del sistema en el equilibrio. Por ejemplo, las expresiones que determinan la energía interna, el calor específico y la presión a partir de estas cantidades son^(4,5) respectivamente

$$E = \frac{3}{2} NkT + \frac{N}{2} \rho \int_V u(r) g(r) d\vec{r} \quad (\text{I.12a})$$

$$C_V = \frac{3}{2} k + \frac{\rho}{2} \int_V \left(\frac{\partial g(r)}{\partial T} \right)_V u(r) d\vec{r} \quad (\text{I.12b})$$

y

$$P = \frac{N}{V} kT \left\{ 1 - \frac{\rho}{6kT} \int_V \frac{du(r)}{dr} g(r) d\vec{r} \right\} . \quad (\text{I.12c})$$

La ecuación de estado puede también obtenerse a partir del teorema de las fluctuaciones⁽⁵⁾

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{V,T} kT &= \rho \int h(r) d\vec{r} + 1 \\ &= 1 / \left\{ 1 - \rho \int_V c(r) d\vec{r} \right\} , \end{aligned} \quad (\text{I.13})$$

donde $h(r) = g(r) - 1$, la función de correlación total, y $c(r)$, la función de correlación directa, están relacionadas por medio de la ecuación de Ornstein-Zernike

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(r-r') h(r-r') d\vec{r}' . \quad (\text{I.14})$$

2.- Determinación Experimental de la Función de Correlación de Pares. Factor de Estructura Estática.

Como hemos visto en la sección anterior, los datos microscópicos importantes, en lo que respecta a las propiedades de equilibrio, son las posiciones y energías de los átomos. Las únicas técnicas que existen para medir las posiciones relativas de los átomos son técnicas de dispersión de radiación o de partículas subatómicas. En esta sección veremos cómo la información que se obtiene de un experimento de dispersión elástica, esto es, uno en el que no se altere el estado cuántico interno de los átomos que sufren colisiones, está directamente relacionada con la función de distribución de pares. La dispersión de radiación por materia condensada involucra la distribución de las posiciones atómicas, es decir $g(r)$, si la longitud de onda de la radiación es del orden del espaciado interatómico. Si un haz de radiación que incide sobre la muestra tiene fase y amplitud semejante a las de las ondas dispersadas por los diferentes átomos de ella, estas interfieren y la muestra actúa como una rejilla de difracción. En este caso, la distribución de la intensidad de la radiación dispersada contiene información acerca de la distribución de los átomos. Varios tipos de sondas pueden ser empleadas para estos experimentos: radiación electromagnética (rayos X, rayos γ , luz visible), electrones, neutrones, etc.

Veremos ahora cómo la sección transversal o intensidad de radiación dispersada en la dirección \vec{k}_f está directamente relacionada con la función de distribución de pares $g(r)$. Supondremos primero que la amplitud de la onda dispersada por la partícula j en la dirección \vec{k}_f es $\alpha_j(\vec{k})$ y entonces su intensidad es $|\alpha_j(\vec{k})|^2$. Esta intensidad es la misma para todas las partículas del fluido. La función $\alpha_j(\vec{k})$ depende de la estructura atómica o molecular de la partícula (3,6). La amplitud $\alpha_j(\vec{k})$ podría ser calculada o en su caso medida experimentalmente, pero su forma no es de mayor importancia para nosotros ahora, ya que en lo que realmente estamos interesados es en la intensidad de la onda dispersada por el conjunto de N partículas que constituyen el fluido. Si

* donde $\vec{k} = (\vec{k}_f - \vec{k}_i)$ es el vector de onda de la onda dispersada menos el vector de onda de la onda incidente.

estas intensidades fueran aditivas, el resultado sería

$$I_0(\vec{k}) = N |\alpha_1(\vec{k})|^2 \quad (I.15)$$

Sin embargo, sabemos que las intensidades de las ondas no son aditivas, sino que se debe sumar las amplitudes y tomar el módulo al cuadrado de la suma para obtener la intensidad total. Las ondas dispersadas por dos partículas, digamos la i y la j , difieren en fase en una cantidad que depende de la distancia, es decir,

$$\alpha_j(\vec{k}) = \alpha_1(\vec{k}) \exp \{ i \vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \} \quad (I.16)$$

Por lo tanto, la intensidad total se obtiene promediando el valor absoluto del cuadrado de la amplitud total con respecto a todas las posiciones de las partículas, así tenemos

$$\begin{aligned} I(\vec{k}) &= \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \alpha_j(\vec{k}) \right|^2 \right\rangle = \left\langle \left| \alpha_1(\vec{k}) \sum_{j=1}^N e^{-i \vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \right|^2 \right\rangle \\ &= |\alpha_1(\vec{k})|^2 \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N e^{-i \vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \right\rangle \\ &= N^{-1} I_0(\vec{k}) \int d\vec{x} d\vec{x}' e^{-i \vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{x}')} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \delta(\vec{x} - \vec{r}_j) \delta(\vec{x}' - \vec{r}_i) \right\rangle. \end{aligned} \quad (I.17)$$

Empleando las ecuaciones (I.5), (I.9) y (I.10) obtenemos

$$\begin{aligned} I(\vec{k}) &= I_0(\vec{k}) \left\{ N^{-1} \int d\vec{x} n^{(1)}(\vec{x}) + N^{-1} \int d\vec{x} \int d\vec{r} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \rho^2 g(r) \right\} \\ &= I_0(\vec{k}) \left\{ 1 + \rho \int d\vec{r} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} g(r) \right\} \quad (I.18) \end{aligned}$$

En un fluido en el que no hay correlaciones entre las partículas $g(r)$ toma el valor unitario, y en este caso obtenemos

$$I^{(0)}(\vec{k}) = I_0(\vec{k}) \left\{ 1 + \rho \delta(\vec{k}) \right\} \quad (I.19)$$

En otras palabras, sencillamente se tendría un incremento considerable de la intensidad en la dirección del haz incidente, pero esta no sería observable pues quedaría enmascarada por el mismo haz incidente. La verdadera causa del fenómeno de dispersión a ángulos diferentes de cero es la presencia de correlaciones entre las partículas, esto es, de las correlaciones entre fluctuaciones de la densidad en el fluido. Es conveniente eliminar el término trivial $\rho \delta(\vec{k})$ de la intensidad total, para esto definimos

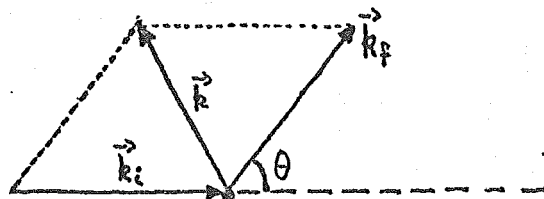
$$\begin{aligned} i(\vec{k}) &= I(\vec{k}) - I_0(\vec{k}) \rho \delta(\vec{k}) \\ &= I_0(\vec{k}) \left\{ 1 + \rho \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} (g(r) - 1) \right\} \\ &= I_0(\vec{k}) \left\{ 1 + \rho \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} h(r) \right\}, \end{aligned} \quad (I.20)$$

$$\begin{aligned} S(\vec{k}) &= \frac{i(\vec{k})}{I_0(\vec{k})} = 1 + \rho \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} h(r) \\ &= 1 + \rho \hat{h}(\vec{k}), \end{aligned} \quad (I.21)$$

donde la función $S(\vec{k})$ se denomina factor de estructura estática del fluido.

Así hemos visto, pues, que la intensidad de la dispersión experimentalmente observable está directamente relacionada a la transformada de Fourier de la función de correlación de pares. Este es un resultado fundamental.

Hacemos notar que el patrón de intensidades es de hecho una función del ángulo de dispersión. De la geometría de la siguiente figura,



encontramos que

$$k = 2k_i \sin \frac{\theta}{2} = \left(\frac{2\omega}{c} \right) \sin \frac{\theta}{2} .$$

Por lo tanto, sondeando al fluido con radiación en un cierto intervalo de frecuencias ω y observando el patrón de dispersión a diferentes ángulos obtenemos suficiente información para la determinación de $h(\vec{r})$ a través del análisis de Fourier de los resultados.

La elección de frecuencias es crucial en estos experimentos. Es necesario emplear frecuencias que correspondan a longitudes de onda $\lambda \approx 2\pi/k$, del orden del alcance de la función de correlación, esto es, necesitamos realizar el experimento con rayos X. Si empleamos longitudes de onda mayores, tales como luz visible, ninguna estructura se detectará.

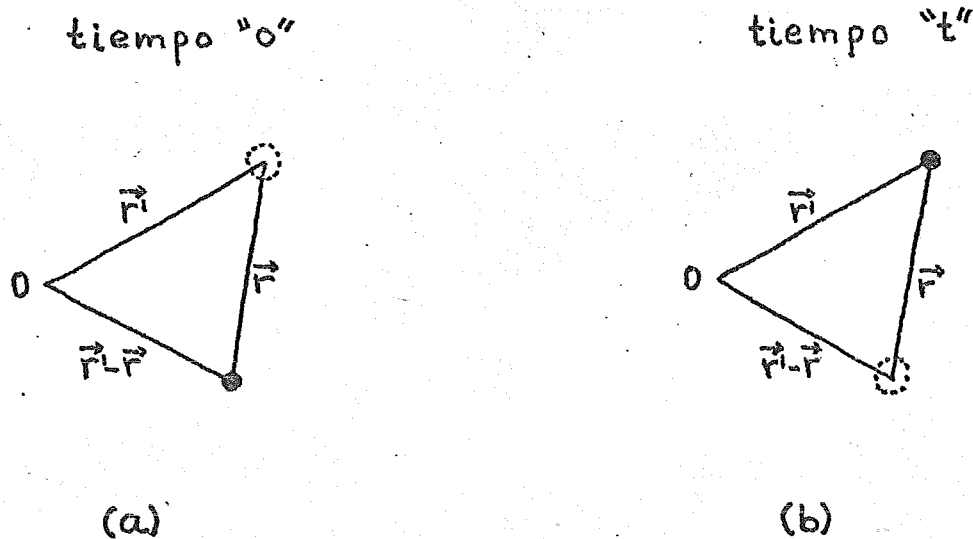
3.- Función de Distribución de van-Hove. Función de Distribución de Autodifusión.

En la discusión anterior nos hemos referido primordialmente a las posiciones de las moléculas en el líquido. Sin embargo, un análisis completo del líquido requiere de una discusión en términos de la posición y momento de cada molécula en cada instante del tiempo. Por esto, es útil definir funciones de distribución más generales que involucren posición (\vec{r}), momento (\vec{p}) y tiempo (t), las cuales describen la distribución en el tiempo t_2 relativa a la distribución inicial en t_1 . La más sencilla de estas distribuciones es la función de distribución general de pares, es decir, $f(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t_1; \vec{r}_2, \vec{p}_2, t_2)$ que es la densidad de probabilidad de encontrar una molécula en \vec{r}_2 con momento \vec{p}_2 en el tiempo t_2 si estuvo una molécula en $(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t_1)$. Afortunadamente, muchas propiedades de transporte pueden describirse en términos de una función (G) en la que intervienen únicamente espacio y tiempo, esta es

$$G(\vec{r}_1 - \vec{r}_2, t_2 - t_1) = \iint f(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t_1; \vec{r}_2, \vec{p}_2, t_2) d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 . \quad (I.22)$$

Físicamente G es proporcional a la probabilidad de encontrar una molécula en \vec{r}_2 al tiempo t_2 si estuvo una molécula en (\vec{r}_1, t_1) . Como en la discusión anterior para $g(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$, esta función depende únicamente de las diferencias en espacio y tiempo debido a que el sistema se considera homogéneo, isotrópico y en equilibrio térmico. Estas diferencias se denotan por $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \vec{r}$ y $(t_1 - t_2) = t$. $G(\vec{r}, t)$ es conocida como la función de correlación de van Hove.

La siguiente figura nos muestra como puede obtenerse la definición matemática de $G(\vec{r}, t)$. En la figura (a) vemos la posición de la i -ésima molécula en $\vec{r}_i - \vec{r} = \vec{r}_i(0)$ para $t=0$; matemáticamente esta situación se representa por $\delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_1)$. La figura (b) muestra la posición de la j -ésima molécula en $\vec{r}_j = \vec{r}_j(t)$ para el tiempo t ; de nuevo, matemáticamente esta situación queda descrita por $\delta(\vec{r}_j - \vec{r}_2)$. Combinando las dos situaciones tenemos $\delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_1) \cdot \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_2)$.



Significado de la función de correlación de van Hove.

En el tiempo "0" hay una molécula en el punto marcado por el círculo negro, y el círculo punteado indica una posición donde puede o no estar una molécula. En el tiempo "t" (b) hay una molécula en el círculo negro y puede o no estar otra en el punteado.

Puesto que el origen puede colocarse en cualquier parte del líquido, este resultado es integrado con respecto a \vec{r}_i , es decir

$$\int_V d\vec{r}_i \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_i] \delta[\vec{r}_i - \vec{r}_j(t)]. \quad (I.23)$$

Ahora consideramos todos los posibles pares (i,j) de moléculas, es decir,

$$\frac{1}{N} \sum_{i,j} \int_V d\vec{r}_i \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_i] \delta[\vec{r}_i - \vec{r}_j(t)]. \quad (I.24)$$

Finalmente debemos tomar un promedio con respecto a un ensamble de equilibrio, y de esta manera, obtenemos la siguiente definición de

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \int_V d\vec{r}_i \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_i] \delta[\vec{r}_i - \vec{r}_j(t)] \right\rangle. \quad (I.25)$$

Para un sistema clásico los vectores \vec{r}_i y \vec{r}_j conmutan y la ecuación anterior se reduce a

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)] \right\rangle. \quad (I.26)$$

Es fácil ver que cuando $t=0$ aparece una conexión sencilla entre $G(\vec{r}, 0)$ y $g(\vec{r})$ (ecuación (I.10)) esta es

$$G(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) + \rho g(\vec{r}) \equiv G_s(\vec{r}, 0) + G_d(\vec{r}, 0). \quad (I.27)$$

La suma en la ecuación (I.26) la hemos dividido en la ecuación anterior en dos partes; una parte que llamaremos de autodifusión y que corresponde a los términos para los cuales $i=j$ y una parte "distinta" formada por los términos para los cuales $i \neq j$. Estas dos partes las denotamos con los subíndices "s" y "d" respectivamente. Es claro que esta separación la podemos efectuar para $t \neq 0$. Debe también notarse que la convención empleada es la de normalizar $g(r)$ a la unidad y $G(r, t)$ a ρ en el límite $r \rightarrow \infty$.

Otra forma conveniente para $G(\vec{r}, t)$, y que nos permi-

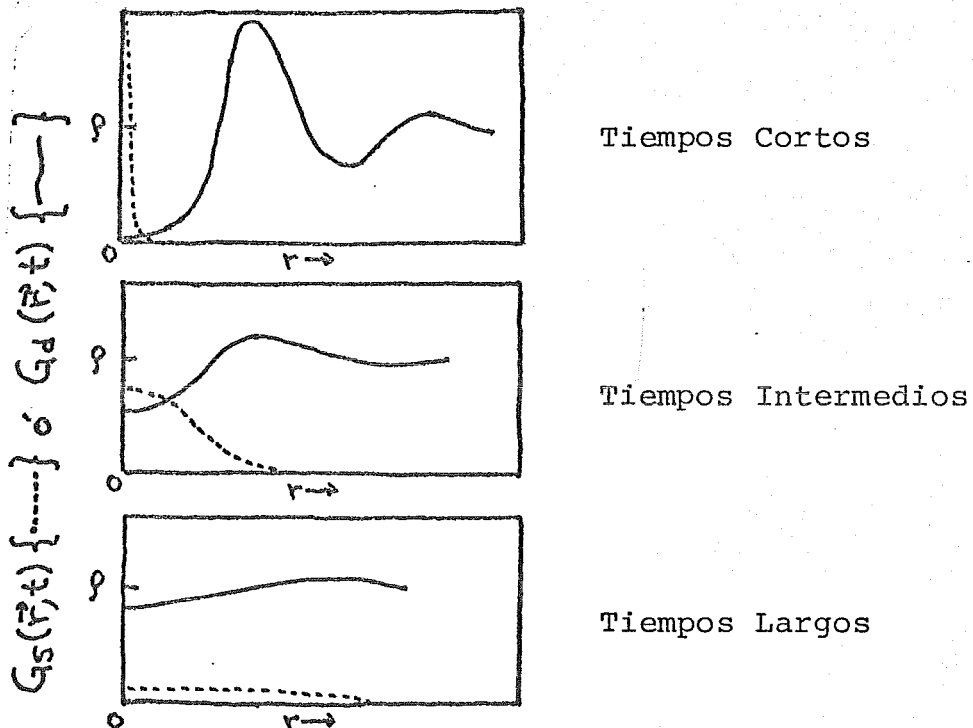
te establecer una relación con la definición de $n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ (ver ecuación (I.9)), se obtiene definiendo la función densidad numérica por

$$n^{(1)}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t)] \quad (I.28)$$

En términos de esta función, la función de van Hove puede escribirse como

$$G_v(\vec{r}, t) = \frac{\langle n^{(1)}(\vec{0}, 0) n^{(1)}(\vec{r}, t) \rangle}{\rho} \quad (I.29)$$

la cual muestra que $G_v(\vec{r}, t)$ está relacionada con las fluctuaciones de la densidad; de hecho, esta es la covariancia de las fluctuaciones de la densidad en $(0,0)$ y en (\vec{r}, t) . Para \vec{r} y t suficientemente grandes las dos moléculas son, estadísticamente hablando, independientes y la ecuación (I.29) toma el valor ρ . El comportamiento de $G_v(\vec{r}, t)$ lo ilustramos en la siguiente figura para diferentes valores de t .



Comportamiento de la Función de van Hove.

4.- Determinación Experimental de la Función de van Hove. Factor de Estructura Dinámica.

