



Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas
Centro de Investigación en Ciencias

Tesis

*Integrales de trayectoria en la descripción termodinámica
de la dispersión de luz en fluidos no newtonianos*

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta
Antonio Iván Rivera Islas

Director de Tesis
Federico Vazquez Hurtado

Cuernavaca, Morelos
Febrero, 2018

Antonio Iván Rivera Islas

Integrales de trayectoria en la descripción termodinámica de la dispersión de luz en fluidos no newtonianos

Maestro en Ciencias, Física.

Esta tesis fue evaluada por el siguiente jurado:

- Dr. Mariano López de Haro (Presidente)
- Dr. Joaquín Escalona Segura (Secretario)
- Dr. Sergio Cuevas García (Vocal)
- Dr. Raúl Salgado García (Suplente)
- Dr. Federico Vazquez Hurtado (Suplente)

Centro de Investigación en Ciencias, Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Esta obra está licenciada bajo la Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional. Para ver una copia de esta licencia, visita <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>.



Notas al lector

El objetivo de este trabajo de tesis es calcular el factor de estructura para fluidos Newtonianos y de Maxwell en el formalismo de las integrales de trayectoria. Para ambos sistemas se calcula para los casos dentro y fuera del equilibrio. Esto con el propósito de observar teóricamente los cambios que sufre el factor de estructura y realizar el cálculo aproximado de varias magnitudes de interés.

El marco teórico de esta tesis está conformado principalmente por los primeros cinco capítulos. En cada capítulo se aborda de forma extensa cada una de las teorías necesarias para este trabajo. La mayor parte de los cálculos necesarios para cada capítulo se encuentran en los apéndices, esto con el objetivo de que cada capítulo se mantenga centrado y no se pierda la lectura.

Dado que cada autor en cada texto de la bibliografía presenta una notación diferente, cada capítulo y apéndice al final presenta una pequeña tabla con la mayor parte de su notación. La notación no es uniforme en toda la tesis pero se procura que lo sea para cada capítulo y apéndice. La secuencia de capítulos está pensada para que el lector pueda enfocarse en cada parte del texto independientemente de las demás para posteriormente, poner todo junto en los capítulos de resultados y conclusiones.

El lector, si así lo desea, puede consultar la bibliografía para completar lo expuesto por el marco teórico. Cada libro, tesis y artículo se extiende en otras direcciones que, aunque no son necesarias para esta tesis, son sumamente importantes para sus respectivas teorías.

En el capítulo de resultados, se muestran los resultados inmediatos al seguir el algoritmo presente en la última sección del capítulo 5. Los resultados se presentan principalmente por las expresiones explícitas para el factor de estructura en cada caso y su respectiva gráfica. Las gráficas se presentan completas sin mucho detalle, con excepción de la última, esto con el propósito de no saturar el capítulo.

En el capítulo de discusión y conclusiones, se presenta un resumen de toda la tesis, además de la discusión a detalle de los resultados.

Índice general

| | |
|--|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. La descripción mecánica de la materia | 1 |
| 1.2. Descripciones y contracciones macroscópicas | 2 |
| 2. Dispersión de luz | 4 |
| 2.1. Sinopsis del experimento | 4 |
| 2.2. La teoría electromagnética del experimento | 5 |
| 2.3. Enfoque molecular de la dispersión de luz | 7 |
| 2.4. El modelo de moléculas esféricas | 8 |
| 3. Termodinámica Irreversible Lineal | 11 |
| 3.1. Hipótesis de la Termodinámica Irreversible Lineal | 11 |
| 4. Caracterización de los procesos estocásticos y ensambles físicos | 15 |
| 4.1. Funciones y densidades de probabilidad | 15 |
| 4.2. El proceso de Markov, estacionario y Gaussiano | 18 |
| 4.3. El proceso de Wiener | 19 |
| 4.4. La ecuación de Langevin y las integrales estocásticas | 20 |
| 4.5. Ruido blanco | 23 |
| 4.6. Solución a la ecuación de Langevin | 24 |
| 4.7. El proceso de Ornstein-Uhlenbeck | 26 |
| 4.8. El proceso de Ornstein-Uhlenbeck para la Termodinámica Irreversible Lineal | 28 |
| 5. Integrales de trayectoria para procesos estocásticos | 30 |
| 5.1. La integral de trayectoria para el proceso de Wiener | 30 |
| 5.2. La integral de trayectoria para el proceso general de Markov | 31 |
| 5.3. Formalismo de las integrales de trayectoria para procesos de varias variables | 32 |
| 5.4. Formalismo de las integrales de trayectoria: caso singular | 34 |
| 5.5. El factor de estructura para la TIL | 35 |
| 5.6. Algoritmo para calcular el factor de estructura | 37 |
| 6. Resultados: el problema fuera del equilibrio y el fluido Maxwelliano | 38 |
| 6.1. Fluido Newtoniano en equilibrio | 38 |
| 6.2. Fluido Newtoniano fuera del equilibrio | 39 |
| 6.3. Fluido Maxwelliano en equilibrio | 40 |
| 6.4. Fluido Maxwelliano fuera del equilibrio | 42 |
| 6.5. Datos y gráficas | 43 |
| 7. Discusión y conclusiones | 49 |
| Apéndice A. Fluctuaciones y funciones de correlación en el tiempo | 61 |
| Apéndice B. Funciones de correlación temporales y la densidad espectral | 63 |
| Apéndice C. Deducción del campo eléctrico dispersado | 66 |
| Apéndice D. Deducción de las ecuaciones de conservación | 69 |
| Apéndice E. Forma de la producción de entropía | 75 |
| Apéndice F. Acoplamiento de las ecuaciones constitutivas y de conservación | 76 |
| Apéndice G. La distribución de Lorentz | 79 |
| Bibliografía | 80 |