De manera similar al caso de la función de distribución de pares $g(r)$, es posible determinar la función de distribución de van Hove $G(\vec{r}, t)$ por medio de experimentos de dispersión de radiación por materia condensada. En este caso, la información deberá ser obtenida de aquellos experimentos que involucren colisiones inelásticas (aquellas en las cuales se altera el estado cuántico interno del sistema). Como en el caso estático, será necesario que la longitud de onda de la radiación sea del orden del espaciamiento interatómico. Al ser dispersado inelásticamente, el haz de radiación incidente sufrirá un cambio, no solo en la magnitud de su vector de onda k_i , sino también en su frecuencia ω_0 . La distribución de la intensidad de la radiación dispersada contendrá información acerca de la distribución de los átomos a tiempos diferentes y no a tiempos iguales como en el caso del factor de estructura estática. Pueden ser empleados en este experimento los mismos tipos de radiación que para el caso estático.

Supongamos entonces que tenemos N dispersores esféricos idénticos. Si irradiamos la muestra con una onda plana monocromática de frecuencia ω_0 , la luz dispersada en la dirección \vec{k}_f por la partícula j está dada por

$$\alpha_j(\vec{k}, t) = \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)} e^{-i\omega_0 t},$$

donde α es la amplitud de la onda dispersada, la cual es independiente del tiempo por ser esféricos los dispersores, $\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$, y $\vec{r}_j(t)$ es la posición del dispersor j en el tiempo t .

El campo dispersado total que se observa a una distancia grande comparada con el volumen de la muestra es, por lo tanto

$$E_s(\vec{k}, t) = \sum_{j=1}^N \alpha_j(\vec{k}, t) = \sum_{j=1}^N \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)} e^{-i\omega_0 t}, \quad (I.30)$$

y la intensidad total promedio de la onda dispersada será

$$I_s = \langle |E_s(\vec{k}, t)|^2 \rangle.$$

Es importante explicar aquí la naturaleza del experimento de dispersión con radiación electromagnética. Existen dos técnicas para medir la luz dispersada y poder detectar los extremadamente pequeños corrimientos de la frecuencia que tienen lugar. La primera de estas técnicas llamadas de mezclado óptico, consiste en que el espectro de dispersión es mezclado consigo mismo (método homodino) y la segunda en que el espectro es mezclado con parte del haz incidente (método heterodino). Mostraremos como se interpretan los resultados en el caso del método homodino^(6,18). En este caso, la intensidad de la radiación dispersada es observada en el cátodo de un fotomultiplicador. La salida del fotomultiplicador es analizada usualmente por un "autocorrelacionador" de tiempo real o bien por medio de un analizador de espectros.

Si se utiliza un autocorrelacionador, lo que se mide es la función de autocorrelación de la corriente de salida del fotomultiplicador, esto es,

$$C(\vec{k}, t) = \langle i(\vec{k}, t) i(\vec{k}, 0) \rangle \quad (I.31)$$

Si lo que se utiliza es el analizador de espectro, entonces es la transformada de Fourier de $C(\vec{k}, t)$ lo que se mide, o sea

$$C(\vec{k}, \omega) = \int e^{-i\omega t} C(\vec{k}, t) dt .$$

Como la corriente de salida del fotomultiplicador $i(t)$ es proporcional a la intensidad de la radiación dispersada, tenemos que

$$\begin{aligned} C(\vec{k}, t) &\sim \langle E_s^*(\vec{k}, t) E_s(\vec{k}, t) E_s^*(\vec{k}, 0) E_s(\vec{k}, 0) \rangle \\ &\sim \langle |E_s(\vec{k}, t)|^2 |E_s(\vec{k}, 0)|^2 \rangle . \end{aligned}$$

Se puede demostrar que si consideramos el campo dispersado como una variable aleatoria de un proceso estocástico gaussiano⁽⁶⁾, entonces

$$C(\vec{k}, t) \sim |I(\vec{k}, 0)|^2 + |I(\vec{k}, t)|^2 ,$$

donde

$$I(\vec{k}, 0) = \langle |E_s(\vec{k}, 0)|^2 \rangle$$

y

$$I(\vec{k}, t) = \langle E_s^*(\vec{k}, t) E_s(\vec{k}, 0) \rangle .$$

El término que contiene a $I(\vec{k}, 0)$ puede ser substraído de la medición ya que representa un fondo base de corriente, por lo cual lo que

medimos experimentalmente es el cuadrado de la intensidad

$$|I(\vec{k}, t)|^2 = |\langle E_s^*(\vec{k}, t) E_s(\vec{k}, 0) \rangle|^2 \quad (I.32)$$

Por lo que

$$\begin{aligned} I(\vec{k}, t) &= \left| \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \alpha^2 e^{i\omega_0 t} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_i(0))} \rangle \right| \\ &= |\alpha|^2 e^{i\omega_0 t} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_i(0))} \right\rangle \\ &= N^{-1} I_0(\vec{k}) \int d\vec{x} d\vec{x}' e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{x}')} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\vec{x} - \vec{r}_j(t)) \delta(\vec{x}' - \vec{r}_i(0)) \right\rangle e^{i\omega_0 t} \end{aligned}$$

Para un sistema clásico, podemos efectuar una de las integrales en la ecuación anterior, obteniéndose

$$\frac{I(\vec{k}, t)}{I_0(\vec{k})} = N^{-1} \int d\vec{x} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \delta(\vec{x} - \vec{r}_j(t) + \vec{r}_i(0)) \right\rangle e^{i\omega_0 t} \quad (I.33)$$

Ahora bien, la transformada de Fourier de la ecuación anterior es

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{I(\vec{k}, \omega)}{I_0(\vec{k})} = N^{-1} \int dt e^{-i(\omega_f - \omega_0)t} \int d\vec{x} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \delta(\vec{x} - \vec{r}_j(t) + \vec{r}_i(0)) \right\rangle, \quad (I.34)$$

donde $\omega = \omega_f - \omega_0$ es el cambio de frecuencia.

La función $S(\vec{k}, \omega)$ recibe el nombre de factor de estructura dinámica del fluido. Al ser $S(\vec{k}, \omega)$ la intensidad observada $I(\vec{k}, \omega)$ dividida entre $I_0(\vec{k})$ (la intensidad que se observaría en caso de que las intensidades fueran aditivas), el factor de estructura dinámica no depende de la naturaleza de la radiación incidente.

Comparando las ecuaciones (I.26) y (I.34) es claro que el factor de estructura dinámica es la transformada de Fourier espacio-tiempo de la función de van Hove, esto es

$$S(\vec{k}, \omega) = \int dt e^{-i\omega t} \int d\vec{x} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} G(\vec{x}, t). \quad (I.35)$$

Para un líquido isotrópico y homogéneo, $S(\vec{k}, \omega)$ depende únicamente de la magnitud de \vec{k} por la misma razón que el factor de estructura estática $S(\vec{k})$. Existe una relación sencilla en

tre $S(\vec{k}, \omega)$ y $S(\vec{k})$. Si empleamos la representación de Fourier de la función δ ,

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\omega t} d\omega, \quad (\text{I.36})$$

tenemos *,

$$\begin{aligned} \int S(\vec{k}, \omega) d\omega &= \frac{1}{2\pi} \iiint e^{-i\omega z} d\omega dz G(\vec{r}, z) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\ &= \iint \delta(z) G(\vec{r}, z) dz e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\ &= \int G(\vec{r}, 0) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\ &= 1 + \rho \int_V e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} [g(r) - 1] d\vec{r} + \rho \delta(\vec{k}) \\ &= S(\vec{k}) + \rho \delta(\vec{k}). \end{aligned} \quad (\text{I.37})$$

Consecuentemente, la medición de $S(\vec{k})$ por dispersión de rayos X o de neutrones debe involucrar una integración de $S(\vec{k}, \omega)$ con respecto a ω , a \vec{k} constante.

La dispersión de radiación electromagnética siempre es coherente, es decir, la amplitud y la fase de las ondas dispersadas provenientes de átomos diferentes siempre son las mismas. En contraste con lo anterior, la dispersión de neutrones en general consta de dos componentes, uno coherente y otro incoherente (la amplitud y la fase de las ondas dispersadas provenientes de átomos diferentes son diferentes). Aprovechando esta propiedad es posible, empleando mezclas isotópicas, medir exclusivamente la contribución de la parte incoherente a la intensidad dispersada. En este caso⁽⁷⁾, las ondas dispersadas por átomos diferentes no generan términos de interferencia sino que únicamente las ondas dispersadas por un mismo átomo interferirán. El factor de estructura dinámica incoherente $S_s(\vec{k}, \omega)$, puede obtenerse de la ecuación (I.34) reteniendo en ella únicamente los términos $j=i$, es

* En lo que sigue, no tomaremos en cuenta el término sin interés experimental $\rho \delta(\vec{k})$, y consideraremos $\int S(\vec{k}, \omega) d\omega = S(\vec{k})$.

decir,

$$S_s(\vec{k}, \omega) = \frac{I_{inc}(\vec{k}, \omega)}{I_o(\vec{k})} = \frac{1}{N} \int dt e^{-i\omega t} \int d\vec{x} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\vec{x} - \vec{r}_j(t) + \vec{r}_j(0)) \right\rangle \quad (I.38)$$

es claro, de la discusión que sigue a la ecuación (I.27), que

$$S_s(\vec{k}, \omega) = \int dt e^{-i\omega t} \int d\vec{x} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} G_s(\vec{x}, t), \quad (I.39)$$

y que

$$\int S_s(\vec{k}, \omega) d\omega = 1 \quad (I.40)$$

5.- Algunas Propiedades del Factor de Estructura Dinámica para Fluidos Clásicos Simples.

A) Comportamiento de $G_s(\vec{r}, t)$ y $G(\vec{r}, t)$ a Tiempos Cortos. Reglas de Suma.

Consideremos primero a la función de autodifusión $G_s(\vec{r}, t)$. La expansión en potencias de t de la transformada de Fourier espacial de esta función podemos escribirla como

$$\mathcal{H}\{G_s(\vec{r}, t)\} = G_s(\vec{k}, t) = G_s(k, 0) + \frac{G_s^{(2)}(k, 0)}{2!} t^2 + \frac{G_s^{(4)}(k, 0)}{4!} t^4 + \dots \quad (I.41)$$

donde $G_s^{(n)}(k, t)$ es la n-ésima derivada de $G_s(k, t)$. La transformada de Laplace con respecto al tiempo de $G_s(k, t)$ será entonces

$$G_s(k, u) = \frac{G_s(k, 0)}{u} + \frac{G_s^{(2)}(k, 0)}{u^3} + \frac{G_s^{(4)}(k, 0)}{u^5} + \dots \quad (I.42)$$

Deduciremos ahora expresiones para $G_s^{(n)}(k, 0)$. Sea

$$\beta_s(\vec{k}, t) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(t)} \quad (I.43)$$

entonces, de acuerdo con (I.27), (I.28) y (I.29),

$$G_S(\mathbf{k}, t) = \langle \rho_S(-\mathbf{k}, 0) \rho_S(\mathbf{k}, t) \rangle ; \quad (\text{I.44})$$

es claro que

$$G_S(\vec{\mathbf{k}}, 0) = \langle e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}_i(0)} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}_i(0)} \rangle = 1 , \quad (\text{I.45})$$

y que

$$\begin{aligned} G_S^{(2)}(\mathbf{k}, 0) &= \langle \rho_S(\mathbf{k}, 0) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_S(\mathbf{k}, t) \rangle_{t=0} = - \langle \dot{\rho}_S(-\mathbf{k}, 0) \dot{\rho}_S(\mathbf{k}, 0) \rangle \\ &= -k^2 \langle v_{1\mathbf{k}}^2(0) \rangle = k^2 v_T^2 = k^2 \frac{k_B T}{m} , \end{aligned} \quad (\text{I.46})$$

donde $v_{1\mathbf{k}}(0)$ es el componente en la dirección $\vec{\mathbf{k}}$ de la velocidad de la partícula 1 en el tiempo cero y su promedio cuadrático es $k_B T/m$ debido a la equipartición de energía.

Para $G_S^{(4)}(\mathbf{k}, 0)$, obtenemos:

$$\begin{aligned} G_S^{(4)}(\mathbf{k}, 0) &= \langle \rho_S(-\mathbf{k}, 0) \frac{\partial^4}{\partial t^4} \rho_S(\mathbf{k}, t) \rangle_{t=0} = \langle \ddot{\rho}_S(-\mathbf{k}, 0) \ddot{\rho}_S(\mathbf{k}, 0) \rangle \\ &= \langle k^2 \dot{v}_{1\mathbf{k}}^2(0) + k^4 v_{1\mathbf{k}}^4(0) \rangle = k^4 \langle v_{1\mathbf{k}}^2(0) \rangle + \frac{k^2}{m^2} \langle \frac{\partial U}{\partial x_i} \frac{\partial U}{\partial x_i} \rangle \\ &= 3k^4 v_T^2 + \frac{k^2 v_T^2}{m} \langle \frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2} \rangle , \end{aligned} \quad (\text{I.47})$$

donde la penúltima igualdad resulta de haber utilizado la ecuación de movimiento

$$m \dot{v}_{i\mathbf{k}} = - \frac{\partial U}{\partial x_i} , \quad (\text{I.48})$$

y la última, de la aplicación del teorema de Yvon que nos dice que

$$\langle F\{N\} \frac{\partial U\{N\}}{\partial x_i} \rangle = k_B T \langle \frac{\partial F\{N\}}{\partial x_i} \rangle , \quad (\text{I.49})$$

donde $F\{N\}$ es una función analítica de las posiciones atómicas. El valor $\langle v_{1k}^4(0) \rangle = 3(k_B T/m)^2$ es el que resulta de una distribución de velocidades de Maxwell. Finalmente, cuando empleamos la aproximación de suma de contribuciones de pares para el potencial del sistema,

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \sum_{i,j} u(\vec{r}_{ij}) \quad (\text{I.50})$$

obtenemos para la ecuación (I.47)

$$\begin{aligned} G_s^{(4)}(k, 0) &= 3 k^4 v_T^4 + \frac{k^2 v_T^2}{m} \rho \int g(\vec{r}) \frac{\partial^2 U(\vec{r})}{\partial x_i^2} d\vec{r} \\ &= k^2 v_T^2 \langle \omega_s^2 \rangle \end{aligned} \quad (\text{I.51})$$

De manera similar, es posible deducir que

$$G_s^{(6)}(k, 0) = -k^2 v_T^2 \langle \omega_s^4 \rangle, \quad (\text{I.52})$$

donde

$$\begin{aligned} \langle \omega_s^4 \rangle &= 15 k^4 v_T^4 + v_T^2 \frac{\rho}{m} \int g(r) \left\{ 15 k^2 \frac{\partial^2 u(r)}{\partial x_i^2} + \frac{2}{k_B T} \sum_{\mu=1}^3 \left(\frac{\partial^2 u(r)}{\partial x_\mu \partial x_i} \right)^2 \right\} d\vec{r} \\ &+ \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \iint g(\vec{r}, \vec{r}') \sum_{\mu=1}^3 \frac{\partial^2 u(r)}{\partial x_\mu \partial x_i} \frac{\partial^2 u(r')}{\partial x'_\mu \partial x'_i} d\vec{r} d\vec{r}' \end{aligned} \quad (\text{I.53})$$

y donde $g(\vec{r}, \vec{r}')$ es la función de distribución estática de tres partículas.

Procedemos ahora a determinar las derivadas a tiempo cero, o momentos, de la función de van Hove. Sea

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\{G(r, t)\} &= G(k, t) \\ &= G(k, 0) + \frac{G^{(2)}(k, 0)}{2!} t^2 + \frac{G^{(4)}(k, 0)}{4!} t^4 + \dots \end{aligned} \quad (\text{I.54})$$

y

$$\mathcal{L}\{G(k, t)\} = G(k, \omega) = \frac{G(k, 0)}{\omega} + \frac{G^{(2)}(k, 0)}{\omega^3} + \frac{G^{(4)}(k, 0)}{\omega^5} + \dots \quad (\text{I.55})$$

Además, si

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)} \quad , \quad (\text{I.56})$$

(la cual es la transformada de Fourier de la ecuación (I.7) cuando consideramos la dependencia en el tiempo de las posiciones de las partículas) tenemos que

$$G(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(-\mathbf{k}, 0) \rho(\mathbf{k}, t) \rangle \quad . \quad (\text{I.57})$$

Para los primeros momentos $G^{(n)}(\mathbf{k}, 0)$ obtenemos:

$$\begin{aligned} \text{i)} \quad G(\mathbf{k}, 0) &= \langle e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(0)} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(0)} \rangle = \sum_{j=1}^N \langle e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(0))} \rangle \\ &= S(\mathbf{k}) \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.58})$$

donde $S(\mathbf{k})$ es el factor de estructura estática (ver ecuaciones (I.17) a (I.21)).

$$\begin{aligned} \text{ii)} \quad G^{(2)}(\mathbf{k}, 0) &= -\frac{1}{N} \langle \dot{\rho}(-\mathbf{k}, 0) \dot{\rho}(\mathbf{k}, 0) \rangle = -\frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle -i\vec{k} \cdot \vec{v}_i(0) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(0)} i\vec{k} \cdot \vec{v}_j(0) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(0)} \rangle \\ &= -\frac{k^2}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle v_{ik}(0) v_{jk}(0) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(0))} \rangle = -k^2 \langle v_{ik}^2(0) \rangle = -k^2 u_T^2 \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.59})$$

los términos $i \neq j$ en la ecuación anterior son cero pues las velocidades de dos partículas diferentes no están correlacionadas en el mismo instante.

$$\begin{aligned} \text{iii)} \quad G^{(4)}(\mathbf{k}, 0) &= \frac{1}{N} \langle \ddot{\rho}(-\mathbf{k}, 0) \ddot{\rho}(\mathbf{k}, 0) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle [k^2 \dot{v}_{ik}(0) \dot{v}_{jk}(0) + i k^3 (v_{ik}^2(0) \dot{v}_{jk}(0) - v_{jk}^2(0) \dot{v}_{ik}(0)) + k^4 v_{ik}^2(0) v_{jk}^2(0)] e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(0))} \rangle \\ &= k^4 \langle v_{ik}^4(0) \rangle + \frac{k^4 u_T^2}{Nm} \sum_{i,j} \langle \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(0))} \rangle \\ &= 3 k^4 u_T^4 + k^2 u_T^2 \frac{\rho}{m} \int g(r) (1 - \cos \vec{k} \cdot \vec{r}) \frac{\partial^2 u(r)}{\partial x_i^2} d\vec{r} \\ &= k^2 u_T^2 \langle \omega_R^2 \rangle \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.60})$$

iv)

$$G^{(6)}(k, 0) = -k^2 v_T^2 \langle \omega_{R^4} \rangle$$

donde

$$\begin{aligned} \langle \omega_{R^4} \rangle = & 15 k^4 v_T^4 + v_T^2 \frac{\rho}{m} \int g(r) \left[15 k^2 \frac{\partial^2 u(r)}{\partial x_i^2} + 6 k \text{sen } \vec{k} \cdot \vec{r} \frac{\partial^3 u(r)}{\partial x_i^3} \right. \\ & + \frac{2}{k_B T} (1 - \cos \vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_{\mu=1}^3 \left(\frac{\partial^2 u(r)}{\partial x_\mu \partial x_i} \right)^2 d\vec{r} + \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \iint g(\vec{r}, \vec{r}') \left[1 + \cos \vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \right. \\ & \left. \left. - \cos \vec{k} \cdot \vec{r} - \cos \vec{k} \cdot \vec{r}' \right] \sum_{\mu=1}^3 \frac{\partial^2 u(r)}{\partial x_\mu \partial x_i} \frac{\partial^2 u(r')}{\partial x_\mu \partial x_i} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (I.61) \end{aligned}$$

Es claro de las ecuaciones anteriores que los momentos o derivadas de las funciones de correlación pueden ser determinados a partir del conocimiento del potencial intermolecular y de las funciones de correlación estática de dos, tres, etc. partículas. A estas propiedades se les conoce con el nombre de reglas de suma. Es común evaluar a las diferentes teorías que se han propuesto para $G_s(r, t)$ ó $G(k, t)$ determinando sus diferentes momentos y examinando si estos cumplen con las diferentes reglas de suma, ya que es claro que expresiones para estas funciones que cumplan las primeras reglas de suma tendrán el comportamiento correcto a tiempos cortos. Resumiendo los anteriores resultados, tenemos:

Función de Correlación	Regla de Suma	Potencia en t
$G_s(r, t)$	1ª $G_s(k, 0) = 1$	t^0
	2ª $G_s^{(2)}(k, 0) = -k^2 v_T^2$	t^2
	3ª $G_s^{(4)}(k, 0) = k^2 v_T^2 \langle \omega_s^2 \rangle$	t^4
	4ª $G_s^{(6)}(k, 0) = -k^2 v_T^2 \langle \omega_s^4 \rangle$	t^6
	etc.	
$G(k, t)$	1ª $G(k, 0) = S(k)$	t^0
	2ª $G^{(2)}(k, 0) = -k^2 v_T^2$	t^2
	3ª $G^{(4)}(k, 0) = k^2 v_T^2 \langle \omega_{R^2} \rangle$	t^4
	4ª $G^{(6)}(k, 0) = -k^2 v_T^2 \langle \omega_{R^4} \rangle$	t^6
	etc.	

Los términos $\langle \omega_s^n \rangle$ y $\langle \omega_q^n \rangle$ se pueden identificar como los momentos

$$\langle \omega_s^n \rangle = \int \omega^n S_s(\vec{k}, \omega) d\omega$$

y

$$\langle \omega_q^n \rangle = \int \omega^n S(\vec{k}, \omega) d\omega$$

respectivamente.

Tales expresiones, muestran la obtención por la vía experimental de estas cantidades, para un sistema dado.

B) Comportamiento de $G_s(r, t)$ y $G(r, t)$ a Tiempos Largos.
Límite Hidrodinámico.

Las ecuaciones fenomenológicas de la hidrodinámica gobiernan el transporte de masa, cantidad de movimiento y energía en un fluido en condiciones de equilibrio local, cuando se consideran procesos que ocurren a tiempos y distancias grandes con respecto al tiempo promedio entre colisiones y a la trayectoria libre media, respectivamente.

En el caso de la función de correlación de auto-difusión, esta debe de satisfacer la ecuación de difusión o ley de Fick

$$\frac{\partial G_s(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 G_s(\vec{r}, t) \quad (\text{I.62})$$

con la condición inicial $G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r})$ y donde D es el coeficiente de difusión. En espacio de Fourier tenemos

$$\frac{\partial G_s(\vec{k}, t)}{\partial t} = -k^2 D G_s(\vec{k}, t) \quad (\text{I.63})$$

junto con $G_s(\vec{k}, 0) = 1$. La solución de la ecuación anterior es

$$G_s(\vec{k}, t) = \exp\{-k^2 D t\} \quad (\text{I.64})$$

La transformada de Laplace de $G_s(k, t)$ está dada por

$$G_s(k, u) = \mathcal{L}\{G_s(k, t)\} = \frac{1}{u + D k^2} \quad (\text{I.65})$$

De esta última ecuación obtenemos el factor de estructura dinámica incoherente $S_s(k, \omega)$ en el límite hidrodinámico (ecuación (I.39)) reemplazando u por $i\omega$

$$S_s(k, \omega) = 2 \operatorname{Re}\{G_s(k, i\omega)\} = \frac{D k^2}{\omega^2 + (D k^2)^2} \quad (\text{I.66})$$

Ahora examinaremos la forma que presenta la función de van Hove en el límite hidrodinámico. Para este fin utilizaremos la ecuación

ción linealizada de Navier-Stokes⁽⁸⁾

$$m \rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\nabla P + \eta_s \nabla^2 \vec{v} + \left(\frac{1}{3}\eta_s + \eta_v\right) \nabla(\nabla \cdot \vec{v}), \quad (\text{I.67})$$

donde $\rho = \rho(\vec{r}, t)$ y $\vec{v} = \vec{v}(\vec{r}, t)$ son la densidad y la velocidad del fluido en (\vec{r}, t) respectivamente; P es la presión y η_s y η_v son las viscosidades cortante y volumétrica respectivamente. Emplearemos también la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \rho \vec{v} = 0, \quad (\text{I.68})$$

la cual podemos linearizar si escribimos $\rho = \rho_0 + \rho_1$, donde ρ_0 es la densidad del fluido en equilibrio y $\rho_1 \ll \rho_0$, es decir

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_0 \text{div } \vec{v} = 0 \quad (\text{I.69})$$

Por último, también será necesario considerar la ecuación de balance de energía debidamente linearizada

$$\rho \frac{\partial E}{\partial t} = -P \text{div } \vec{v} + \lambda \nabla^2 T_1, \quad (\text{I.70})$$

donde $T = T_0 + T_1$ es la temperatura en (\vec{r}, t) . Las ecuaciones (I.67) (I.69) y (I.70) representan las condiciones de conservación de cantidad de movimiento, masa y energía en el límite hidrodinámico. De las ecuaciones anteriores podemos eliminar $\text{div } \vec{v}$ y, por medio de manipulaciones termodinámicas usuales, obtenemos

$$m \rho_0 \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \frac{c_0^2}{\gamma} \text{grad } \rho_1 + \frac{c_0^2 \beta m \rho_0}{\gamma} \text{grad } T_1 + \left(\frac{4}{3}\eta_s + \eta_v\right) \text{grad div } \vec{v} = 0 \quad (\text{I.71})$$

-y

$$m \rho_0 c_v \frac{\partial T_1}{\partial t} - \frac{c_v(\gamma-1)}{\beta} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} - \lambda \nabla^2 T_1 = 0 \quad (\text{I.72})$$

donde c_v es el calor específico a volúmen constante, $\gamma = c_p/c_v$, β es el coeficiente de expansión térmico, λ es el coeficiente de

conductividad térmica y c_0 es la velocidad del sonido a frecuencia cero. Hemos pues obtenido dos ecuaciones diferenciales parciales simultáneas en las dos variables independientes $\rho_1(\vec{r}, t)$ y $T_1(\vec{r}, t)$. Tomando la transformada espacial de Fourier y la temporal de Laplace estas se transforman en dos ecuaciones algebraicas simultáneas para

$$\rho(k, u) = \int d\vec{r} \int_0^\infty dt e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-ut} \rho_1(\vec{r}, t) \quad (\text{I.73})$$

y

$$T(k, u) = \int d\vec{r} \int_0^\infty dt e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-ut} T_1(\vec{r}, t) \quad , \quad (\text{I.74})$$

cuya solución para $\rho(k, u)$ en términos de $\rho(k, t=0)$ es

$$\rho(k, u) = \rho(k, t=0) \frac{u^2 + (a+b)k^2 u + abk^4 + c_0^2(1-\gamma)k^2}{u^3 + (a+b)k^2 u^2 + (c_0^2 k^2 + abk^4)u + ac_0^2 k^4 / \gamma} \quad , \quad (\text{I.75})$$

donde hemos introducido la notación $a = \lambda / \rho_0 c_v$ y $b = (4/3 \eta_s + \eta_v) / \rho_0$. El siguiente paso es invertir $\rho(k, u)$ para obtener $\rho(k, t)$, multiplicarlo por $\rho(-k, 0)$, y promediar con respecto a un ensamble de equilibrio de condiciones iniciales; despreciando términos de $O(k^4)$

$$G(r, t) = \langle \rho(-k, 0) \rho(k, t) \rangle = \langle \rho(-k, 0) \rho(k, 0) \rangle \Psi(k, t) \quad (\text{I.76})$$

con $\Psi(k, t)$ dado por

$$\Psi(k, t) = \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right) \exp\left(-\frac{k^2 \lambda t}{\rho_0 c_p}\right) + \frac{1}{\gamma} \exp(-k^2 \Gamma t) [\cos c_0 k t + b(k) \sin c_0 k t] ,$$

donde Γ es el coeficiente de atenuación acústica

$$\Gamma = \frac{\frac{1}{2} (4/3 \eta_s + \eta_v)}{m \rho_0} + \left(\frac{\lambda}{\rho_0 c_v} \right) (\gamma - 1)$$

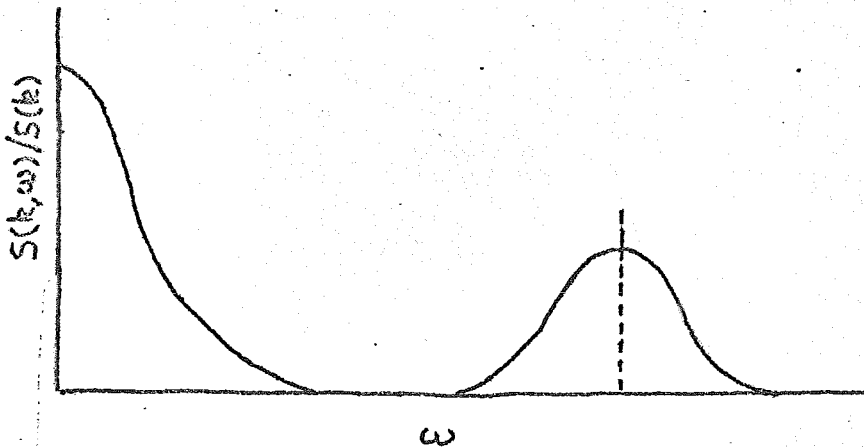
y

$$b(k) = \left[\Gamma + \left(\frac{\lambda}{\rho_0 c_p} \right) (\gamma - 1) \right] \frac{k}{c_0} .$$

Finalmente, el factor de estructura dinámica $S(k, \omega)$ queda expresado como

$$\frac{S(k, \omega)}{S(k)} = (1-\gamma) \frac{k^2 \lambda / \rho_0 c_p}{\omega^2 + (k^2 \lambda / \rho_0 c_p)^2} + \frac{1}{\gamma} \left[\frac{k^2 \Gamma}{(\omega + c_0 k)^2 + (k^2 \Gamma)^2} + \frac{k^2 \Gamma}{(\omega - c_0 k)^2 + (k^2 \Gamma)^2} \right] + \frac{b(k)}{\gamma} \left[\frac{c_0 k + \omega}{(\omega + c_0 k)^2 + (k^2 \Gamma)^2} + \frac{c_0 k - \omega}{(\omega - c_0 k)^2 + (k^2 \Gamma)^2} \right] \quad (I.77)$$

Observamos que el espectro $S(k, \omega)$ consiste de un componente central (dispersión de Rayleigh) y dos componentes desplazados (dispersión de Brillouin) como mostramos esquemáticamente en la siguiente figura:



Hemos descrito en detalle el comportamiento de $G(r, t)$ y $G_s(r, t)$ a tiempos cortos (reglas de suma) y a tiempos grandes (límite hidrodinámico). El comportamiento a tiempos intermedios es substancialmente más difícil de determinar y para ello necesitaremos hacer uso de un formalismo general denominado teoría generalizada del movimiento browniano el cual delinearemos en el siguiente capítulo.

CAPITULO II

GENERALIZACION DE LA TEORIA DEL MOVIMIENTO BROWNIANO.

ECUACION GENERALIZADA DE LANGEVIN. FUNCIONES DE MEMORIA.

La teoría del movimiento browniano ha presentado diferentes formas o etapas a lo largo de su desarrollo. En su forma tradicional la teoría se refirió exclusivamente al movimiento de un subsistema físicamente separable, tal como una partícula coloidal en contacto con un medio que suministra una fuerza estocástica. En esta etapa la teoría fué estrictamente fenomenológica. Esto es, ningún intento se hizo para sustentar la teoría estocástica sobre las ecuaciones de movimiento exactas del sistema total. Al principio de la década de 1950 Green sugirió que la teoría tradicional del movimiento browniano debía ser extendida de manera que cubriera una clase mucho mayor de fenómenos dependientes del tiempo en mecánica estadística. La idea central fué reemplazar a la partícula browniana por algún conjunto suficientemente grande de variables dinámicas y subsecuentemente emplear los métodos tradicionales de la teoría estocástica para obtener las leyes de transporte que satisfacen dichas variables. Más recientemente la atención se ha centrado sobre la posibilidad de que el carácter fenomenológico del formalismo pueda eliminarse y de que este quede sustentado enteramente sobre primeros principios de carácter microscópico.

Un progreso significativo hacia esta dirección ha sido realizado con éxito en base a técnicas de operadores de proyección como las ha sugerido Zwanzig⁽⁹⁾ al obtener una ecuación generalizada de Fokker-Planck. Más adelante Mori^(10,11) obtuvo una ecuación lineal generalizada de Langevin empleando métodos de operadores de proyección semejantes. En años recientes, las ideas básicas de la teoría generalizada de movimiento browniano han sido aplicadas al estudio de funciones de correlación dependientes del tiempo de equilibrio, teoría cinética, coeficientes de transporte⁽¹²⁾, etc. En este capítulo presentamos una deducción sencilla pero general de la teoría generalizada del movimiento browniano debida a Nordholm y Zwanzig⁽¹²⁾.

1.- Formulación de la Dinámica Clásica.

Emplearemos como punto de partida para la formulación de la teoría generalizada del movimiento browniano a la ecuación de Liouville

$$\frac{\partial}{\partial t} f(t; \Gamma) = -i L f(t; \Gamma) \quad , \quad (\text{II.1})$$

donde Γ es un punto en espacio de fase que representa a las coordenadas de todas las posiciones y cantidades de movimiento de todas las partículas puntuales que constituyen el sistema; $f(t; \Gamma)$ es una densidad de probabilidad en espacio Γ , iL es el operador de Liouville,

$$L B(\Gamma) = -i \left\{ B(\Gamma), H(\Gamma) \right\}_{PP} \quad (\text{II.2})$$

($\{ \dots \}_{PP}$ es el paréntesis de Poisson y $H(\Gamma)$ es el hamiltoniano). Alternativamente, nuestro formalismo pudiera empezar a partir de la ecuación de movimiento de variables dinámicas $A(t; \Gamma)$, es decir,

$$\frac{\partial}{\partial t} A(t; \Gamma) = i L A(t; \Gamma) \quad . \quad (\text{II.3})$$

La aplicación de operadores de proyección en un espacio de Hilbert de densidades de probabilidad a la ecuación de Liouville permite obtener ecuaciones generalizadas de Fokker-Planck y maestras, mientras que la aplicación de operadores de proyección en un espacio de Hilbert de funciones dinámicas a la ecuación (II.3) suministra ecuaciones de Langevin y de transporte. Estos dos puntos de partida son equivalentes.

Es importante notar que la información que uno busca obtener en mecánica estadística siempre toma la forma de un valor promedio de alguna propiedad de importancia $A(\Gamma)$.

$$\langle A \rangle_t = \int d\Gamma f(0; \Gamma) A(t; \Gamma) \quad . \quad (\text{II.4})$$

La información disponible al principio del experimento ($t=0$) de termina la densidad de probabilidad $f(0, \Gamma)$, y la dependencia en el tiempo está contenida en la función dinámica que satisface la ecuación de movimiento (II.3). Sin embargo, la misma información puede obtenerse resolviendo la ecuación de Liouville y empleando la relación

$$\langle A \rangle_t = \int d\Gamma f(t; \Gamma) A(0; \Gamma) \quad (\text{II.5})$$

La anterior equivalencia puede demostrarse fácilmente resolviendo formalmente las ecuaciones (II.1) y (II.3), de las cuales obtenemos

$$f(t; \Gamma) = e^{-iLt} f(0; \Gamma) \quad (\text{II.6})$$

y

$$A(t; \Gamma) = e^{iLt} A(0; \Gamma) \quad (\text{II.7})$$

ayudandonos de ellas en la ecuación (II.4) y recordando que el operador de Liouville es hermitiano, tenemos

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_t &= \int d\Gamma f(0; \Gamma) A(t; \Gamma) = \int d\Gamma f(0; \Gamma) e^{iLt} A(0; \Gamma) \\ &= \int d\Gamma e^{-iLt} f(0; \Gamma) A(0; \Gamma) \\ &= \int d\Gamma f(t; \Gamma) A(0; \Gamma) \end{aligned}$$

También debemos hacer notar que las ecuaciones (II.4) y (II.5) tienen la forma de productos escalares en un espacio de Hilbert de funciones de Γ . Para aprovechar esta característica construimos un espacio de Hilbert que contenga todas las funciones dinámicas y densidades de probabilidad necesarias para que (II.1) y (II.3) representen ecuaciones diferenciales de primer orden lineales en este espacio y para que (II.4) y (II.5) puedan ser escritas como

$$\langle A \rangle_t = \langle A(t) | f \rangle = \langle A | f(t) \rangle \quad (\text{II.8})$$

donde A y f representan $A(0)$ y $f(0)$ respectivamente. Supondremos pues que el producto escalar de dos cantidades A y B puede definirse como

$$\langle A | B \rangle = \int d\Gamma A(\Gamma) B^*(\Gamma) \quad (\text{II.9})$$

La conclusión más sobresaliente de lo anterior es que ambas, funciones dinámicas y densidades de probabilidad, son vectores del mismo espacio de Hilbert y que la información es extraída de él tomando el producto escalar entre un vector que representa una propiedad del sistema y otro vector que representa un estado del mismo.