Introducción

1.1 La descripción mecánica de la materia

Históricamente, desde el punto de vista teórico, las propiedades reversibles de la materia fueron las primeras en ser entendidas. Estas propiedades están caracterizadas por las leyes del movimiento de Newton, las cuales están descritas en términos de fuerzas, velocidades (momentos) y posiciones. Si a estas magnitudes, junto al tiempo, se les cambia el signo, se describe la misma propiedad pero en “reversa”, por lo cual se dice que es una propiedad reversible. La reversibilidad sugiere que cualquier movimiento debe tener como pareja otro realizable en las condiciones iniciales adecuadas pero en reversa. Sin embargo, esto es contrario a la intuición: se puede observar naturalmente como se disuelve la sal en agua pero nadie ha visto a la sal precipitarse de una disolución no saturada. A esto se le conoce como “irreversibilidad” de la materia.

El deseo de entender la irreversibilidad de la materia en términos mecánicos inició con Newton, que introdujo la idea de viscosidad a la dinámica de fluidos. La teoría de la dinámica de fluidos fue desarrollada antes de la introducción de la teoría atómica de la materia. Es una teoría del continuo en la cual se le asigna una velocidad a cada punto material en el espacio, así como otras propiedades que definen el estado dinámico. La tasa de cambio de estas velocidades era determinada por las fuerzas entre los elementos de volumen y por las fuerzas externas actuando sobre el medio. Después de que se mostró la realidad de los átomos y las moléculas, hubo varios intentos de desarrollar el esquema mecánico de la materia basándose en las colisiones e interacciones de las moléculas. Este modelo cinético molecular fue después desarrollado en gran detalle por Boltzmann.

Una descripción mecánica completa de una colección grande de moléculas sería muy complicada. Debido a que la mecánica Newtoniana es determinista, la descripción debe incluir el conocimiento de todas las posiciones y (momentos) iniciales de las partículas y la solución, ya sea analítica o numérica, de las ecuaciones del movimiento. Resolver las ecuaciones del movimiento es una tarea muy complicada pero asignar las posiciones y momentos iniciales de cada una de las partículas de forma exacta es imposible. En consecuencia, incluso con las computadoras más precisas, este cálculo mecánico para un número grande de moléculas no puede ser exitoso.

Para que un cálculo mecánico sea exitoso se debe dar la vuelta al problema de especificar las condiciones iniciales. Gibbs fue el primero en intentarlo introduciendo el concepto de ensamble en mecánica. Un ensamble consiste de un gran número de copias conceptuales del sistema de interés, las cuales son preparadas de la misma forma macroscópica. Por ejemplo, si el sistema es un fluido uniforme compuesto de moléculas de una sola especie, se debe especificar su volumen inicial, su temperatura y el número de moléculas que lo componen. Dicha especificación inicial es compatible con todas las posibles posiciones y momentos iniciales que las moléculas pueden tener. Gibbs llamó espacio fase al espacio de las posiciones y los momentos, y así un ensamble corresponde a una distribución de puntos en el espacio fase. La noción de ensamble permite la introducción de conceptos estadísticos en la mecánica: la distribución inicial de los puntos se usa para asignar probabilidades a los puntos o regiones del espacio. Como cada miembro del ensamble evoluciona en el tiempo, su punto correspondiente en el espacio fase se mueve a uno nuevo. La evolución de su nube de probabilidad es descrita por la ecuación del movimiento Newtoniana llamada la ecuación de Liouville.

La idea de Gibbs fue usar las propiedades estadísticas del ensamble en evolución para caracterizar el sistema de interés. Él sugirió que un estimado del valor de cualquier propiedad medible se podía obtener promediando la misma propiedad sobre el ensamble. Esta idea no funciona muy bien en ensambles arbitrarios. Por ejemplo, si solo el volumen y el número de moléculas se emplea para especificar los puntos iniciales del ensamble, el ensamble será distribuido sobre puntos en el plano fase correspondientes a temperaturas diferentes o incluso, en puntos donde la temperatura no este definida. Naturalmente, surgen dos preguntas con la propuesta de Gibbs. Primero, ¿Cuándo la descripción del ensamble es suficientemente completa para asegurar que el promedio de una magnitud sobre el ensamble es un buen estimado del sistema? Y segunda, para dicha especificación completa del ensamble, ¿Cuál es la distribución correspondiente en el espacio fase?

La respuesta a la primera de estas preguntas requiere saber cuales de las especificaciones iniciales macroscópicas son suficientes para predecir el futuro de una forma confiable, ya que de otro modo los promedios sobre el ensamble no tendrán relación con las medidas del sistema. No hay forma de responder esta pregunta basándose en principios examinando simplemente la evolución del ensamble para un conjunto de varias condiciones iniciales.

En consecuencia, es necesario el uso de información empírica para determinar si las especificaciones macroscópicas conducen a una predicción confiable.

La termodinámica del equilibrio es una guía empírica básica para obtener buenas especificaciones del ensamble. El estado de un sistema en equilibrio se determina por su entropía en función de las variables extensivas: la energía interna E , el volumen V y el número de moléculas N . Se sabe que, salvo puntos críticos en las transiciones de fase, las mediciones en dichos sistemas son predecibles con un alto grado de precisión. De este modo, la termodinámica sugiere que las especificaciones de E , V y N para sistemas en equilibrio deben dar lugar a un ensamble reproducible. Este es el ensamble microcanónico el cual es la piedra angular de la descripción de Gibbs para la mecánica estadística del equilibrio.