Es importante hacer notar que este espacio de Hilbert dinámico no es único. Por ejemplo, el producto escalar (II.9) puede generalizarse al siguiente

$$\langle A | B \rangle = \int d\Gamma A(\Gamma) B^*(\Gamma) \omega(\Gamma) \quad (\text{II.10})$$

donde $\omega(\Gamma)$ es una función peso real no negativa. Al espacio de Hilbert correspondiente lo denotaremos como $\mathcal{H}(\omega, \Gamma)$. La métrica unidad, $\omega(\Gamma) = 1$, parece ser quizá la más natural y en este caso los vectores que representan estados del sistema pueden identificarse con las densidades de probabilidad convencionales. Sin embargo, es a menudo muy conveniente adaptar la métrica al estado de equilibrio del ensamble estadístico con el cual uno está trabajando. Así, haremos uso de la métrica del equilibrio canónico definida por

$$\omega(\Gamma) = e^{-\beta H(\Gamma)} / \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)} \quad (\text{II.11})$$

2.- Ecuaciones de Langevin y de Transporte.

El espacio de Hilbert descrito en la sección anterior no sólo exhibe su contenido estadístico de una manera extremadamente simple, sino que también es un punto de partida muy conveniente para la reducción de la descripción del sistema por medio de un subconjunto pequeño de variables previamente seleccionadas. Primero supongamos que estamos únicamente interesados en los promedios (dependientes del tiempo) de las funciones $\{A_j(\Gamma), j=1, \dots, M\}$ que corresponden a algún conjunto de propiedades del sistema (al conjunto $\{A_j(\Gamma), j=1, \dots, M\}$ lo denotaremos mas adelante como \vec{A} puesto que puede manejarse como un vector cuyas componentes son las funciones dinámicas $A_j(\Gamma)$). Teniendo en cuenta la ecuación (II.8) notamos que estos promedios están dados por la proyección del vector de estado $f_\omega = f * \omega$ dependiente del tiempo sobre los vectores propiedades o funciones dinámicas respectivos. Si ahora representamos por P al operador de proyección correspondiente al subespacio de $\mathcal{H}(\omega, \Gamma)$ generado por el conjunto de vectores \vec{A} , se sigue que

$$\langle A_j \rangle_t = \langle A_j(\Gamma) | f_\omega(t; \Gamma) \rangle = \langle A_j(\Gamma) | P f_\omega(t; \Gamma) \rangle. \quad (\text{II.12})$$

donde P está definido por

$$P \vec{K}(t) = \langle \vec{K}(t) | \vec{A} \rangle \langle \vec{A} | \vec{A} \rangle \vec{A}$$

Así vemos que toda la información relevante está contenida en un vector reducido de estado $P f_\omega(t; \Gamma)$ que pertenece a un espacio $P \mathcal{H}(\omega, \Gamma) = \mathcal{H}_{\vec{A}}(\omega, \Gamma)$, de dimensionalidad mucho menor.

La expectativa que surge de la relación (II.12) es que quizá podamos limitar nuestro problema dinámico al subespacio $\mathcal{H}_{\vec{A}}$. Para verificar esto, procuraremos encontrar una ecuación de movimiento para $P f_\omega(t; \Gamma)$ la cual no haga referencia a la parte restante del vector de estado completo, es decir a $(1-P) f_\omega(t; \Gamma)$, la cual contiene información ortogonal. Aplicando los operadores de proyección P y $(1-P)$ a la ecuación de Liouville (II.1), obtenemos

$$-\frac{\partial}{\partial t} P f_\omega(t; \Gamma) = -P i L P f_\omega(t; \Gamma) - P i L (1-P) f_\omega(t; \Gamma) \quad (\text{II.13})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (1-P)f_{\omega}(t;T) = -(1-P)iL(1-P)f_{\omega}(t;T) - (1-P)iLPf_{\omega}(t;T). \quad (\text{II.14})$$

Resolviendo formalmente la última ecuación, tomando en cuenta que es no homogénea y de primer orden, obtenemos

$$(1-P)f_{\omega}(t;T) = e^{-it(1-P)L} (1-P)f_{\omega}(0;T) - \int_0^t ds e^{-is(1-P)L} (1-P)iLPf_{\omega}(t-s;T).$$

Este resultado substituido en (II.14) implica que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} Pf_{\omega}(t;T) = & -PiLPf_{\omega}(t;T) + \int_0^t ds PiL e^{-is(1-P)L} (1-P)iLPf_{\omega}(t-s;T) \\ & - PiL e^{-it(1-P)L} (1-P)f_{\omega}(0;T). \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

La rapidez de cambio del vector $Pf_{\omega}(t;T)$ que representa la información relevante, ha quedado separada en tres partes. La primera parte, $-PiLPf_{\omega}(t;T)$, esta directamente relacionada a $Pf_{\omega}(t;T)$ y es la parte markoviana de la velocidad de cambio.

La segunda parte, representa los efectos de la información relevante que se ha filtrado del subespacio \mathcal{H}_A a su complemento ortogonal \mathcal{H}_A^c . Más específicamente, $(1-P)iLPf_{\omega}(t-s;T)$ es el flujo de información de \mathcal{H}_A a \mathcal{H}_A^c a un tiempo anterior $(t-s)$. El operador $e^{-is(1-P)L}$ da la evolución temporal ortogonal. El operador PiL a la izquierda, mide el efecto de dicha información ortogonal sobre el desarrollo temporal de $Pf_{\omega}(t;T)$ y, finalmente, la integración suma tales efectos con respecto al tiempo en el cual dicha información ortogonal abandonó \mathcal{H}_A . Este término representa efectos de memoria y será, por lo tanto, denominado no-markoviano.

El tercer término representa los efectos de aquella parte de la información ortogonal instantánea que era ortogonal también en $t=0$ y nunca abandonó \mathcal{H}_A^c .

Notemos ahora que si el tercer término se anula, como necesariamente ocurrirá si no hay información ortogonal en $t=0$,

$$(1-P)f_{\omega}(0;T) = 0 \quad (\text{II.16})$$

entonces (II.15) se convierte en una ecuación de movimiento para el vector de estado reducido restringida al subespacio correspondiente $\mathcal{H}_{\vec{A}}$, tal y como deseábamos.

Ahora procederemos a demostrar que a partir de la ecuación (II.15) podemos obtener ecuaciones de transporte lineales para las variables $\langle A_j \rangle_t$. Empezamos con la siguiente relación para la velocidad de cambio de $\langle A_j \rangle_t$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle A_j \rangle_t &= \langle A_j | \frac{\partial}{\partial t} P f_{\omega}(t) \rangle \\ &= - \langle A_j | P i L P f_{\omega}(t) \rangle \\ &\quad + \int_0^t ds \langle A_j | P i L e^{-is(1-P)L} (1-P) i L P f_{\omega}(t-s) \rangle \\ &\quad - \langle A_j | P i L e^{-it(1-P)L} (1-P) f_{\omega}(0) \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.17})$$

Recordando ahora que P , $(1-P)$, y L son operadores hermitianos y que i es antihermitiano, al intercambiar los operadores de derecha a izquierda en el producto escalar de la ecuación anterior obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle A_j \rangle_t &= \langle P i L A_j | f_{\omega}(t) \rangle \\ &\quad + \int_0^t ds \langle P i L e^{is(1-P)L} (1-P) i L A_j | f_{\omega}(t-s) \rangle + \langle e^{it(1-P)L} (1-P) i L A_j | f_{\omega}(0) \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

Ahora empleamos el hecho de que todo vector en $\mathcal{H}_{\vec{A}}$ puede expandirse como combinación lineal de vectores en \vec{A} y por lo tanto

$$P i L A_j(T) = \sum_{\ell=1}^M i \Omega_{j,\ell} A_{\ell}(T) \quad (\text{II.19})$$

Y

$$-P_i L e^{iS(1-P)L} (1-P) i L A_j(\tau) = \sum_{l=1}^M M_{j,l}(s) A_l(\tau). \quad (\text{II.20})$$

Si suponemos que las propiedades o variables dinámicas que hemos escogido son linealmente independientes, entonces los coeficientes en las anteriores expansiones son únicos y están dados por

$$i\Omega = \langle P_i L \vec{A} | \vec{A} \rangle \langle \vec{A} | \vec{A} \rangle^{-1} \quad (\text{II.21})$$

y

$$M(s) = - \langle P_i L e^{iS(1-P)L} (1-P) i L \vec{A} | \vec{A} \rangle \langle \vec{A} | \vec{A} \rangle^{-1}. \quad (\text{II.22})$$

Aunque, en principio, siempre es posible escoger las variables dinámicas de modo que sean linealmente independientes, no siempre es conveniente hacerlo así. En este último caso será necesario emplear un método de ortogonalización de manera que las ecuaciones (II.21) y (II.22) sean aplicables.

Empleando estas expansiones, podemos escribir de nuevo la ecuación (II.18) en forma vectorial de la manera siguiente

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{A} \rangle_t = i\Omega \langle \vec{A} \rangle_t - \int_0^t ds M(s) \langle \vec{A} \rangle_{t-s} + \langle \vec{F}(t) \rangle_0. \quad (\text{II.23})$$

El último término en esta ecuación se construye a partir de

$$\vec{F}(t; \tau) = e^{it(1-P)L} (1-P) i L \vec{A}(\tau). \quad (\text{II.24})$$

Observamos que si $\langle \vec{F}(t) \rangle_0$ se anula, como ocurriría si la ecuación (II.16) fuera satisfecha, entonces la ecuación (II.23) se convierte en una ecuación de transporte lineal en general no markoviana, es decir

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{A} \rangle_t - i\Omega \langle \vec{A} \rangle_t + \int_0^t ds M(s) \langle \vec{A} \rangle_{t-s} = 0. \quad (\text{II.25})$$

La ecuación de Langevin que corresponde al resultado anterior describe el desarrollo en el tiempo de todas las variables. Esta se obtiene de la ecuación (II.23) tomando el límite en el cual $f_{\omega}(0; \Gamma)$ tiende a una función δ que describe las condiciones iniciales para un sistema. Así, obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} A(t; \Gamma) - i\Omega A(t; \Gamma) + \int_0^t ds M(s) A(t-s; \Gamma) = F(t; \Gamma) \quad (\text{II.26})$$

Las ecuaciones (II.25) y (II.26) fueron obtenidas por Mori en 1965 para el caso cuando ω es la densidad que corresponde a un ensamble canónico en equilibrio. Tal como lo señaló Mori, la fuerza fluctuante $F(t; \Gamma)$, que representa el efecto de la información ortogonal, está relacionado al núcleo (kernel) de memoria $M(t)$ por medio de un teorema de fluctuación disipación, el cual, para variables linealmente independientes queda descrito de la manera siguiente

$$M(t) = \langle F(t+s) | F(s) \rangle \langle A | A \rangle^{-1}. \quad (\text{II.27})$$

Esta relación es fácilmente verificable si empleamos la siguiente identidad

$$\begin{aligned} \langle F(t+s) | F(s) \rangle &= \langle e^{i(t+s)(1-P)L} (1-P) iLA | e^{is(1-P)L} (1-P) iLA \rangle \\ &= - \langle P iL e^{it(1-P)L} (1-P) iLA | A \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.28})$$

Para que la ecuación (II.26) adquiriera la forma característica de una ecuación de Langevin es necesario pedir que el vector de estado inicial que describe al ensamble no contenga información ortogonal, de tal manera que la ecuación (II.16) se satisfaga. Entonces se concluye que el promedio de la fuerza fluctuante se anula y la ecuación de transporte lineal (II.25) se satisface. Esta condición impone una limitación severa con respecto a la validez de las ecuaciones lineales de Langevin y de transporte. Sin embargo, como veremos en el capítulo siguiente, el estudio de las correlaciones de equilibrio dependientes del tiempo y el de pequeñas desviaciones del equilibrio puede realizarse empleando esta teoría lineal.

La matriz $\Xi(t)$ de correlaciones de equilibrio dependientes del tiempo se define por medio de

$$\Xi_{j,l}(t) = \int d\Gamma A_j(t; \Gamma) A_l^*(0; \Gamma) \omega(\Gamma) , \quad (\text{II.29})$$

donde $\omega(\Gamma)$ es la densidad de equilibrio canónica definida por la ecuación (II.11). Es claro que, puesto que $\omega(\Gamma)$ es también la función peso en el producto escalar del espacio de Hilbert, la correlación $\Xi_{j,l}(t)$ también puede escribirse como

$$\Xi_{j,l}(t) = \langle A_j(t) | A_l \rangle = \langle A_j \rangle_t , \quad (\text{II.30})$$

donde el vector de estado inicial es precisamente $A_l(0; \Gamma)$, el cual satisface la ecuación (II.16). Así, se puede deducir de inmediato que la matriz de correlación $\Xi(t)$ satisface la ecuación

$$\frac{\partial}{\partial t} \Xi(t) - i\Omega \cdot \Xi(t) + \int_0^t ds M(s) \cdot \Xi(t-s) = 0, \quad (\text{II.31})$$

la cual se puede expresar de manera más cómoda en espacio de Laplace, obteniéndose

$$z \Xi(z) - \Xi(t=0) - i\Omega \cdot \Xi(z) + M(z) \cdot \Xi(z) = 0. \quad (\text{II.32})$$

En el capítulo siguiente emplearemos extensamente esta ecuación para obtener expresiones para la función de correlación de van Hove.

CAPITULO III

APLICACION DEL FORMALISMO DE FUNCIONES DE MEMORIA PARA APROXIMAR LA FUNCION DE VAN HOVE EN TERMINOS DE LA FUNCION DE AUTODIFUSION DE VAN HOVE.

Estamos ahora en condiciones de especificar las variables dinámicas que constituyen al vector \vec{A} en la ecuación generalizada de Langevin (II.31) de manera de aplicarla al estudio de las correlaciones $G(r,t)$ y $G_s(r,t)$ definidas en el capítulo I. Es decir, estaremos interesados en las variables dinámicas

$$\rho_s(r,t) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_1(t)) \quad , \quad (\text{III.1})$$

$$\rho_d(r,t) = \sum_{j=2}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) \quad , \quad (\text{III.2})$$

y

$$\rho(r,t) = \rho_s(r,t) + \rho_d(r,t) \quad , \quad (\text{III.3})$$

que representan a la densidad de una o más partículas en (r,t) . Sus expresiones en espacio de Fourier son

$$\rho_s(k,t) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1(t)} \quad (\text{III.4})$$

$$\rho_d(k,t) = \sum_{j=2}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)} \quad (\text{III.5})$$

y

$$\rho(k,t) = \rho_s(k,t) + \rho_d(k,t) \quad . \quad (\text{III.6})$$

1.- Descripción con un Componente.

Para el caso en que $\vec{A} = \rho_s(k,t)$, el término $i\Omega$ de finido por la ecuación (II.21) se anula debido a que la rapidez de cambio de una variable dinámica debe ser cero en el equili-

brio, es decir,

$$i \Omega = \langle P i L \rho_s(k, 0) | \rho_s(k, 0) \rangle = \langle i L \rho_s(k, 0) | P \rho_s(k, 0) \rangle$$

$$= \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \rho_s(k, t) \middle| \rho_s(k, 0) \right\rangle_{t=0} = \frac{1}{2} \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \rho_s^2(k, t) \right\rangle_{t=0} = 0 \quad (\text{III.7})$$

Aquí utilizamos el hecho de que P es hermitiano y de que, al actuar sobre un vector de \mathcal{H}_A no lo modifica, por lo cual puede su primirse; en el presente capítulo se utilizarán varias veces manipulaciones similares a la anterior. Por lo tanto, la ecuación generalizada de Langevin para $\rho_s(k, t)$ toma la forma

$$\frac{d}{dt} \rho_s(k, t) + \int_0^t d\tau M_s(k, t-\tau) \rho_s(k, \tau) = F_s(k, t) \quad (\text{III.8})$$

donde $F_s(k, t)$ está definida por la ecuación (II.24). Multiplicando esta expresión por la derecha por $\rho_s^*(k, 0)$ y promediando térmicamente, obtenemos la ecuación de movimiento para la función de autocorrelación dependiente del tiempo $G_s(k, t)$,

$$\frac{d}{dt} G_s(k, t) + \int_0^t d\tau M_s(k, t-\tau) G_s(k, \tau) = 0 \quad (\text{III.9})$$

donde la función de memoria $M_s(k, t)$ y la función de autocorrelación $G_s(k, t)$ están definidas respectivamente por (II.27) y (I.44), es decir,

$$M_s(k, t) = \langle F_s(k, t) | F_s(k) \rangle, \quad (\text{III.10})$$

y

$$G_s(k, t) = \langle \rho_s(k, t) | \rho_s(k) \rangle. \quad (\text{III.11})$$

Además, el término $\langle F_s(k, t) | \rho_s(k, 0) \rangle$ se anula debido a que ambas funciones son ortogonales por definición de $F_s(k, t)$ (ver ecuación (II.24)).

Por otra parte, la función de correlación correspondiente a ρ_d queda definida por

$$G_d(k, t) = \langle \rho_s(k, t) | \rho_d(k) \rangle. \quad (\text{III.12})$$

Finalmente, la función de correlación total o de van Hove, definida por la ecuación (I.57), está dada por

$$G(k, t) = N^{-1} \langle \rho(k, t) | \rho(k) \rangle = G_s(k, t) + G_d(k, t), \quad (\text{III.13})$$

donde la última igualdad es fácilmente comprobable a partir de (III.4), (III.5) y (III.6). En particular las primeras reglas de suma (capítulo II sección 5 A) para $G_s(k, t)$ y $G(k, t)$ apuntan que en $t=0$,

$$G_s(k, 0) = 1 \quad (\text{III.14})$$

y

$$G_d(k, 0) = S(k) - 1, \quad (\text{III.15})$$

donde $S(k)$ es el factor de estructura estática del fluido definido por (I.21); además, de la misma regla de suma,

$$G(k, 0) \equiv S(k) = N^{-1} \langle \rho(k) | \rho(k) \rangle. \quad (\text{III.16})$$

Si ahora multiplicamos (III.8) por la derecha por $\rho_d^*(k)$ y promediamos, obtendremos la ecuación de movimiento para $G_d(k, t)$

$$\frac{d}{dt} G_d(k, t) + \int_0^t d\bar{z} m_s(k, t-\bar{z}) G_d(k, \bar{z}) = \langle F_s(k, t) | \rho_d(k) \rangle. \quad (\text{III.17})$$

En la ecuación anterior no se anula el término no homogéneo ya que $F_s(k, t)$ no es ortogonal a $\rho_d(k)$.

De la transformación de Laplace con respecto al tiempo de las ecuaciones (III.9) y (III.17), obtenemos el sistema de ecuaciones en $G_s(k, z)$ y $G_d(k, z)$

$$z G_s(k, z) - 1 + m_s(k, z) G_s(k, z) = 0 \quad (\text{III.18})$$

$$\begin{aligned} z G_d(k, z) - (S(k) - 1) + m_s(k, z) G_d(k, z) = \\ = \langle F_s(k, z) | \rho_d(k) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$

Para resolver este sistema se puede pensar, como primera aproximación, en despreciar el término de la derecha de la ecuación (III.19) con lo que se obtiene

$$G_d(k, z) = (S(k) - 1) G_s(k, z), \quad (\text{III.20})$$

o, en términos de $G(k, z)$

$$G(k, z) = S(k) G_s(k, z) \quad (\text{III.21})$$

A esta expresión para $G(k, z)$ se le conoce como la aproximación de Vineyard⁽¹⁵⁾. No es difícil comprobar que la ecuación (III.21) satisface la primera regla de suma, pero no así las siguientes. La aproximación de Vineyard no satisface las conservaciones de partículas, de cantidad de movimiento o de energía. Al incluir términos en $\langle F_s(k, t) | \rho_d(k) \rangle$ en (III.19) de orden z^{-2} obtendríamos una nueva aproximación que, al satisfacer la segunda regla de suma, incluiría correctamente la conservación de partículas. Siguiendo este procedimiento hasta orden z^{-4} quedaría satisfecha también la tercera regla de suma y por lo tanto también la conservación de cantidad de movimiento (ver ecuaciones (IV.13) a (IV.19) y discusión que las acompaña).

2.- Descripción con dos Componentes.

Con la misma intención de relacionar $G_d(k, t)$ con $G_s(k, t)$ se puede pensar en otra alternativa de elección más natural del vector \vec{A} teniendo como componentes a las propias funciones $\rho_s(k, t)$ y $\rho_d(k, t)$, es decir

$$\vec{A}(k, t) = [\rho_s(k, t), \rho_d(k, t)] \quad (\text{III.22})$$

Para esta construcción de $\vec{A}(k, t)$ también se anula el término de frecuencia $i\Omega$ (ecuación (II.21)). Que todos los componentes de $i\Omega$, es decir $\langle iL \rho_s | \rho_s \rangle$, $\langle iL \rho_d | \rho_d \rangle$ y $\langle iL \rho_s | \rho_d \rangle$ se anulan se puede demostrar empleando

$$\begin{aligned} \langle iL \rho | \rho \rangle &= \langle iL (\rho_s + \rho_d) | (\rho_s + \rho_d) \rangle \\ &= \langle iL \rho_s | \rho_s \rangle + \langle iL \rho_d | \rho_d \rangle + \langle iL \rho_s | \rho_d \rangle + \langle iL \rho_d | \rho_s \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

y aplicando el argumento utilizado en (III.7) para $\langle iL \rho | \rho \rangle$, $\langle iL \rho_s | \rho_s \rangle$ y $\langle iL \rho_d | \rho_d \rangle$. Ahora, si observamos que debido a la condición de estacionariedad

$$\langle \alpha_1(t) | \alpha_2(0) \rangle = \langle \alpha_1(t+s) | \alpha_2(s) \rangle, \quad (\text{III.24})$$

entonces tenemos

$$\begin{aligned} \langle iL \rho_s | \rho_d \rangle &= \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \rho_s(k, t) | \rho_d(k, 0) \right\rangle_{t=0} = \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_s(k, t) | \rho_d(k, 0) \rangle_{t=0} \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_s(k, 0) | \rho_d(k, -t) \rangle_{t=0} = - \langle \rho_s(k, 0) | \frac{\partial}{\partial t} \rho_d(k, -t) \rangle_{t=0} \\ &= - \langle \rho_s | iL \rho_d \rangle = \langle iL \rho_d | \rho_s \rangle, \end{aligned} \quad (\text{III.25})$$

entonces, también los dos términos restantes de $i\Omega$ son cero.

Por otro lado, utilizando el hecho de que $\alpha(t) = \exp\{iL t\} \alpha(0)$ para cualquier variable dinámica $\alpha(t)$, tenemos

$$\langle \rho_s(k, t) | \rho_d(k) \rangle = G_d(k, t) = \langle \rho_d(k, t) | \rho_s(k) \rangle \quad (\text{III.26})$$

ya que

$$\begin{aligned} \langle \rho_s(k, t) | \rho_d(k) \rangle &= \left\langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}(t)} \middle| \sum_{j=2}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(0)} \right\rangle = \sum_{j=2}^N \langle e^{iL t} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}(0)} | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(0)} \rangle \\ &= N^{-1} \sum_{j=2}^N \langle e^{iL t} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(0)} | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(0)} \rangle = \sum_{l=2}^N \langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_l(t)} | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_l(0)} \rangle \\ &= \left\langle \sum_{l=2}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_l(t)} \middle| e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}(0)} \right\rangle = \langle \rho_d(k, t) | \rho_s(k) \rangle. \end{aligned}$$

Además, utilizando esta última ecuación y las relaciones (III.11), (III.12) y (III.13), tenemos

$$\begin{aligned}
 \langle \rho_d(k,t) | \rho_d(k) \rangle &= \left\langle \sum_{j=2}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)} \middle| \sum_{j=2}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(0)} \right\rangle = \\
 &= \left\langle \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)} \middle| \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(0)} \right\rangle - \langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1(t)} | \sum_{j=2}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(0)} \rangle \\
 &\quad - \left\langle \sum_{j=2}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)} \middle| e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1(0)} \right\rangle - \langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1(t)} | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1(0)} \rangle \\
 &= N G(k,t) - 2 G_d(k,t) - G_s(k,t) \\
 &= [N + O(1)] G(k,t).
 \end{aligned}
 \tag{III.27}$$

Por lo tanto, la matriz de correlación $\Xi(t) = \langle \vec{A}(t) | \vec{A} \rangle$ toma la forma

$$\Xi(t) = \begin{bmatrix} \langle \rho_s(k,t) | \rho_s(k) \rangle & \langle \rho_s(k,t) | \rho_d(k) \rangle \\ \langle \rho_d(k,t) | \rho_s(k) \rangle & \langle \rho_d(k,t) | \rho_d(k) \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G & G_d \\ G_d & N G \end{bmatrix}, \tag{III.28}$$

y en $t=0$, recordando (III.14), (III.15) y (III.16)

$$\Xi(t=0) = \begin{bmatrix} 1 & (S(k)-1) \\ (S(k)-1) & NS(k) \end{bmatrix}. \tag{III.29}$$

Utilizando estos resultados para la ecuación de movimiento de $\Xi(z)$ (ecuación (II.32)) se obtiene finalmente

$$\begin{bmatrix} z G_s & z G_d \\ z G_d & z N G_s \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 & (S(k)-1) \\ (S(k)-1) & NS(k) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_s & G_d \\ G_d & N G \end{bmatrix} = 0, \tag{III.30}$$

donde G, G_s y G_d dependen de las variables k y z . La ecuación anterior implica el sistema de ecuaciones

$$z G_s - 1 + M_{11} G_s + M_{12} G_d = 0 \quad (\text{III.31a})$$

$$z G_d - (S(k)-1) + M_{11} G_d + M_{12} (NG) = 0 \quad (\text{III.31b})$$

$$z G_d - (S(k)-1) + M_{21} G_s + M_{22} G_d = 0 \quad (\text{III.31c})$$

y

$$N(zG - S(k)) + M_{21} G_d + M_{22} (NG) = 0 \quad (\text{III.31d})$$

Como sólo se tienen dos funciones de correlación independientes (ecuación (III.13)), entonces sólo puede haber dos ecuaciones in dependientes en el sistema anterior, lo cual implica que la matriz de memoria a su vez tenga únicamente dos componentes independientes. Se puede comprobar fácilmente que en el sistema (III.31), las ecuaciones b y c son idénticas y expresables en términos de las ecuaciones a y d si hacemos que

$$M_{12} = N^{-1}(M_{22} - M_{11}) \quad (\text{III.32})$$

y

$$M_{21} = M_{22} - M_{11} \quad (\text{III.33})$$

Así, obtenemos el sistema

$$z G_s - 1 + M_{11} G_s = 0 \quad (\text{III.34})$$

y

$$z G - S(k) + M_{22} G = 0 \quad (\text{III.35})$$

donde se han despreciado los términos de orden N^{-1} .

Para resolver tal sistema es natural pensar primero en una relación sencilla entre M_{11} y M_{22} . En particular, si igualamos estas funciones y resolvemos el sistema, obtenemos

$$G(k, z) = S(k) G_s(k, z), \quad (\text{III.21})$$

que es la aproximación de la convolución de Vineyard.

La siguiente aproximación sería hacer M_{11} proporcional a M_{22} escogiendo la constante de proporcionalidad de tal manera que esta se cumpla al menos para tiempos cortos. Esto se puede hacer considerando los primeros términos de la expansión en series de potencias inversas de $G_s(k, z)$ y $G(k, z)$ que se puede obtener de la tabla de reglas de suma, esto es

$$G_s(k, z) = z^{-1} - k^2 v_T^2 z^{-3} + \dots \quad (\text{III.36})$$

y

$$G(k, z) = S(k) z^{-1} - k^2 v_T^2 z^{-3} + \dots ; \quad (\text{III.37})$$

despejando de (III.34) y (III.35) las funciones M_{11} y M_{22} utilizando (III.37) y (III.38) obtenemos sus correspondientes expansiones dadas por

$$M_{11}(k, z) = k^2 v_T^2 z^{-1} + \dots \quad (\text{III.38})$$

y

$$M_{22}(k, z) = k^2 v_T^2 z^{-1} S(k)^{-1} + \dots \quad (\text{III.39})$$

Por lo tanto, la aproximación siguiente será hacer

$$M_{11}(k, z) = S(k) M_{22}(k, z) \quad (\text{III.40})$$

Empleando la expresión

$$S(k) = 1 / (1 - \beta C(k)) , \quad (\text{III.41})$$

(que se obtiene transformando la ecuación (I.14) a espacio de

Fourier y teniendo en cuenta la definición (I.21)), junto con las relaciones (III.34) y (III.35), la aproximación (III.40) conduce a la expresión

$$G(k, z) = \frac{S(k)G_s(k, z)}{1 + \rho_c(k)[zG_s(k, z) - 1]}, \quad (\text{III.42})$$

la cual es el resultado obtenido por Kerr⁽¹⁶⁾ mediante un método muy diferente al expuesto aquí. La aproximación de Kerr predice correctamente la segunda regla de suma, o segundo momento en la frecuencia ω de $S(k, \omega)$ y, por lo tanto, incluye en su estructura la conservación de partículas (ver ecuaciones (IV.13) a (IV.19) y discusión que las acompaña).

3.- Descripción con cuatro Componentes.

Otra manera de incluir la conservación de partículas desde un principio es agregar a los dos componentes de \vec{A} utilizados sus correspondientes primeras derivadas, o sea, considerar

$$\vec{A} = [\rho_s, \rho_d, iL\rho_s, iL\rho_d] = [\rho_s, \rho_d, ikj_s, ikj_d] \quad (\text{III.43})$$

donde j_s y j_d son, respectivamente, la parte auto y distinta de la densidad de corriente longitudinal j y están definidas por

$$j = j_s + j_d$$

$$j_s = \frac{\vec{k} \cdot \vec{p}_i}{k_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}, \quad (\text{III.44})$$

y

$$j_d = \sum_{i=2}^N \frac{\vec{k} \cdot \vec{p}_i}{k_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}, \quad (\text{III.45})$$

y donde, por supuesto, tanto ρ_s como ρ_d , j_s y j_d dependen de k y de t . Las expresiones (III.44) y (III.45) se obtienen a partir de (II.3). Definimos también la función de correlación corrien-

te-corriente como

$$J(k,t) = \langle j(k,t) | j(k) \rangle \langle j(k) | j(k) \rangle^{-1}. \quad (\text{III.46})$$

La introducción de dos nuevos componentes en \vec{A} que son derivadas en el tiempo de los dos considerados anteriormente no introduce nuevas funciones de memoria, ya que seguirá habiendo solamente dos términos independientes (G_s y G_d , o G_s y G) y dos funciones de memoria independientes correspondientes a ellos. Por lo tanto, el resultado es el mismo si en lugar de trabajar con el vector \vec{A} definido en (III.43) trabajamos por separado con los dos vectores independientes de los componentes

$$\vec{A}_s(k,t) = [\rho_s(k,t), i k j_s(k,t)] \quad (\text{III.47})$$

y

$$\vec{A}_c(k,t) = [\rho_c(k,t), i k j_c(k,t)] \quad (\text{III.48})$$

Considerando sus matrices de correlación asociadas

$$\Xi_s(t) = \langle \vec{A}_s(t) | \vec{A}_s \rangle \quad (\text{III.49})$$

y

$$\Xi_c(t) = \langle \vec{A}_c(t) | \vec{A}_c \rangle \quad (\text{III.50})$$

sus correspondientes ecuaciones de movimiento son

$$z \Xi_s(z) - \Xi_s(t=0) - i \Omega_s \cdot \Xi_s(z) + M_s(z) \cdot \Xi_s(z) = 0 \quad (\text{III.51})$$

y

$$z \Xi_c(z) - \Xi_c(t=0) - i \Omega_c \cdot \Xi_c(z) + M_c(z) \cdot \Xi_c(z) = 0. \quad (\text{III.52})$$

Para obtener expresiones de los términos que apa

recen en las ecuaciones anteriores, necesitamos antes que nada obtener algunos resultados que nos faciliten su desarrollo. Dedicamos pues los siguientes párrafos a la deducción de tales resultados para más tarde volver a las ecuaciones (III.51) y (III.52).

Una propiedad general de las funciones de correlación que nos será de utilidad es

$$\begin{aligned} \langle \dot{A}(t) | B(0) \rangle &= \frac{d}{dt} \langle A(t) | B(0) \rangle = \frac{d}{dt} \langle A(0) | B(-t) \rangle \\ &= - \langle A(0) | \dot{B}(-t) \rangle = - \langle A(t) | \dot{B}(0) \rangle, \end{aligned} \quad (\text{III.53})$$

donde se ha empleado la condición de estacionariedad (III.24). La ecuación (I.59) obtenida anteriormente puede expresarse en términos de la corriente j como sigue

$$\langle ik_j | ik_j \rangle = \left\langle \sum_j \sum_{\mathbf{r}} (\vec{k} \cdot \vec{v}_j) (\vec{k} \cdot \vec{v}_j) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_0)} \right\rangle = N \langle (\vec{k} \cdot \vec{v}_j)^2 \rangle = N k^2 v_T^2 \quad (\text{III.54})$$

De este resultado y de la definición (III.46) se obtiene que

$$\langle ik_j(t) | ik_j \rangle = J(k,t) \langle ik_j | ik_j \rangle = J(k,t) N k^2 v_T^2. \quad (\text{III.55})$$

Nos proponemos ahora demostrar una importante relación entre $G(k,z)$, $S(k)$ y $J(k,z)$, la cual es una consecuencia de la ley de conservación de partículas

$$iL\rho(k,t) = ik_j(k,t) \quad (\text{III.56})$$

De la ecuación (III.13), de la propiedad descrita en la expresión (III.53) y de la condición anterior, obtenemos

$$\frac{d^2 NG(k,t)}{dt^2} = \langle \ddot{\rho}(t) | \rho \rangle = - \langle \dot{\rho}(t) | \dot{\rho} \rangle = - \langle ik_j(t) | ik_j \rangle. \quad (\text{III.57})$$

Integrando en ambos lados con respecto al tiempo y recordando la propiedad general descrita en la ecuación (III.7) tenemos

$$\int_0^t \frac{d^2 NG(x)}{dx^2} dx = \frac{dNG(t)}{dt} = - \int_0^t \langle ik_j(x) | ik_j \rangle dx. \quad (\text{III.58})$$

Haciendo una transformación de Laplace de esta última ecuación con ayuda de las propiedades

$$\mathcal{L}\left(\frac{dy(x)}{dx}\right) = z y(z) - y(x=0) \quad (\text{III.59})$$

y

$$\mathcal{L}\left(\int_0^t y(x) dx\right) = z^{-1} y(z) \quad (\text{III.60})$$

y utilizando (III.55) y (III.16), se obtiene finalmente

$$z G(k, z) - S(k) = -z^{-1} k^2 v_T^2 J(k, z) \quad (\text{III.61})$$

Es claro que haciendo un desarrollo similar para j_s y j_s nos conduce a

$$z G_s(k, z) - 1 = -z^{-1} k^2 v_T^2 J_s(k, z), \quad (\text{III.62})$$

donde, por supuesto

$$J_s(k, z) = \mathcal{L}\left\{\langle j_s(k, t) | j_s(k) \rangle \langle j_s(k) | j_s(k) \rangle\right\}. \quad (\text{III.63})$$