Dada la justificación empírica de la confiabilidad del ensamble microcanónico, ahora es necesario responder cuál es la distribución en el espacio fase que corresponde con la especificación del ensamble. Esta pregunta es extra y no tiene respuesta dentro del dominio de la teoría mecánica. Su respuesta debe ser llevada al estatus de postulado. Para el ensamble microcanónico, Gibbs postuló que la región en el espacio fase correspondiente a la energía dado un rango entre E y $E + dE$ tiene una probabilidad en el ensamble proporcional a su volumen. En esta base, existe la misma probabilidad para regiones del mismo volumen del espacio fase euclidiano. Dicha especificación corresponde correctamente con un ensamble estacionario, dado que la probabilidad depende solo de la energía. La ecuación de Liouville implica que dicha distribución de probabilidad es independiente del tiempo.

Una vez que la forma de la distribución del ensamble microcanónico se ha elevado a postulado, no hay manera de verificarla de forma independiente, excepto por comparación con deducciones basadas en la experimentación. Así, su empleo es justificado *a posteriori* como todos los postulados de las teorías físicas. De hecho, los resultados basados en la distribución microcanónica coinciden excelentemente con las propiedades experimentales de la materia en equilibrio. En realidad, la mayoría de los cálculos de las propiedades termodinámicas emplean la distribución canónica correspondiente al ensamble en equilibrio de los sistemas con valores bien definidos de V , N y la temperatura T . La distribución canónica es derivable de la microcanónica. Empleando los promedios sobre el ensamble canónico se puede calcular ecuaciones de estado de presión-volumen, capacidades caloríficas y otras cantidades. Estos resultados coinciden cualitativamente y cuantitativamente con los resultados experimentales. De este modo la distribución microcanónica ha sido justificada satisfactoriamente *a posteriori*.

Uno puede preguntar si la distribución microcanónica de Gibbs es la única que describe el ensamble microcanónico, es decir, ¿Es la única distribución que funciona? La respuesta es no. Una distribución canónica con el parámetro T correcto es equivalente a la distribución microcanónica en el límite que N y V tienden a infinito y N/V es fijo. Este es el llamado límite termodinámico, que se emplea usualmente para justificar el uso de la distribución canónica. Este resultado sugiere que la distribución microcanónica que Gibbs postuló funciona muy bien no por su forma en particular, si no por una razón más profunda.

De cualquier modo, uno se encuentra en la delicada posición de introducir postulados en la teoría del ensamble mecánico para describir la naturaleza de las funciones de distribución iniciales que no pueden ser medidas. Para un ensamble fuera del equilibrio esto se vuelve un serio problema dado que nadie sabe como asignar una distribución correcta dada la condición de no equilibrio e incluso, si dicha prescripción existiera, sería necesario resolver las ecuaciones del movimiento para encontrar como evoluciona el ensamble en el tiempo. Para un sistema no uniforme grande, dicha solución no se puede obtener.

1.2 Descripciones y contracciones macroscópicas

La sección previa describió algunos de los ingredientes que son necesarios para la teoría mecánica de la materia. Dado el vasto número de moléculas involucradas en cualquier sistema de tamaño razonable no es posible obtener la información empírica, como es el punto inicial en el espacio fase el cual es requerido para predecir sus propiedades materiales. Esta dificultad es inherente en nuestro sistema de medición. Dado que no hay manera para seguir las posiciones y momentos de un sistema grande molecular, las mediciones son limitadas a la especificación de una cantidad pequeña de características. De este modo, en lugar tener un orden de número de Avogrado de variables, solo se tienen, por ejemplo, unas cuatro o cinco para describir el sistema.

El hecho de que las medidas de los sistemas macroscópicos se restringen a un número pequeño de variables genera una pregunta similar a la que dio Gibbs para la teoría del ensamble. ¿Bajo qué condiciones, dado un conjunto de variables es posible hacer una descripción autocontenida y que pueda hacer una predicción confiable de la evolución del sistema dados sus valores iniciales? Desde el punto de vista macroscópico, esta pregunta debe ser contestada de forma empírica para cada sistema individualmente.

Entre las descripciones contraídas de la materia está la descripción termodinámica del equilibrio. La termodinámica clásica describe la materia en términos de variables extensivas, entre las cuales se incluyen la energía interna, el volumen y el número de moléculas que componen la materia. Estas variables son llamadas extensivas debido a que dependen de la extensión del sistema. Si dos sistemas idénticos se unen en uno solo, el valor de la variable extensiva será el doble respecto a su valor en cualquiera de los dos sistemas tomados individualmente. Esto contrasta con las variables intensivas, que se mantienen igual cuando dos sistemas idénticos se combinan. Dado que las variables extensivas proveen una buena descripción de la materia en equilibrio, se dice que caracterizan el estado de equilibrio macroscópico del sistema. En otras palabras, dos sistemas en equilibrio cuyas variables extensivas poseen el mismo valor, para propósito de la mayoría de mediciones, son idénticos.

Desafortunadamente, es claro que dos sistemas que tienen la misma descripción no pueden ser en todos los aspectos, idénticos. De esto se sigue que el estado molecular, o su localización en el espacio fase, no será el mismo para ambos sistemas. En consecuencia, la descripción debe incluir fluctuaciones moleculares. Estas fluctuaciones son la causa de las diferencias que se presentan en los sistemas que tienen la misma descripción macroscópica. Para que la descripción contraída sea buena, estas fluctuaciones deben ser pequeñas, pero no pequeñas que se desvanezcan, de tal modo que debido a nuestras limitadas mediciones, la descripción del sistema sea de carácter estadístico.