Ya que la solución de la ecuación (III.51) es completamente análoga a la de la ecuación (III.52), trabajaremos solamente en esta última y, cuando sea conveniente, señalaremos el resultado para la primera. La matriz de correlación $\Xi_c(z)$ está dada por

$$\Xi_c(z) = \mathcal{L}\langle \vec{A}_c(t) | \vec{A}_c \rangle = \mathcal{L} \begin{bmatrix} \langle p(t) | p \rangle & \langle p(t) | ikj \rangle \\ \langle ikj(t) | p \rangle & \langle ikj(t) | ikj \rangle \end{bmatrix}. \quad (\text{III.64})$$

El primero de sus componentes, de acuerdo a la definición de $G(k, t)$, es

$$\mathcal{L}\langle p(t) | p \rangle = N G(k, z). \quad (\text{III.65})$$

Los términos no diagonales se obtienen utilizando la propiedad (III.53) y la relación (III.61) de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \mathcal{L} \langle p(t) | ikj \rangle &= -\mathcal{L} \langle ikj(t) | p \rangle = -\mathcal{L} \frac{d}{dt} N G(k, t) \\ &= -N [z G(k, z) - S(k)] = N k^2 v_T^2 z^{-1} J(k, z) \end{aligned} \quad (\text{III.66})$$

y

$$\mathcal{L} \langle ikj(t) | p \rangle = N [z G(k, z) - S(k)]; \quad (\text{III.67})$$

el término restante se obtiene de la transformada de Laplace de la ecuación (III.55), y es

$$\mathcal{L} \langle ikj(t) | ikj \rangle = N J(k, z) k^2 v_T^2. \quad (\text{III.68})$$

Por lo tanto, sustituyendo las cuatro últimas relaciones en la ecuación (III.64) obtenemos

$$\Xi_c(z) = N \begin{bmatrix} G(z) & k^2 v_T^2 z^{-1} J(z) \\ z G(z) - S(k) & k^2 v_T^2 J(z) \end{bmatrix}. \quad (\text{III.69})$$

Por otro lado, la matriz $\Xi_c(t=0)$ está dada por

$$\begin{aligned} \Xi_c(t=0) &= \langle \vec{A}_c | \vec{A}_c \rangle = \begin{bmatrix} \langle p | p \rangle & \langle p | ikj \rangle \\ \langle ikj | p \rangle & \langle ikj | ikj \rangle \end{bmatrix} \\ &= N \begin{bmatrix} S(k) & 0 \\ 0 & k^2 v_T^2 \end{bmatrix}; \end{aligned} \quad (\text{III.70})$$

el primer término se obtiene de nuevo de la definición de $G(k, t)$ y es

$$\langle p | p \rangle \equiv N G(0) = N S(k), \quad (\text{III.71})$$

los términos no diagonales se anulan debido a la propiedad explicada en (III.7) y el último término, $\langle ikj | ikj \rangle$, ya ha sido obtenido en la ecuación (III.54). Ya que más adelante utilizaremos también la inversa de esta matriz, la anotamos en seguida

$$\begin{aligned} \langle \vec{A}_c | \vec{A}_c \rangle^{-1} &= N \begin{bmatrix} S(k) & 0 \\ 0 & \frac{1}{Nk^2 v_T^2} \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} k^2 v_T^2 & 0 \\ 0 & S(k) \end{bmatrix} (NS(k) k^2 v_T^2)^{-1} \\ &= N^{-1} \begin{bmatrix} 1/S(k) & 0 \\ 0 & \frac{1}{k^2 v_T^2} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad \text{(III.72)}$$

Nos resta calcular la matriz de frecuencia $i\Omega_c$

$$\begin{aligned} i\Omega_c &= \langle P_i L \vec{A}_c | \vec{A}_c \rangle \langle \vec{A}_c | \vec{A}_c \rangle^{-1} \\ &= \begin{bmatrix} \langle P_i L \rho | \rho \rangle & \langle P_i L \rho | ikj \rangle \\ \langle P_i L ikj | \rho \rangle & \langle P_i L ikj | ikj \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (NS(k))^{-1} & 0 \\ 0 & (Nk^2 v_T^2)^{-1} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad \text{(III.73)}$$

Utilizando el hecho de que el operador P de proyección es hermitiano y considerando la construcción de \vec{A}_c , los términos de $\langle P_i L \vec{A}_c | \vec{A}_c \rangle$ resultan ser

$$\langle P_i L \rho | \rho \rangle = \langle \dot{p} | \rho \rangle = 0, \quad \text{(III.74)}$$

$$\langle P_i L ikj | ikj \rangle = \langle \ddot{p} | \rho \rangle = 0, \quad \text{(III.75)}$$

$$\langle P_i L \rho | ikj \rangle = \langle \dot{p} | \rho \rangle = N k^2 v_T^2 \quad \text{(III.76)}$$

$$\langle P_i L ikj | \rho \rangle = \langle \ddot{p} | \rho \rangle = -\langle \dot{p} | \rho \rangle = -N k^2 v_T^2. \quad \text{(III.77)}$$

En las dos primeras líneas se utilizó la propiedad (III.7) y en las dos últimas, la propiedad (III.53) y la expresión (III.54). Por lo tanto, la matriz de frecuencia $i\Omega_c$ es

$$i\Omega_c = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -k^2 c_I^2 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{III.78})$$

donde c_I , la velocidad del sonido isotérmica, está definida por

$$c_I^2(k) = v_T^2 / S(k). \quad (\text{III.79})$$

Así, el tercer término en (III.52) quede expresado como

$$i\Omega_c \cdot \Xi_c(z) = N \begin{bmatrix} zG - S(k) & k^2 v_T^2 J \\ -G k^2 c_I^2 & -k^2 v_T^2 k^2 c_I^2 z^{-1} J \end{bmatrix}, \quad (\text{III.80})$$

y por último, el cuarto término, como

$$M_c(z) \cdot \Xi_c(z) = N \begin{bmatrix} M_{11}G + M_{12}(zG - S(k)) & k^2 v_T^2 (M_{11}z^{-1}J + M_{12}J) \\ M_{21}G + M_{22}(zG - S(k)) & k^2 v_T^2 (M_{21}z^{-1}J + M_{22}J) \end{bmatrix}; \quad (\text{III.81})$$

substituyendo (III.69), (III.70) y las dos últimas expresiones en (III.52), se obtiene la ecuación matricial de movimiento

$$\begin{bmatrix} zG & k^2 v_T^2 J \\ z^2 G - zS(k) & k^2 v_T^2 zJ \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} S(k) & 0 \\ 0 & k^2 v_T^2 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} zG - S(k) & k^2 v_T^2 J \\ -G k^2 c_I^2 & -k^2 v_T^2 k^2 c_I^2 z^{-1} J \end{bmatrix} \\ + \begin{bmatrix} M_{11}G + M_{12}(zG - S(k)) & k^2 v_T^2 (M_{11}z^{-1}J + M_{12}J) \\ M_{21}G + M_{22}(zG - S(k)) & k^2 v_T^2 (M_{21}z^{-1}J + M_{22}J) \end{bmatrix} = 0. \quad (\text{III.82})$$

Ahora bien, es claro que para que tal ecuación se satisfaga los dos términos superiores de la última matriz deben anularse, lo cual implica que $M_{11} = M_{12} = 0$. Por lo tanto, la ecuación matricial se reduce a un sistema de dos ecuaciones, pero ya que hay una sola variable independiente, ambas ecuaciones deben ser linealmente dependientes; estas son

$$z^2 G - S(k)z + G k^2 c_I^2 + M_{22} (zG - S(k) + M_{21}G) = 0 \quad (\text{III.83})$$

$$k^2 v_T^2 (zJ - 1 + k^2 c_I^2 z^{-1}J + M_{22}J + M_{21}z^{-1}J) = 0 \quad (\text{III.84})$$

Multiplicando la ecuación (III.83) por z , utilizando (III.61) y reorganizando, se obtiene

$$k^2 v_T^2 (zJ - 1 + k^2 c_I^2 z^{-1}J + M_{22}J + M_{21}(Jz^{-1} - \frac{S(k)}{k^2 v_T^2})) = 0 \quad (\text{III.85})$$

Ahora (III.84) y (III.85) se satisfacen sólo si $M_{21} = 0$. Por lo tanto, escribiendo a M_{22} como M_c la ecuación de movimiento para $J(k, z)$ resulta finalmente en

$$zJ(k, z) - 1 + k^2 c_I^2 z^{-1}J(k, z) + M_c J(k, z) = 0 \quad (\text{III.86})$$

De manera completamente análoga se puede resolver la ecuación (III.51) para $\underline{\Xi}_s(t)$. Las modificaciones necesarias a (III.86) para obtener la ecuación de movimiento de $J_s(k, z)$ son casi adivinables. El resultado es

$$zJ_s(k, z) - 1 + k^2 v_T^2 z^{-1}J_s(k, z) + M_s J_s(k, z) = 0 \quad (\text{III.87})$$

Es deseable expresar $J(k, z)$ en términos de $J_s(k, z)$, es decir, resolver el sistema de ecuaciones formado por las últimas dos expresiones, eliminando los términos de memoria si es posible. Como primera aproximación podemos, como en la sección anterior, igualar M_c y M_s . El resultado de esta aproximación es

$$k^2 v_T^2 z^{-2}J(k, z) \left(1 - \frac{1}{S(k)}\right) = \frac{1}{z} \left(\frac{J(k, z)}{J_s(k, z)} - 1\right), \quad (\text{III.88})$$

el cual, utilizando las relaciones (III.61) y (III.62) para expresarlo en términos de $G(k, t)$ y $G_s(k, t)$ y la expresión (III.41), nos da

$$z(S(k)z^{-1} - G)C(k) = \left(\frac{z^{-1}S(k) - G}{z^{-1} - G_s} - 1\right) \quad (\text{III.89})$$

la cual da lugar a la expresión

$$G(k, z) = \frac{S(k)G_s(k, z)}{1 + c(k)(zG_s(k, z) - 1)}, \quad (\text{III.42})$$

que es precisamente la aproximación de Kerr obtenida en la sección anterior.

La siguiente aproximación consiste en considerar M_c y M_s proporcionales,

$$M_c(k, z) = \gamma M_s(k, z), \quad (\text{III.90})$$

escogiendo la constante γ de tal manera que la igualdad anterior se cumpla para $t=0$. Para esto, se puede emplear la expansión de G y G_s en términos de z hasta la tercera regla de suma, o sea

$$G(k, z) = S(k)z^{-1} - k^2 v_T^2 z^{-3} + k^2 v_T^2 z^{-5} \langle \omega_R^2 \rangle - \dots \quad (\text{III.91})$$

$$y \quad G_s(k, z) = z^{-1} - k^2 v_T^2 z^{-3} + k^2 v_T^2 z^{-5} \langle \omega_S^2 \rangle - \dots \quad (\text{III.92})$$

y con la ayuda de las expresiones (III.61) y (III.62), se pueden obtener las correspondientes expansiones de $J(k, z)$ y $J_s(k, z)$.

$$J(k, z) = z^{-1} - z^{-3} \langle \omega_R^2 \rangle + \dots \quad (\text{III.93})$$

$$y \quad J_s(k, z) = z^{-1} - z^{-3} \langle \omega_S^2 \rangle + \dots \quad (\text{III.94})$$

Sustituyendo estos resultados en (III.86) y (III.87) y utilizando (III.90), se obtiene el valor correcto para γ

$$\gamma = \frac{\langle \omega_R^2 \rangle - k^2 c_I^2}{\langle \omega_S^2 \rangle - k^2 v_T^2}. \quad (\text{III.95})$$

Resolviendo ahora el sistema (III.86) y (III.87) para $J(k, z)$ y $J_s(k, z)$ utilizando la aproximación dada por la ecuación (III.90), tenemos

$$J(k, z) = \frac{J_s(k, z)}{[z + k^2 c_I^2 z^{-1} - \gamma z - k^2 v_T^2 z^{-1} \gamma] J_s(k, z) + \gamma} \quad (\text{III.96})$$

y sustituyendo el valor de γ dado por la ecuación (III.95) se obtiene

$$J(k, z) = \frac{(\langle \omega_s^2 \rangle - k^2 v_T^2) J_s}{[\langle \omega_s^2 \rangle - k^2 v_T^2 - \langle \omega_d^2 \rangle + k^2 c_T^2] z + \langle \omega_s^2 \rangle k^2 c_T^2 - \langle \omega_d^2 \rangle k^2 v_T^2] J_s + (\langle \omega_d^2 \rangle - k^2 c_T^2)} \quad (\text{III.97})$$

Esta ecuación fué derivada por Ortoleva y Nelkin (17) de una manera similar. Es un ejercicio tedioso pero sin obstáculos comprobar que la aproximación (III.97) satisface las primeras tres reglas de suma simultáneamente, aunque no las siguientes. El hecho de que satisfaga la tercera regla de suma nos asegura que esta aproximación a incluido correctamente la conservación de la cantidad de movimiento longitudinal (de nuevo se refiere al lector a las ecuaciones (IV.13) a (IV.19) y a la discusión que las acompaña).

4.- Descripción con seis Componentes.

Siguiendo el esquema de la sección anterior, es posible añadir automáticamente la conservación de momento longitudinal al formalismo si además de considerar como componentes de \vec{A} las primeras derivadas temporales incluimos también las segundas derivadas, esto es,

$$\begin{aligned} \vec{A} &= [p_s, p_d, iL p_s, iL p_d, (iL)^2 p_s, (iL)^2 p_d] \\ &= [p_s, p_d, ik j_s, ik j_d, -(k^2/m) \sigma_s, -(k^2/m) \sigma_d], \end{aligned} \quad (\text{III.98})$$

donde la densidad del tensor de esfuerzos microscópica está definida por (consideramos únicamente el componente $(iL(\vec{j} \cdot \frac{\vec{k}}{k}) \cdot \frac{\vec{k}}{k}))$)

$$\frac{ik}{m} \sigma = iL j = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\partial U}{\partial r_{k\alpha}} + ik \frac{p_{k\alpha}^2}{m} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_k} \quad (\text{III.99})$$

aquí, $r_{k\alpha}$ y $p_{k\alpha}$ son los componentes de \vec{r}_k y \vec{p}_k , respectivamente en la dirección de \vec{k} .

El vector \vec{A} definido en (III.98) ha sido construido añadiendo dos derivadas temporales más al vector utiliza-

do en la sección anterior (III.43), por lo que no se introducen en esta construcción más funciones de memoria. Es claro entonces que se obtendrán los mismos resultados si consideramos, en lugar del vector \vec{A} , dos vectores independientes de tres componentes \vec{A}_s y \vec{A}_c dados por

$$\vec{A}_s = [\rho_s, iL\rho_s, (iL)^2\rho_s] \quad (\text{III.100})$$

y
$$\vec{A}_c = [\rho, iL\rho, (iL)^2\rho] \quad (\text{III.101})$$

Definimos la función de correlación del componente longitudinal del tensor de esfuerzos del sistema y de una sola partícula, respectivamente, como

$$\sum(k, t) = \langle \omega_k^2 \rangle \langle \sigma(k, t) | \sigma(k) \rangle \langle \sigma(k) | \sigma(k) \rangle^{-1} \quad (\text{III.102})$$

y
$$\sum_s(k, t) = \langle \omega_s^2 \rangle \langle \sigma_s(k, t) | \sigma_s(k) \rangle \langle \sigma_s(k) | \sigma_s(k) \rangle^{-1} \quad (\text{III.103})$$

Utilizando la ecuación de conservación del componente longitudinal del momento,

$$\frac{ik}{m} \sigma = iLj \quad (\text{III.104})$$

la expresión para el parámetro de frecuencia $\langle \omega_k^2 \rangle$ (ver ecuación (I.60)) puede expresarse como

$$\langle \omega_k^2 \rangle = \langle iLj | iLj \rangle \langle j | j \rangle^{-1} = \frac{k^2}{m^2} \langle \sigma | \sigma \rangle \langle j | j \rangle^{-1} \quad (\text{III.105})$$

De las últimas dos ecuaciones y de la definición de $J(k, t)$ (ecuación (III.46)) tenemos que

$$\begin{aligned} \frac{d^2 J(k, t)}{dt^2} &= \langle \dot{j}(t) | j \rangle \langle j | j \rangle^{-1} = -\langle \dot{j}(t) | j \rangle \langle j | j \rangle^{-1} = -\langle iLj(t) | iLj \rangle \left(\frac{\langle \omega_k^2 \rangle m^2}{k^2} \langle \sigma | \sigma \rangle^{-1} \right) \\ &= -\frac{k^2}{m^2} \langle \sigma(t) | \sigma \rangle \langle \sigma | \sigma \rangle^{-1} \langle \omega_k^2 \rangle \frac{m^2}{k^2} = -\langle \omega_k^2 \rangle \langle \sigma(t) | \sigma \rangle \langle \sigma | \sigma \rangle^{-1}; \quad (\text{III.106}) \end{aligned}$$

integrando esta igualdad, efectuando una transformación de

Laplace (de manera similar a como lo hicimos con la ecuación (III.58) de la sección anterior) y utilizando la ecuación (III.102) se obtiene

$$J(z) = z^{-1} - z^{-2} \sum(z) \quad (\text{III.107})$$

De manera análoga, se puede también encontrar que

$$J_s(z) = z^{-1} - z^{-2} \sum_s(z) \quad (\text{III.108})$$

De nuevo, nuestra intención es resolver las ecuaciones de movimiento (III.51) y (III.52) pero ahora para las matrices de correlación asociadas a los nuevos vectores \vec{A}_s y \vec{A}_c . Desarrollaremos la solución para la matriz de correlación total, y, al final de esta, mostraremos los resultados que se obtendrían para la matriz de autodifusión. La matriz de correlación total es ahora

$$\Xi_c(z) = \begin{bmatrix} \mathcal{L}\langle p(t)|p \rangle & \mathcal{L}\langle p(t)|iLp \rangle & \mathcal{L}\langle p(t)|(iL)^2p \rangle \\ \mathcal{L}\langle iLp(t)|p \rangle & \mathcal{L}\langle iLp(t)|iLp \rangle & \mathcal{L}\langle iLp(t)|(iL)^2p \rangle \\ \mathcal{L}\langle (iL)^2p(t)|p \rangle & \mathcal{L}\langle (iL)^2p(t)|iLp \rangle & \mathcal{L}\langle (iL)^2p(t)|(iL)^2p \rangle \end{bmatrix} \quad (\text{III.109})$$