Es entonces natural introducir el concepto de ensamble físico para hacerle frente a las diferencias entre sistemas con la misma descripción macroscópica. Un ensamble físico consiste en una colección de sistemas, idénticamente preparados respecto a su descripción. Esto difiere respecto al ensamble de Gibbs que correspondía con una distribución matemática de los sistemas en el espacio fase que se empleaba para estimar las propiedades de un sistema en particular. Por otro lado, el ensamble físico se introduce debido a la tosquedad de la descripción, que corresponde no solamente a un sistema, sino a una colección de sistemas. En otras palabras, cuando se adopta la descripción del ensamble físico uno se olvida de describir el sistema y en su lugar, se enfoca en las propiedades estadísticas del ensamble. De este modo, las medidas sobre el ensamble solo son relevantes para entender el comportamiento estadístico del mismo.

Para el ensamble de Gibbs se requiere conocer la distribución estadística del sistema en el espacio fase. Para el ensamble físico solamente se requiere conocer la distribución estadística de las variables que se han elegido para realizar la descripción contraída del sistema. De este modo, para un sistema de volumen fijo en contacto con un reservorio de temperatura, tiene sentido realizar la descripción contraída en términos de las variables extensivas usuales E , la energía interna total y N_1, N_2, \dots, N_k , el número de moléculas de las k especies que forman el sistema. Dado que estas cantidades forman la base para la descripción contraída del sistema, se puede medir empíricamente y por tanto, esta información es accesible directamente a diferencia de la distribución estadística en el espacio fase. De este modo, el punto de vista del ensamble físico es más operacional que el del ensamble de Gibbs.

Brevemente, las secciones anteriores han descrito un marco de trabajo para el estudio de diversos problemas que involucren sistemas con un gran número de partículas. Uno de estos problemas es la teoría molecular de dispersión de luz, de la cual se obtiene el espectro de dispersión para un líquido monoatómico puro, el cual es una función que involucra dos teorías: la teoría electromagnética clásica y la termodinámica irreversible lineal estocástica. En el siguiente capítulo se describe a detalle el experimento de dispersión de luz y su estadística.

| Símbolo | Parámetro |
|---------|---|
| E | Energía interna |
| T | Temperatura |
| V | Volumen |
| N | Número de partículas |
| N_k | Número de partículas de la k -ésima especie |

Tabla 1.1: Notación para el Capítulo 1.

Dispersión de luz

El espectro de dispersión de luz para un fluido monoatómico puro es

$$I_{if}^\alpha = (\hat{n}_i \cdot \hat{n}_f)^2 \alpha^2 \mathbb{S}(\vec{k}, \omega). \quad (2.1)$$

El término $(\hat{n}_i \cdot \hat{n}_f)^2 \alpha^2$ se deriva de la teoría electromagnética. La magnitud α es la polarización del fluido mientras que el vector \hat{n}_i es la dirección de polarización con la que la onda de luz incide sobre el volumen del fluido dispersor y \hat{n}_f es la dirección de polarización con la que la onda sale dispersada. Por otro lado, $\mathbb{S}(\vec{k}, \omega)$ es el llamado factor de estructura cuyo cálculo involucra la termodinámica irreversible lineal estocástica. En este capítulo se describe con cierto detalle el experimento de dispersión de luz y se deriva la expresión para el espectro de dispersión de luz.

2.1 Sinopsis del experimento

En un experimento, la luz de un láser se hace pasar por un polarizador, lo que define la polarización del campo eléctrico incidente sobre el volumen de dispersión. El campo dispersado entonces pasa por un analizador el cual selecciona una polarización dada y finalmente, entra a un detector. La posición del detector determina el ángulo de dispersión θ . La intersección entre el campo incidente y el dispersado es lo que se llama el volumen de dispersión V . El esquema del experimento se muestra a continuación:

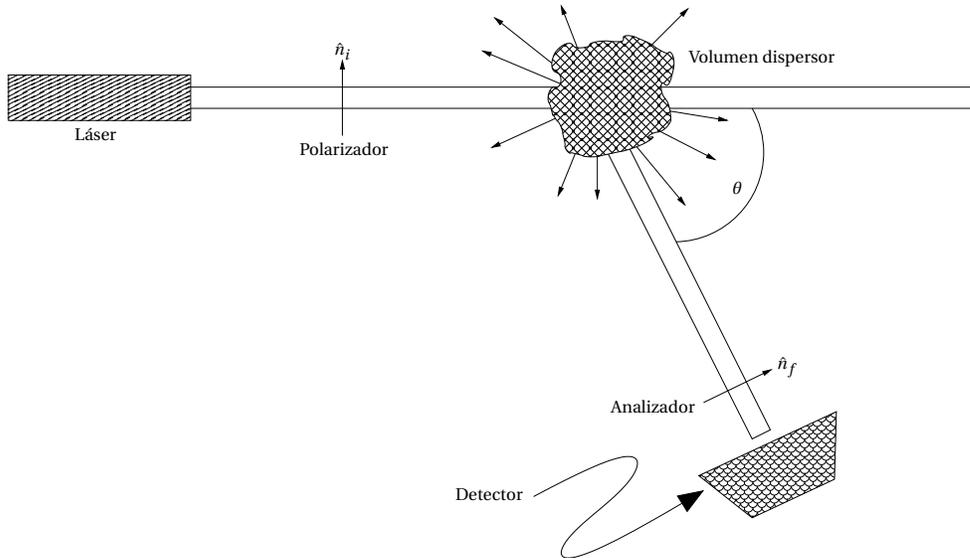


Figura 2.1: Representación esquemática del experimento.

En experimentos de dispersión se mide la distribución espectral en las frecuencias de la luz dispersada. Las características espectrales de la luz dispersada dependen de las escalas de tiempo que caracterizan el movimiento de los dispersores. Las cantidades medidas en los experimentos de dispersión de la luz son las funciones de correlación en el tiempo del campo dispersado o la intensidad dispersada (o su densidad espectral respectiva). Consecuentemente las funciones de correlación en el tiempo y sus densidades espectrales son centrales para el estudio de dispersión de la luz.