Cuatro de los componentes de esta matriz ya fueron calculados en la sección anterior, a saber, los dados por las ecuaciones (III.65) a (III.68). Los restantes resultan ser

$$\mathcal{L}\langle p(t)|(iL)^2p \rangle = \mathcal{L}\langle p(t)|\ddot{p} \rangle = -\mathcal{L}\langle \dot{p}(t)|\dot{p} \rangle = -Nk^2v_T^2 J(k, z), \quad (\text{III.110})$$

$$\mathcal{L}\langle (iL)^2p(t)|p \rangle = \mathcal{L}\langle \ddot{p}(t)|p \rangle = \mathcal{L}\langle \dot{p}(t)|\dot{p} \rangle = -Nk^2v_T^2 J(k, z), \quad (\text{III.111})$$

$$\mathcal{L}\langle (iL)^2p(t)|iLp \rangle = \mathcal{L}\langle \ddot{p}(t)|\dot{p} \rangle = \mathcal{L}\left(\frac{d}{dt} \langle \dot{p}(t)|\dot{p} \rangle\right) = Nk^2v_T^2 (zJ(k, z) - 1), \quad (\text{III.112})$$

$$\mathcal{L}\langle iLp(t)|(iL)^2p \rangle = \mathcal{L}\langle \dot{p}(t)|\ddot{p}(t) \rangle = -Nk^2v_T^2 (zJ(k, z) - 1) \quad (\text{III.113})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\langle (iL)^2 \dot{p}(t) | (iL)^2 \dot{p} \rangle &= \mathcal{L}\left(-\frac{d^2}{dt^2} \langle \dot{p}(t) | \dot{p} \rangle\right) = -z \mathcal{L}\left(\frac{d}{dt} \langle \dot{p}(t) | \dot{p} \rangle\right) - \frac{d}{dt} \langle \dot{p}(t) | \dot{p} \rangle_{t=0} \\ &= -N k^2 v_T^2 (z^2 J(k, z) - z) = N k^2 v_T^2 \Sigma(z) \end{aligned} \quad (\text{III.114})$$

El tercer y cuarto componentes se obtuvieron del segundo con ayuda de la propiedad (III.59) y la ecuación (III.76). El último se obtuvo empleando la misma propiedad y las ecuaciones (III.112) y (III.107). Resumiendo, la expresión (III.109) queda dada por

$$\Xi(z) = N \begin{bmatrix} G & k^2 v_T^2 z^{-1} J & -k^2 v_T^2 J \\ zG - S(k) & k^2 v_T^2 J & k^2 v_T^2 (1-z)J \\ -k^2 v_T^2 J & -k^2 v_T^2 (1-z)J & k^2 v_T^2 \Sigma \end{bmatrix} \quad (\text{III.115})$$

Por otro lado, la matriz $\langle iL \vec{A} | \vec{A} \rangle$ tiene por componentes

$$\langle iL \vec{A} | \vec{A} \rangle = \begin{bmatrix} \langle \dot{p} | p \rangle & \langle \dot{p} | \dot{p} \rangle & \langle \dot{p} | \ddot{p} \rangle \\ \langle \ddot{p} | p \rangle & \langle \ddot{p} | \dot{p} \rangle & \langle \ddot{p} | \ddot{p} \rangle \\ \langle \ddot{\ddot{p}} | p \rangle & \langle \ddot{\ddot{p}} | \dot{p} \rangle & \langle \ddot{\ddot{p}} | \ddot{p} \rangle \end{bmatrix} \quad (\text{III.116})$$

y como ya se ha visto en (III.7), todos los términos de la forma $\langle \dot{B} | B \rangle$ son cero, por lo que los términos de las diagonales de la ecuación anterior se anulan. Los demás están dados, unos por las ecuaciones (III.76) y (III.77), otro por

$$\langle \ddot{\ddot{p}} | \ddot{p} \rangle = \left(\frac{k^2}{m}\right)^2 \langle \sigma | \sigma \rangle = \left(\frac{k^2}{m}\right)^2 \langle \omega_s^2 \rangle \frac{m^2}{k^2} \langle j | j \rangle = \langle \omega_s^2 \rangle N k^2 v_T^2, \quad (\text{III.117})$$

donde se han utilizado las expresiones (III.104), (III.105) y (III.54), y, por último, el término restante se obtiene utilizando en la ecuación anterior la propiedad (III.53), esto es

$$\langle \ddot{\ddot{p}} | \dot{p} \rangle = -\langle \ddot{p} | \ddot{p} \rangle = -\langle \omega_s^2 \rangle N k^2 v_T^2. \quad (\text{III.118})$$

Entonces, la matriz $\langle iL \vec{A} | \vec{A} \rangle$ queda expresada como

$$\langle i\vec{L} | \vec{A} \rangle = N k^2 v_T^2 \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & \langle \omega_x^2 \rangle \\ 0 & -\langle \omega_x^2 \rangle & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{III.119})$$

Otra expresión necesaria es la correspondiente a la matriz $\langle \vec{A}_c | \vec{A}_c \rangle$, esta es

$$\langle \vec{A}_c | \vec{A}_c \rangle = \equiv_c(t=0) = \begin{bmatrix} \langle \dot{\rho} | \dot{\rho} \rangle & \langle \dot{\rho} | \dot{\rho} \rangle & \langle \dot{\rho} | \ddot{\rho} \rangle \\ \langle \dot{\rho} | \dot{\rho} \rangle & \langle \dot{\rho} | \dot{\rho} \rangle & \langle \dot{\rho} | \ddot{\rho} \rangle \\ \langle \ddot{\rho} | \dot{\rho} \rangle & \langle \ddot{\rho} | \dot{\rho} \rangle & \langle \ddot{\rho} | \ddot{\rho} \rangle \end{bmatrix}, \quad (\text{III.120})$$

cuyos términos ya han sido obtenidos. En particular, se anulan los términos fuera de las diagonales por ser de la forma $\langle \dot{\rho} | \ddot{\rho} \rangle$, y los demás están dados por (III.71), (III.76), (III.77) y (III.117), por lo que

$$\langle \vec{A}_c | \vec{A}_c \rangle = \begin{bmatrix} S(k) k^2 v_T^2 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & \langle \omega_x^2 \rangle \end{bmatrix}, \quad (\text{III.121})$$

así mismo,

$$\langle \vec{A}_c | \vec{A}_c \rangle^{-1} = N^{-1} (\langle \omega_x^2 \rangle S(k) - k^2 v_T^2)^{-1} \begin{bmatrix} \langle \omega_x^2 \rangle & 0 & 1 \\ 0 & \frac{\langle \omega_x^2 \rangle S(k)}{k^2 v_T^2} - 1 & 0 \\ 1 & 0 & \frac{S(k)}{k^2 v_T^2} \end{bmatrix} \quad (\text{III.122})$$

La matriz de frecuencia $i\Omega_c$ se obtiene entonces de las ecuaciones (III.119) y (III.122), esto es

$$i\Omega_c = \langle i\vec{L} | \vec{A}_c \rangle \langle \vec{A}_c | \vec{A}_c \rangle^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -\langle \omega_x^2 \rangle & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{III.123})$$

Por lo tanto, de las ecuaciones (III.123) y (III.115)

$$i\Omega_c \vec{\Xi}_c(z) = \begin{bmatrix} zG - S(k) & k^2 v_T^2 J & k^2 v_T^2 (1-zJ) \\ -k^2 v_T^2 J & -k^2 v_T^2 (1-zJ) & k^2 v_T^2 \Sigma \\ -(zG - S(k)) \langle \omega_x^2 \rangle & -k^2 v_T^2 J \langle \omega_x^2 \rangle & -k^2 v_T^2 (1-zJ) \langle \omega_x^2 \rangle \end{bmatrix} \quad \text{(III.124)}$$

Por último,

$$M_c \vec{\Xi}_c(z) = \begin{bmatrix} M_{11}G + M_{12}(zG - S(k)) & k^2 v_T^2 (M_{11}z^{-1}J + M_{12}J) & k^2 v_T^2 (-M_{11}J + M_{12}(1-zJ) + M_{13}\Sigma) \\ -M_{13}k^2 v_T^2 J & -M_{13}(1-zJ) & \\ M_{21}G + M_{22}(zG - S(k)) & k^2 v_T^2 (M_{21}z^{-1}J + M_{22}J) & k^2 v_T^2 (-M_{21}J + M_{22}(1-zJ) + M_{23}\Sigma) \\ -M_{23}k^2 v_T^2 J & -M_{23}(1-zJ) & \\ M_{31}G + M_{32}(zG - S(k)) & k^2 v_T^2 (M_{31}z^{-1}J + M_{32}J) & k^2 v_T^2 (-M_{31}J + M_{32}(1-zJ) + M_{33}\Sigma) \\ -M_{33}k^2 v_T^2 J & -M_{33}(1-zJ) & \end{bmatrix} \quad \text{(III.125)}$$

Al sustituir en la ecuación de movimiento (III.52) los términos dados por las matrices (III.115), (III.121), (III.124) y (III.125), se obtiene una ecuación matricial cuya solución está dada por el sistema de nueve ecuaciones correspondientes a cada uno de los términos. Las tres ecuaciones correspondientes al primer renglón son:

$$zG - S(k) - zG + S(k) + M_{11}G + M_{12}(zG - S(k)) - M_{13}k^2 v_T^2 J = 0,$$

$$k^2 v_T^2 [J - J + M_{11}z^{-1}J + M_{12}J + M_{13}(1-zJ)] = 0$$

y

$$k^2 v_T^2 [-zJ + 1 - (1-zJ) - M_{11}J + M_{12}(1-zJ) + M_{13}\Sigma] = 0,$$

de las cuales es claro que $M_{11} = M_{12} = M_{13} = 0$. Las ecuaciones correspondientes al segundo renglón son

$$z(zG - S(k)) + k^2 v_T^2 J + M_{21}G + M_{22}(zG - S(k)) - M_{23}k^2 v_T^2 J = 0,$$

$$k^2 v_T^2 [zJ - 1 + (1-zJ) + M_{21}z^{-1}J + M_{22}J - M_{23}(1-zJ)] = 0$$

y

$$k^2 v_T^2 [z(1-zJ) - \Sigma - M_{21}J + M_{22}(1-zJ) + M_{23}\Sigma] = 0$$

y, recordando la ecuación (III.61) y la (III.107), se puede también mostrar que $M_{21} = M_{22} = M_{23} = 0$. Por último, las ecuaciones correspondientes al tercer renglón

$$k^2 v_T^2 (-zJ+1) + \langle \omega_L^2 \rangle (zG - S(k)) + M_{31}G + M_{32}(zG - S(k)) - M_{33}k^2 v_T^2 J = 0 \quad (III.126)$$

$$k^2 v_T^2 [z(zJ-1) + \langle \omega_L^2 \rangle J + M_{31}z^{-1}J + M_{32}J - M_{33}(1-zJ)] = 0 \quad (III.127)$$

y

$$k^2 v_T^2 [z\Sigma - \langle \omega_L^2 \rangle + \langle \omega_L^2 \rangle (1-zJ) - M_{31}J + M_{32}(1-zJ) + M_{33}\Sigma] = 0 \quad (III.128)$$

deben ser dependientes entre sí, pues solamente hay una variable independiente (por ejemplo G y Σ dependen de $J(z)$ a través de (III.61) y (III.107)). De hecho, multiplicando la primera ecuación por $(-z/k^2 v_T^2)$ y utilizando (III.61) en ella, podemos restarla de la segunda y obtener

$$-M_{31} \left(\frac{Gz}{k^2 v_T^2} + z^{-1}J \right) + M_{32}(J-J) + M_{33}(zJ - zJ+1) = 0, \quad (III.129)$$

lo cual, volviendo a utilizar (III.61) y escribiendo M_c en lugar de M_{33} , implica que

$$M_{31} \frac{S(k)}{k^2 v_T^2} = M_{33} = M_c, \quad (III.130)$$

que puede también denotarse, aprovechando (III.79), como

$$M_{31} = M_c k^2 c_F^2. \quad (III.131)$$

Entonces, las ecuaciones (III.126) y (III.127) se reducen a

$$z(zJ-1) + \langle \omega_L^2 \rangle J + M_c (k^2 c_F^2 z^{-1}J + zJ-1) + M_{32}J = 0 \quad (III.132)$$

y la (III.128) a

$$z(zJ-1) + \langle \omega_L^2 \rangle J + M_c (k^2 c_F^2 z^{-1}J + zJ-1) + M_{32}(zJ-1)z^{-1} = 0 \quad (III.133)$$

De las ecuaciones anteriores es claro que $M_{32}=0$, y por lo tanto, la ecuación a resolver para $J(z)$ es finalmente

$$z(zJ-1) + \langle \omega_x^2 \rangle J + M_c [(z + k^2 c_x^2 z^{-1})J - 1] = 0 \quad (\text{III.134})$$

La solución de la ecuación de movimiento para $\Xi_s(z)$ (ecuación (III.51)) se obtiene mediante un desarrollo paralelo al anterior, resultando en

$$z(zJ_s - 1) + \langle \omega_s^2 \rangle J_s + M_s [(z + k^2 v_T^2 z^{-1})J_s - 1] = 0 \quad (\text{III.135})$$

Estas dos ecuaciones ((III.134) y (III.135)) constituyen el par de ecuaciones independientes a resolver para $J(z)$ y $J_s(z)$. Al igual que en la sección anterior, como una primera aproximación, se pueden igualar las funciones memoria correspondientes M_c y M_s a fin de eliminarlas; lo que se obtiene con esto es precisamente la ecuación de Ortoleva y Nelkin derivada anteriormente

$$\begin{aligned} J(k, z) &= \frac{z + [(1-z)J_s]z - \langle \omega_s^2 \rangle J_s}{z^2 + \langle \omega_x^2 \rangle + (z + k^2 c_x^2 z^{-1})[(1-z)J_s]z - \langle \omega_s^2 \rangle J_s} \Big/ \frac{[(z + k^2 v_T^2 z^{-1})J_s - 1]}{[(z + k^2 v_T^2 z^{-1})J_s - 1]} \quad (\text{III.97}) \\ &= \frac{(\langle \omega_s^2 \rangle - k^2 v_T^2) J_s(k, z)}{[(\langle \omega_s^2 \rangle - k^2 v_T^2 - \langle \omega_x^2 \rangle + k^2 c_x^2)z + (\langle \omega_s^2 \rangle k^2 c_x^2 - \langle \omega_x^2 \rangle k^2 v_T^2)z^{-1}] J_s(k, z) + (\langle \omega_x^2 \rangle - k^2 c_x^2)} \end{aligned}$$

La siguiente aproximación consiste en hacer proporcionales las funciones memoria, o sea

$$M_c(k, z) = \xi M_s(k, z) \quad (\text{III.136})$$

escogiendo ξ de tal manera que esta última ecuación se satisfaga para $t=0$. El valor de ξ que cumple esto se puede encontrar despejando de (III.134) y (III.135) $M_c(k, z)$ y $M_s(k, z)$ respectivamente, sustituyéndolas en (III.136) y expandiendo $J(k, z)$ y $J_s(k, z)$ en potencias inversas de z como en (III.93) y (III.94). Conservando solamente los tres primeros términos se obtiene

$$\xi = \frac{M_c(k, z)}{M_s(k, z)} = \frac{(z - (z^2 + \langle \omega_x^2 \rangle)J) / ((z + k^2 c_x^2 z^{-1})J - 1)}{(z - (z^2 + \langle \omega_s^2 \rangle)J_s) / ((z + k^2 v_T^2 z^{-1})J_s - 1)} =$$

$$= \frac{\langle \omega_s^2 \rangle - k^2 u_T^2}{\langle \omega_d^2 \rangle - k^2 c_I^2} \cdot \frac{\langle \omega_d^4 \rangle - \langle \omega_d^2 \rangle^2}{\langle \omega_s^4 \rangle - \langle \omega_s^2 \rangle^2} \quad (\text{III.137})$$

Sustituyendo entonces (III.136) en (III.134) y despejando $J(k, z)$ obtenemos

$$J(k, z) = (z + \xi M_s) / (z^2 + \langle \omega_d^2 \rangle + (z + k^2 c_I^2 z^{-1}) \xi M_s) \quad (\text{III.138})$$

Despejando ahora M_s de (III.135) y sustituyendola en (III.138) tenemos

$$J(k, z) = \frac{z + [\xi z(1 - z J_s) - \xi \langle \omega_s^2 \rangle J_s] / [(z + k^2 u_T^2 z^{-1}) J_s - 1]}{z^2 + \langle \omega_d^2 \rangle + \xi (z + k^2 c_I^2 z^{-1}) (z(1 - z J_s) - \langle \omega_s^2 \rangle J_s) / [(z + k^2 u_T^2 z^{-1}) J_s - 1]} \quad (\text{III.139})$$

Finalmente, multiplicando numerador y denominador por el factor $[1 - (z + k^2 u_T^2 z^{-1}) J_s]$ y reorganizando

$$J(k, z) = \frac{z^2 (\xi - 1) + \xi \langle \omega_s^2 \rangle - k^2 u_T^2 J_s - (\xi - 1) z}{[(\xi - 1) z^3 + (\xi \langle \omega_s^2 \rangle + k^2 c_I^2) - (\langle \omega_d^2 \rangle + k^2 u_T^2) z + (\xi \langle \omega_s^2 \rangle k^2 c_I^2 - \langle \omega_d^2 \rangle k^2 u_T^2) z^{-1}] J_s - (\xi - 1) z^2 + \langle \omega_d^2 \rangle - \xi k^2 c_I^2} \quad (\text{III.140})$$

o sea

$$J(k, z) = \frac{[(\xi - 1) z^2 + \xi \langle \omega_s^2 \rangle - k^2 u_T^2] J_s(k, z) - (\xi - 1) z}{[(\xi - 1) z^3 + A z + B z^{-1}] J_s(k, z) - (\xi - 1) z^2 + C} \quad (\text{III.141})$$

donde

$$A = \xi (\langle \omega_s^2 \rangle + k^2 c_I^2) - (\langle \omega_d^2 \rangle + k^2 u_T^2),$$

$$B = \xi (\langle \omega_s^2 \rangle k^2 c_I^2) - \langle \omega_d^2 \rangle k^2 u_T^2 \quad (\text{III.142})$$

y

$$C = \langle \omega_d^2 \rangle - \xi k^2 c_I^2$$

Se puede comprobar fácilmente que esta nueva aproximación (III.141) se reduce a la aproximación de Ortoleva y Nelkin (ecuación (III.97)) cuando $\xi = 1$.