En un experimento idealizado de dispersión de luz, el campo incidente es el de una onda electromagnética plana

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \hat{n}_i E_0 \exp i \left[\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t \right],$$

con longitud de onda λ_i , frecuencia ω_i , polarización \hat{n}_i , amplitud E_0 y vector de onda

$$\vec{k}_i = \left(\frac{\omega_i}{c} \right) \hat{k}_i,$$

con el vector unitario \hat{k}_i indicando la dirección de propagación.

Cuando las moléculas en el volumen de dispersión son sujetas a la luz incidente sus cargas constitutivas experimentan una fuerza y por lo tanto son aceleradas. De acuerdo con la teoría electromagnética clásica, una carga acelerada radía luz. El campo radiado (o dispersado) al detector en un tiempo dado es la suma de todos los campos radiados por las cargas en el volumen iluminado y consecuentemente depende de las posiciones exactas de las cargas. Las moléculas en la región iluminada están en perpetuo movimiento de traslación, rotación y vibración en virtud de sus interacciones térmicas. Debido a este constante movimiento, la posición de las moléculas está constantemente cambiando, así el campo total dispersado fluctúa con el tiempo. La información estructural y dinámica de las moléculas se encuentra implícita en estas fluctuaciones.

El movimiento molecular térmico es errático, de modo que el campo total dispersado varía aleatoriamente en el detector. Gráficamente esto se vería como un patrón de ruido. He aquí la importancia de la teoría del ruido y las fluctuaciones para el estudio de la espectroscopía de dispersión de la luz. En los Apéndices A y B se desarrolla un poco la teoría de fluctuaciones y de funciones de correlación.

2.2 La teoría electromagnética del experimento

Se considera un medio no magnético, no conductor y no absorbente con constante dieléctrica promedio ϵ_0 (e índice de refracción $n = \sqrt{\epsilon_0}$). Sea el campo eléctrico incidente una onda plana de la forma

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \hat{n}_i E_0 \exp i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t), \quad (2.2)$$

donde \hat{n}_i es el vector unitario de polarización del campo eléctrico incidente, E_0 es la amplitud del campo eléctrico, \vec{k}_i es el vector de propagación y ω_i es la frecuencia angular incidente.

La onda plana incide sobre un punto en el dispersor medio cuya constante dieléctrica local es

$$\underline{\epsilon}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \underline{I} + \delta \underline{\epsilon}(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

donde $\delta \underline{\epsilon}(\vec{r}, t)$ es el tensor de fluctuación de la constante dieléctrica.

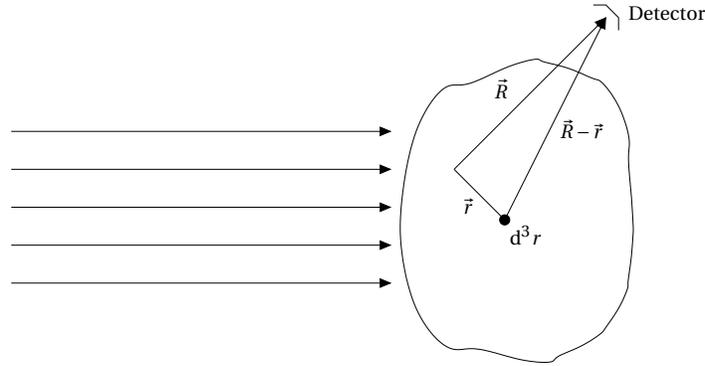


Figura 2.2: El campo \vec{E}_s es la superposición de todos los campos radiados por los volúmenes infinitesimales $d^3 r$ en las posiciones \vec{r} con respecto al centro del volumen iluminado V . El detector está en la posición \vec{R} con respecto al centro del volumen iluminado.

Esquemático en la Figura 2.2, se muestra la componente del campo eléctrico dispersado a una distancia R del volumen dispersor con polarización \hat{n}_f , vector de propagación \vec{k}_f y de frecuencia ω_f es

$$E_s(\vec{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi R \epsilon_0} \exp(i k_f R) \int_V d^3 r \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - i \omega_i t) \left[\hat{n}_f \cdot \left(\vec{k}_f \times \left(\vec{k}_f \times (\delta \underline{\epsilon} \cdot \hat{n}_i) \right) \right) \right], \quad (2.4)$$

donde V indica que la integración es sobre el volumen de dispersión (ver Apéndice C). El vector \vec{k} es definido en términos de la geometría de dispersión como

$$\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i, \quad (2.5)$$

donde \vec{k}_i y \vec{k}_f son respectivamente las direcciones de propagación de la onda incidente y de la onda dispersada que alcanzada por el detector. El ángulo θ entre ambas direcciones de propagación se le llama ángulo de dispersión. Esto se ilustra en la Figura 2.3. La magnitudes de \vec{k}_i y \vec{k}_f son respectivamente $2\pi n/\lambda_i$ y $2\pi n/\lambda_f$, con λ_i y λ_f las respectivas longitudes de onda en el vacío y n el índice de refracción del medio dispersor.

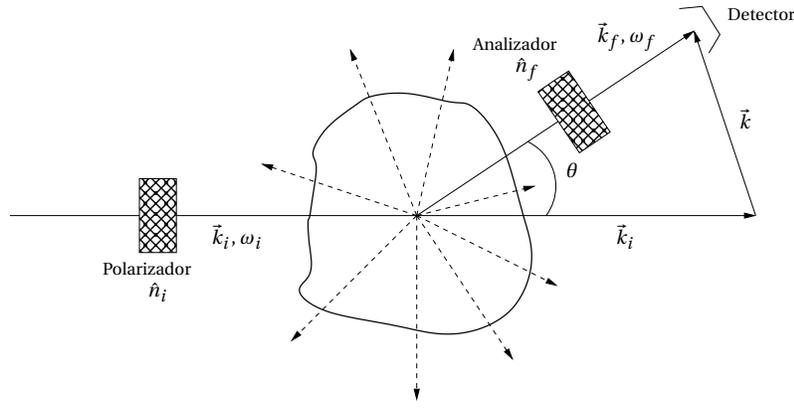


Figura 2.3: Luz de polarización \hat{n}_i y vector de onda \vec{k}_i es dispersada en todas direcciones. Solo la luz dispersada con vector de onda \vec{k}_f y polarización \hat{n}_f es captada por el detector. El vector de dispersión $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ se define por geometría. Dado que la onda dispersada tiene esencialmente la misma longitud de onda que la onda incidente, $k_f \approx 2\pi n/\lambda_i = k_i$, se sigue por ley de cosenos que $q = 2k_i \sin(\theta/2)$.

Usualmente, la longitud de onda incidente varía muy poco en el proceso de dispersión, esto es $\|\vec{k}_i\| = \|\vec{k}_f\|$. En la Figura 2.3 se muestra como los vectores \vec{k}_i , \vec{k}_f y \vec{k} forman un triángulo isósceles, por lo cual se puede emplear ley de cosenos para obtener la magnitud de \vec{k} :

$$k^2 = \|\vec{k}_f - \vec{k}_i\|^2 = k_f^2 + k_i^2 - 2\vec{k}_i \cdot \vec{k}_f = 2k_i^2(1 - \cos\theta) = 4k_i^2 \sin^2(\theta/2) \Rightarrow k = 2k_i \sin(\theta/2).$$

Esta es la llamada condición de Bragg. Especifica cual es la componente del vector de onda de la constante dieléctrica que da origen a la dispersión en el ángulo θ .

La transformada de Fourier de la fluctuación de la constante dieléctrica es

$$\delta\epsilon(\vec{k}, t) = \int_V d^3r \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \delta\epsilon(\vec{r}, t),$$

así

$$E_s(\vec{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi R\epsilon_0} \exp i(k_f R - i\omega_f t) \left[\hat{n}_f \cdot \left(\vec{k}_f \times \left(\vec{k}_f \times \left(\delta\epsilon(\vec{k}, t) \cdot \hat{n}_i \right) \right) \right) \right]. \quad (2.6)$$

Se trabaja esta última expresión usando la identidad vectorial $\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$, y tomando en cuenta que $\hat{n}_f \cdot \vec{k}_f = 0$

$$E_s(\vec{R}, t) = -\frac{E_0 k_f^2}{4\pi R\epsilon_0} \exp i(k_f R - i\omega_f t) \delta\epsilon_{if}(\vec{k}, t), \quad (2.7)$$

donde se ha definido

$$\delta\epsilon_{if}(\vec{k}, t) = \hat{n}_f \cdot \delta\epsilon(\vec{k}, t) \cdot \hat{n}_i,$$

que es la componente de la fluctuación de la constante dieléctrica respecto a las direcciones de polarización inicial y final.

Teniendo la expresión (2.7) para el campo dispersado, se calcula la respectiva función de correlación en el tiempo

$$\langle E_s^*(R, 0) E_s(R, t) \rangle = \frac{k_f^4 |E_0|^2}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \langle \delta^* \epsilon_{if}(\vec{k}, 0) \delta\epsilon_{if}(\vec{k}, t) \rangle \exp(-i\omega_f t) \quad (2.8)$$

Durante el experimento de dispersión de luz, la polarización, el vector de onda y la frecuencia angular pasan de una forma inicial a una final cuando el campo dispersado es captado por el detector, es decir que $(\hat{n}_i, \vec{k}_i, \omega_i) \rightarrow (\hat{n}_f, \vec{k}_f, \omega_f)$. Con esta consideración y empleando (2.8), se evalúa la expresión para la densidad espectral del campo eléctrico

$$I_{if}(\vec{k}, t, R) = \left[\frac{I_0 k_f^4}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \right] \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \delta^* \epsilon_{if}(\vec{k}, 0) \delta\epsilon_{if}(\vec{k}, t) \rangle \exp[i(\omega_f - \omega_i)t], \quad (2.9)$$

con $I_0 \equiv |E_0|^2$.

La densidad espectral para el campo eléctrico exhibe ciertas características: (a) $I_{if} \propto \lambda^{-4}$, (b) $I_{if} \propto R^{-2}$ y (c) I_{if} depende de la diferencia $\omega_f - \omega_i$. Debido a (a), es más conveniente realizar experimentos de dispersión de luz en longitudes de onda dentro del espectro del visible y no con longitudes de onda mayores a la del infrarrojo, como son las ondas de radio. De (b) se muestra que la densidad espectral sufre de la atenuación esperada de una onda esférica. Se define el cambio en la frecuencia $\omega \equiv \omega_i - \omega_f$. El cambio en la frecuencia ocurre solamente si $\delta \underline{\epsilon}(\vec{k}, t)$ varía con el tiempo, es decir, en el caso de fluctuaciones “congeladas”, hay dispersión pero la frecuencia de la onda dispersada será la misma que la incidente. De (2.9) se observa que $I_{if}(\vec{k}, t, R)$ es proporcional a la densidad espectral de la fluctuación de la constante dieléctrica

$$I_{if}^e(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \delta^* \underline{\epsilon}_{if}(\vec{k}, 0) \delta \underline{\epsilon}_{if}(\vec{k}, t) \rangle \exp(-i\omega t), \quad (2.10)$$

con constante de proporcionalidad

$$\frac{I_0 k_f^4}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2}.$$

Para la función de autocorrelación de la fluctuación de la constante dieléctrica es conveniente usar la siguiente notación

$$I_{if}^e(\vec{k}, t) = \langle \delta^* \underline{\epsilon}_{if}(\vec{k}, 0) \delta \underline{\epsilon}_{if}(\vec{k}, t) \rangle. \quad (2.11)$$

De este modo se observa que el proceso de dispersión que produce el cambio en el vector de onda \vec{k} y cambio en la frecuencia ω se debe a la fluctuación de la constante dieléctrica.