Es claro que el procedimiento que hemos delineado para obtener aproximaciones para G puede continuarse de manera de lograr que un número predeterminado de reglas de suma sean satisfechas. Obviamente las aproximaciones sucesivas van tomando

una forma cada vez más complicada y por lo tanto más difícil de manipular. Es claro, de las diferentes aproximaciones obtenidas, que además de requerir del conocimiento de G_s es necesario conocer información adicional tal como el factor de estructura estática y los momentos $\langle \omega_i^2 \rangle$ y $\langle \omega_i^4 \rangle$. Mejores aproximaciones requerirán del conocimiento de mayor número de momentos $\langle \omega_i^{2n} \rangle$. Estos últimos son calculables en términos de las funciones de distribución estáticas de n partículas, $g(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$, y del potencial intermolecular $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$. En la práctica no se tienen datos precisos de la función de distribución de tres o más partículas, y por lo tanto, aún la aproximación (III.141) es de difícil empleo dado que los momentos que involucra requieren para su cálculo de la función de distribución de tres partículas.

En el siguiente capítulo deduciremos otra serie de aproximaciones para G en términos de G_s , $S(k)$ y los momentos $\langle \omega_i^{2n} \rangle$ y $\langle \omega_i^{2n} \rangle$ que, a semejanza de los aquí presentados, cumplen con las primeras reglas de suma y por lo tanto dan el comportamiento correcto de G a tiempos cortos. Sin embargo, tienen una estructura sustancialmente más simple con lo cual permiten su fácil manejo.

CAPITULO IV

UNA NUEVA JERARQUIA DE APROXIMACIONES A LA FUNCION DE VAN HOVE EN TERMINOS DE LA FUNCION DE AUTODIFUSION DE VAN HOVE.

Las aproximaciones de Vineyard y de Kerr obtenidas en el capítulo anterior (ecuaciones (III.21) y (III.42)) sugieren el que la función de van Hove $G(k, z)$ pueda expresarse de la siguiente forma

$$G(k, z) = \frac{S(k)G_s(k, z)}{1 - y(k, z)\chi_s(k, z)}, \quad (IV.1)$$

donde

$$\chi_s(k, z) = 1 - zG_s(k, z) \quad (IV.2)$$

es la transformada de Laplace de la susceptibilidad

$$\chi_s(k, t) = -\frac{\partial G_s(k, t)}{\partial t}. \quad (IV.3)$$

Es claro que si $y(k, z)$ se anula, tenemos la aproximación de Vineyard y que si $y(k, z) = \beta C(k)$ obtenemos la aproximación de Kerr. Entonces, es natural pensar que asignándole a $y(k, z)$ una dependencia en k y en z apropiada nos resulten aproximaciones para G superiores a las antes mencionadas; es decir, aproximaciones tales que cumplan con un número predeterminado de reglas de suma. Nuestro primer objetivo será el determinar cual es la expansión de $y(k, z)$ en potencias inversas de z que genera la expansión correcta de $G(k, z)$.

Suponemos que $y(k, z)$ tiene la expansión

$$y(k, z) = y_0(k) + \frac{y_2(k)}{z^2} + \frac{y_4(k)}{z^4} + \dots \quad (IV.4)$$

donde

$$y_0(k) = \beta C(k) \quad (IV.5)$$

Es necesario que la ecuación (IV.4) posea únicamente potencias inversas de z pares dada la forma de la ecuación (IV.1) puesto que

$$G(k, z) = \frac{S(k)}{z} - \frac{k^2 v_T^2}{z^3} + \frac{k^2 v_T^2 \langle \omega_s^2 \rangle}{z^5} - \frac{k^2 v_T^2 \langle \omega_s^4 \rangle}{z^7} + \dots \quad (\text{IV.6})$$

$$G_s(k, z) = \frac{1}{z} - \frac{k^2 v_T^2}{z^3} + \frac{k^2 v_T^2 \langle \omega_s^2 \rangle}{z^5} - \frac{k^2 v_T^2 \langle \omega_s^4 \rangle}{z^7} + \dots \quad (\text{IV.7})$$

$$y \quad \chi_s(k, z) = \frac{k^2 v_T^2}{z^2} - \frac{k^2 v_T^2 \langle \omega_s^2 \rangle}{z^4} + \frac{k^2 v_T^2 \langle \omega_s^4 \rangle}{z^6} - \dots \quad (\text{IV.8})$$

Sustituyendo estas expansiones en la ecuación (IV.1) obtenemos para los primeros términos de $y(k, z)$

$$S(k) y_2(k) = \langle \omega_d^2 \rangle + k^2 v_T^2 y_0(k), \quad (\text{IV.9})$$

$$-S(k) y_4(k) = \langle \omega_d^4 \rangle + k^2 v_T^2 (\langle \omega_d^2 \rangle + \langle \omega_s^2 \rangle) y_0(k) - \left[\frac{k^2 v_T^2}{S(k)} + \langle \omega_s^2 \rangle \right] \times \left[\langle \omega_d^2 \rangle + k^2 v_T^2 y_0(k) \right], \quad (\text{IV.10})$$

$$S(k) y_6(k) = \langle \omega_d^6 \rangle + k^2 v_T^2 (\langle \omega_d^4 \rangle + \langle \omega_d^2 \rangle \langle \omega_s^2 \rangle + \langle \omega_s^4 \rangle) y_0(k) - \left[\frac{k^2 v_T^2}{S(k)} (\langle \omega_d^2 \rangle + \langle \omega_s^2 \rangle) + \langle \omega_s^4 \rangle \right] \times \left[\langle \omega_d^2 \rangle + k^2 v_T^2 y_0(k) \right] - \left(\frac{k^2 v_T^2}{S(k)} + \langle \omega_s^2 \rangle \right) \left[\langle \omega_d^4 \rangle + k^2 v_T^2 (\langle \omega_d^2 \rangle + \langle \omega_s^2 \rangle) y_0(k) - \left(\frac{k^2 v_T^2}{S(k)} + \langle \omega_s^2 \rangle \right) (\langle \omega_d^2 \rangle + k^2 v_T^2 y_0(k)) \right], \quad (\text{IV.11})$$

etc., donde $\langle \omega_d^{2n} \rangle = \langle \omega_d^{2n} \rangle - \langle \omega_s^{2n} \rangle$.

No es difícil, pero si tedioso, concluir por inspección que la siguiente expresión

$$y(k, z) = y_0(k) + (1 - y_0(k)) \left\{ \frac{[z^3(G - G_s) - z^2(S(k) - 1) + z^2 y_0(k) \chi_s(S(k) - zG)] / k^2 v_T^2}{1 - [z^3 G_s - z^2 + k^2 v_T^2 + z^2 (1 - y_0(k)) \chi_s(S(k) - zG)] / k^2 v_T^2} \right\} \quad (\text{IV.12})$$

genera los términos correctos de $y(k, z)$ anotados arriba. Tampoco es difícil comprobar que, de hecho, la ecuación (IV.12) es una expresión correcta para $y(k, z)$ puesto que al sustituirla en la

ecuación (IV.1) resulta en una identidad.

Pudiera argumentarse que poco hemos avanzado en proponer la ecuación (IV.1) con $y(k, z)$ definida por la ecuación (IV.12), puesto que esta última es solo otra manera de expresar la anterior. Sin embargo, veremos que la ecuación (IV.12) nos provee de un método sistemático para aproximar sucesivamente a $G(k, z)$. Primero reescribiremos a $y(k, z)$ de una manera más compacta ayudandonos de las definiciones de los tensores de esfuerzos $\Sigma_d(k, z)$, $\Sigma_s(k, z)$ y de la susceptibilidad $\chi(k, z)$, dados por

$$\frac{k^2 v_T^2}{z} \Sigma_d(k, z) = z^3 G_d(k, z) - z^2 (S(k) - 1), \quad (IV.13)$$

y

$$\frac{k^2 v_T^2}{z} \Sigma_s(k, z) = z^3 G_s(k, z) - z^2 + k^2 v_T^2, \quad (IV.14)$$

donde

$$\Sigma_d(k, z) = \Sigma(k, z) - \Sigma_s(k, z) \quad (IV.15)$$

y

$$\chi(k, z) = S(k) - z G(k, z).$$

Las expresiones anteriores para $\Sigma_d(k, z)$ y $\Sigma_s(k, z)$ resultan de la consideración de las conservaciones de partículas y de momento longitudinal, pues tenemos que las correlaciones de corriente longitudinal, de acuerdo con la conservación de partículas, son

$$k^2 v_T^2 J(k, z) = z S(k) - z^2 G(k, z) \quad (IV.16)$$

y

$$k^2 v_T^2 J_s(k, z) = z - z^2 G_s(k, z), \quad (IV.17)$$

y que las correlaciones del tensor de esfuerzos (componente longitudinal) de acuerdo con la conservación de momento, están relacionadas a las correlaciones de corriente por medio de

$$\Sigma(k, z) = z - z^2 J(k, z) \quad (IV.18)$$

y

$$\Sigma_s(k, z) = z - z^2 J_s(k, z). \quad (IV.19)$$

Sustituyendo (IV.16) y (IV.17) en las últimas dos ecuaciones nos reproducen (IV.13) y (IV.14). Empleando las ecuaciones (IV.13) a (IV.15) en (IV.12) obtenemos

$$y(k,z) = y_0(k) + (1-y_0(k)) \left[\frac{\frac{\sum_d}{z} + \frac{z^2 y_0(k) \chi_s \chi}{k^2 v_T^2}}{1 - \left[\frac{\sum_s}{z} + \frac{z^2 (1-y_0(k)) \chi_s \chi}{k^2 v_T^2} \right]} \right] \quad (IV.20)$$

Procedemos ahora a especificar aproximaciones de $G(k,z)$ que cumplan con las primeras tres y primeras cuatro reglas de suma respectivamente. La primera de ellas consiste en retener únicamente términos en $y(k,z)$ hasta la potencia z^{-2} , o sea

$$\frac{\sum_d}{z} + \frac{z^2 y_0(k) \chi_s \chi}{k^2 v_T^2} = \frac{\langle \omega_d^2 \rangle + k^2 v_T^2 y_0(k)}{z^2} \quad (IV.21)$$

$$\frac{\sum_s}{z} + \frac{z^2 (1-y_0(k)) \chi_s \chi}{k^2 v_T^2} = 0 \quad (IV.22)$$

de manera que $G(k,z)$ queda expresada como

$$G(k,z) = \frac{S(k) G_s(k,z)}{1 - [y_0(k) + (1-y_0(k)) z^{-2} (\langle \omega_d^2 \rangle + k^2 v_T^2 y_0(k))] \chi_s(k,z)} \quad (IV.23)$$

Para la segunda aproximación empleamos

$$\frac{\sum_d}{z} + \frac{z^2 y_0(k) \chi_s \chi}{k^2 v_T^2} = \frac{\langle \omega_d^2 \rangle + k^2 v_T^2 y_0(k)}{z^2} = \frac{\langle \omega_d^4 \rangle + k^2 v_T^2 [\langle \omega_d^2 \rangle + \langle \omega_s^2 \rangle]}{z^4} \quad (IV.24)$$

y

$$\frac{\sum_s}{z} + \frac{z^2 (1-y_0(k)) \chi_s \chi}{k^2 v_T^2} = \frac{\langle \omega_s^2 \rangle + k^2 v_T^2 (1-y_0(k))}{z^2} \quad (IV.25)$$

con las cuales $G(k,z)$ queda expresada como

$$G(k,z) = \frac{S(k) G_s(k,z)}{1 - \left\{ y_0(k) + (1-y_0(k)) \left[\frac{\frac{\langle \omega_d^2 \rangle + k^2 v_T^2 y_0(k)}{z^2} - \frac{\langle \omega_d^4 \rangle + k^2 v_T^2 (\langle \omega_d^2 \rangle + \langle \omega_s^2 \rangle)}{z^4}}{1 - \left[\frac{\langle \omega_s^2 \rangle + k^2 v_T^2 (1-y_0(k))}{z^2} \right]} \right] \right\} \chi_s(k,z)} \quad (IV.26)$$

Empleando las expansiones (IV.6) a (IV.8), recordando que $S(k) = (1-y_0(k))^{-1}$ y que $\langle \omega_d^{2n} \rangle = \langle \omega_d^{2n} \rangle - \langle \omega_s^{2n} \rangle$, al expandir las ecuaciones (IV.23) y (IV.26) obtenemos, respectivamente

$$G(k,z) = \frac{S(k)}{z} - \frac{k^2 v_T^2}{z^3} + \frac{k^4 v_T^4 \langle \omega_d^2 \rangle}{z^5} - \dots \quad (IV.27)$$

$$y \quad G(k, z) = \frac{S(k)}{z} - \frac{k^2 u_T^2}{z^3} + \frac{k^2 u_T^2 \langle \omega_{a^2} \rangle}{z^5} - \frac{k^2 u_T^2 \langle \omega_{a^4} \rangle}{z^7} + \dots \quad (\text{IV.28})$$

con lo cual queda demostrada la afirmación acerca de las aproximaciones (IV.23) y (IV.26) con respecto al número de reglas de suma que satisfacen.

Es posible generar nuevas aproximaciones a las ya obtenidas incluyendo un mayor número de términos en (IV.24) y (IV.25) y es posible también demostrar que si en estas últimas se incluyen correctamente todos los términos hasta los de orden z^{-2n} y orden $z^{-2(n-1)}$, respectivamente, entonces la expresión correspondiente para $G(k, z)$ satisfará las primeras $(n+2)$ reglas de suma. La limitación a este esquema estriba en que cada vez es necesario incluir un mayor número de momentos $\langle \omega_{a^{2n}} \rangle$ en la expresión y, como ya vimos, para calcularlos es necesario tener conocimiento de las funciones de distribución estáticas de n partículas, las cuales son de difícil acceso.

Si escribimos las ecuaciones generalizadas de Langevin para $G(k, z)$ y $G_s(k, z)$, es decir,

$$S(k) - z G(k, z) = M(k, z) G(k, z) \quad (\text{IV.29})$$

$$y \quad 1 - z G_s(k, z) = M_s(k, z) G_s(k, z), \quad (\text{IV.30})$$

y empleamos la ecuación (IV.1) que define a $y(k, z)$, obtenemos

$$\frac{M(k, z)}{M_s(k, z)} = 1 - y(k, z) \quad (\text{IV.31})$$

Como podemos observar, $y(k, z)$ está íntimamente relacionada a las funciones de memoria de las correlaciones G y G_s . Cuando ignoramos la dependencia en z de $y(k, z)$, es decir, cuando la aproximamos a $y_0(k)$ la ecuación (IV.31) se reduce a la ecuación (III.40) que corresponde, como ya hemos visto, a la aproximación de Kerr.

CONCLUSIONES

La extensión de esta tesis pudo haber sido, sin pérdida de su contenido original, considerablemente menor. Sin embargo, el material original descrito en el capítulo IV requería, para su mejor apreciación, el ser contrastado con resultados similares reportados en la literatura especializada (los trabajos de Vineyard, Kerr, Ortoleva, Kim y Nelkin). A su vez, estos desarrollos paralelos al nuestro tienen la característica de poderse encuadrar de una manera elegante dentro del formalismo general del movimiento browniano (la presentación de Kim y Nelkin reproducida y desglosada en el capítulo III).

Ante la anterior situación decidimos estructurar esta tesis de manera de proporcionar al lector no especializado un panorama más amplio de las propiedades dinámicas de los líquidos. Así, los dos primeros capítulos contienen tanto las diferentes propiedades de la función de correlación de van Hove, como los elementos del formalismo generalizado del movimiento browniano que permitan una discusión expedita de la derivación de las dos diferentes familias de aproximaciones que se intenta comparar. Como se subrayó anteriormente, la ventaja de la segunda familia de aproximaciones sobre la primera, consiste en su mayor simplicidad en la deducción y en la facilidad con que se obtienen las aproximaciones consecutivas. Además esta familia, al igual que la primera, predice el comportamiento correcto de G a tiempos cortos.

El comportamiento específico de las aproximaciones presentadas en el capítulo IV para un fluido real o modelo de fluido (Argón, esferas duras, etc.) no está incluido en este trabajo. Su estudio es materia de otras investigaciones.

BIBLIOGRAFIA

1. K.Kim y M.Nelkin, Phys.Rev.A 4, 2065 (1970).
2. D.A.McQuarrie, "Statistical Mechanics" (Harper & Row, New York, 1976), capítulo 13.
3. P.A.Egelstaff, "An Introduction to the Liquid State" (Academic Press, London, 1967), capítulo 6.
4. P.A.Egelstaff, "An Introduction to the Liquid State", capítulo 2.
5. P.A.Egelstaff, "An Introduction to the Liquid State", capítulo 7.
6. D.A.McQuarrie, "Statistical Mechanics", capítulo 22.
7. D.A.McQuarrie, "Statistical Mechanics", capítulo 9.
8. D.A.McQuarrie, "Statistical Mechanics", capítulo 17.
9. R.W.Zwanzig, "Lectures in Theoretical Physics Vol.3" (Interscience, New York, 1961).
10. H.Mori, Progr.Theoret.Phys. (Kyoto) 33, 423 (1965).
11. H.Mori, Progr.Theoret.Phys. (Kyoto) 34, 399 (1965).
12. S.Nordholm y R.W.Zwanzig, J.Stat.Phys. 13, 347 (1975).
13. R.W.Zwanzig, Phys.Rev. 124, 983 (1961).
14. R.W.Zwanzig, J.Chem.Phys. 33, 1338 (1960).
15. G.H.Vineyard, Phys.Rev. 110, 999 (1958).
16. W.C.Kerr, Phys.Rev. 174, 316 (1968).
17. P.Ortoleva y M.Nelkin, Phys.Rev.A 2, 187 (1970).
18. H.Cummins et al., Biophys.J., 9, 518 (1969).