Para calcular el espectro de dispersión de luz se debe plantear un modelo para el mecanismo en que las fluctuaciones de la constante dieléctrica decaen.

Frecuentemente, en la espectroscopia de dispersión de luz se mide $I_{if}^e(\vec{k}, t)$ a un ángulo de dispersión dado con k fijo como función de ω . El espectro contiene información interesante pero es bastante complicado. Solo con fuentes altamente monocromáticas el espectro puede ser suficientemente resuelto para que el experimento pueda considerarse útil. Antes de la llegada del láser, solo la intensidad total $I_{if}^e(\vec{k})$ se medía. Esto era equivalente a integrar $I_{if}^e(\vec{k}, \omega)$ sobre todas las frecuencias para encontrar el área que cubría el espectro. Esta integración también proporciona información importante sobre el sistema. Haciendo este cálculo, se tiene

$$I_{if}^e(\vec{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega I_{if}^e(\vec{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \delta(t) \langle \delta^* \underline{\epsilon}_{if}(\vec{k}, 0) \delta \underline{\epsilon}_{if}(\vec{k}, t) \rangle = \langle |\delta \underline{\epsilon}_{if}(\vec{k})|^2 \rangle \quad (2.12)$$

De este modo $I_{if}^e(\vec{k})$ proporciona información acerca de los promedios del cuadrado de las fluctuaciones dado \vec{k} .

2.3 Enfoque molecular de la dispersión de luz

La expresión (2.10) para la densidad espectral de la luz dispersada es meramente fenomenológica y está descrita en términos de las fluctuaciones de la constante dieléctrica. En ningún momento fue necesario establecer explícitamente la dependencia de las fluctuaciones respecto a las propiedades moleculares del sistema. Para establecer esta dependencia se requiere alguna aproximación en algún grado. Sin embargo, la formulación molecular contribuye bastante a entender intuitivamente la dispersión de luz y es útil para su aplicación práctica.

Se considera un rayo monocromático, dado por la ecuación (2.2), que incide sobre una molécula cuya polarización está dada por el tensor $\underline{\alpha}$. La luz incidente induce un momento dipolar $\vec{\mu}(t) = \underline{\alpha} \cdot \vec{E}(t)$. De acuerdo a la teoría clásica de la radiación un dipolo que varía en el tiempo emite radiación electromagnética. El campo eléctrico radiado o luz dispersada es proporcional a $\hat{k}_f \times (\hat{k}_f \times \ddot{\vec{\mu}}(t'))$, con t' el tiempo retardado y $\ddot{\vec{\mu}}$ la segunda derivada de $\vec{\mu}$ respecto al tiempo. Se aplica el mismo argumento geométrico del apéndice A para mostrar que el campo dispersado con polarización \hat{n}_f en el detector es proporcional a $\alpha_{if}(t) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}(t)]$ donde

$$\alpha_{if}(t) = \hat{n}_f \cdot \underline{\alpha}(t) \cdot \hat{n}_i \quad (2.13)$$

es la componente del tensor de polarización molecular respecto a \hat{n}_i y \hat{n}_f . La componente $\alpha_{if}(t)$ es dependiente del tiempo debido a la rotación y vibración de la molécula mientras que el factor de fase $\exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}(t)]$ varía en el tiempo por la traslación de la molécula.

En un fluido, las moléculas están débilmente acopladas electrónicamente, la configuración de los electrones en una molécula no es perturbada por sus vecinos y es razonable asumir que la luz dispersada por el conjunto de moléculas en el volumen iluminado será la superposición de las amplitudes dispersadas de cada molécula, en otras palabras, el campo dispersado es proporcional a

$$\sum_j \alpha_{if}^j \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)] \quad (2.14)$$

con el superíndice j denotando la j -ésima molécula. Esto lleva a un patrón de interferencia que es modulado por los movimientos moleculares. La densidad espectral del campo dispersado será entonces

$$I_{if}^\alpha(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[-i\omega t] I_{if}^\alpha(\vec{k}, t) \quad (2.15)$$

con $I_{if}^\alpha(\vec{k}, t) = \langle \delta\alpha_{if}^*(\vec{k}, 0) \delta\alpha_{if}(\vec{k}, t) \rangle$, donde

$$\delta\alpha_{if}(\vec{k}, t) = \sum_j \alpha_{if}^j(t) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)]. \quad (2.16)$$

Esta última ecuación es la transformada de Fourier espacial de densidad de polarización

$$\delta\alpha_{if}(\vec{r}, t) = \sum_j \alpha_{if}^j(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)). \quad (2.17)$$

La teoría molecular es claramente una aproximación. En general, cuando dos moléculas colisionan sufren distorsiones en su distribución de carga electrónica. Estas distorsiones persisten por el tiempo que a la molécula le tome cruzar su rango efectivo en el potencial intermolecular. Esto es del orden de 10^{-13} segundos. De este modo, la intuición física indica que la ecuación (2.15) no considera la contribución de este fenómeno, que es llamado dispersión de luz inducida por colisión.

La componente de la polarizabilidad $\alpha_{if}^j(t)$ puede entenderse como la suma de dos términos: (a) la polarizabilidad de la molécula congelada en su configuración de equilibrio nuclear y (b), un término lineal en los desplazamientos vibracionales. La ecuación (2.15) consiste entonces de cuatro términos: (a) un término que dependa solamente de la polarizabilidad de la molécula rígida, (b) dos términos cruzados que son lineales en los desplazamientos moleculares y (c) un término cuadrático en los desplazamientos vibracionales. Los términos cruzados (b) usualmente tienen promedio nulo y el término (c) da lugar al espectro de vibración-rotación de Raman. En el resto de este texto no se discutirá el espectro de dispersión de Raman, en su lugar se discutirá el caso en que la ecuación (2.15) en el esquema de la polarizabilidad rígida. A este tipo de dispersión se le conoce como la dispersión de Rayleigh-Brillouin.

2.4 El modelo de moléculas esféricas

La luz dispersada por sistemas complicados tiene características espectrales que serían muy difíciles de entender de no ser por que existen modelos clásicos de sistemas simples cuyas características pueden ser completamente predichas. Las componentes del momento dipolar inducido en una molécula no esférica son

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z, \\ \mu_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z, \\ \mu_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z, \end{aligned}$$

con $\alpha_{\beta\gamma}$ las componentes del tensor de polarización y E_β las componentes del campo eléctrico aplicado. En su forma matricial es

$$\vec{\mu} = \underline{\alpha} \cdot \vec{E}, \quad (2.18)$$

o en notación tensorial

$$\mu_\beta = \alpha_{\beta\gamma} E_\gamma, \quad (2.19)$$

donde se emplea la convención de índices repetidos y $\beta, \gamma = 1, 2, 3$ corresponden a las componentes (x, y, z) del sistema de ejes coordenados del laboratorio.

En el caso más sencillo, la polarización es paralela al campo eléctrico, así

$$\mu = \alpha E, \quad (2.20)$$

donde α es un escalar. Al hacer la comparación con el caso general, se muestra que para las moléculas esféricas $\alpha_{\alpha\alpha} = \alpha$ y el resto de las entradas fuera de la diagonal son nulas. Así

$$\alpha_{\beta\gamma} = \alpha \delta_{\beta\gamma} \quad \text{o} \quad \underline{\alpha} = \alpha \underline{I} \quad (2.21)$$

con $\delta_{\beta\gamma}$ la delta de Kronecker e \underline{I} la matriz identidad.

La función de correlación en el tiempo involucrada en la dispersión de luz debido a la ecuación (2.15) involucra a la polarizabilidad molecular por medio de (2.13), para el caso de moléculas esféricas se tiene

$$\alpha_{if} = (n_i)_\alpha \alpha \delta_{\alpha\beta} (n_f)_\beta = \alpha (n_i)_\alpha (n_f)_\alpha \quad \text{o} \quad \alpha_{if} = \alpha (\hat{n}_i \cdot \hat{n}_f). \quad (2.22)$$

Inmediatamente por (2.16) se sigue que

$$\delta \alpha_{if}(\vec{k}, t) = \alpha (\hat{n}_i \cdot \hat{n}_f) \sum_{j=1}^N \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)]. \quad (2.23)$$

Se define la función

$$\psi(\vec{k}, t) \equiv \sum_{j=1}^N \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)], \quad (2.24)$$

siguiendo la misma idea que la ecuación (2.17), $\psi(\vec{k}, t)$ es

$$\psi(\vec{k}, t) = \int_V d^3r \sum_j^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \quad (2.25)$$

Recordando la suma es sobre todas las partículas en el volumen V , el término $\sum_j^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$ se interpreta como la densidad instantánea $\rho(\vec{r}, t)$ en el punto \vec{r} al tiempo t . Esto puede escribirse como $\rho(\vec{r}, t) = \rho_0 + \delta\rho(\vec{r}, t)$, con ρ_0 la densidad promedio y $\delta\rho(\vec{r}, t)$ la fluctuación de la densidad alrededor de ρ_0 . Sustituyendo la densidad instantánea en la ecuación (2.25) se obtiene

$$\psi(\vec{k}, t) = \int_V d^3r \delta\rho(\vec{r}, t) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] = \delta\rho(\vec{k}, t), \quad (2.26)$$

donde la integración para ρ_0 se anula debido a que la transformada de Fourier de una constante es proporcional a $\delta(\vec{k})$, la cual es nula para toda $\vec{k} \neq \vec{0}$. Volviendo a la ecuación (2.23), por este pequeño desarrollo se sigue

$$\delta \alpha_{if}(\vec{k}, t) = \alpha (\hat{n}_i \cdot \hat{n}_f) \delta\rho(\vec{k}, t). \quad (2.27)$$

Este resultado es importante ya que la densidad espectral I_{if}^a , dada por (2.15), está relacionada con la fluctuación de la densidad $\delta\rho(\vec{k}, t)$ a través de (2.27). Esto demuestra como la fluctuación de la densidad surge espontáneamente y decae debido al movimiento término de las moléculas. Las perturbaciones en la densidad para sistemas macroscópicos se pueden propagar en la forma de ondas de sonido. Se sigue que la dispersión de luz en fluidos puros (y mezclas) requerirán eventualmente del uso de modelos termodinámicos e hidrodinámicos para su estudio.

Es sencillo proceder, basta con sustituir la ecuación (2.27) en (2.15) para obtener densidad espectral planteada al inicio de este capítulo. Fácilmente se identifica que el llamado factor de estructura es

$$\mathbb{S}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[-i\omega t] \langle \delta\rho^*(\vec{k}, 0) \delta\rho(\vec{k}, t) \rangle = \langle \delta\rho^*(\vec{k}, 0) \delta\rho(\vec{k}, \omega) \rangle. \quad (2.28)$$

Sin embargo, hace falta discutir la conexión que tiene con los modelos termodinámicos.

| Símbolo | Parámetro |
|--------------------------------|---|
| $\mathcal{S}(\vec{k}, \omega)$ | Factor de estructura |
| I_{if}^α | Espectro de dispersión de luz para un fluido monoatómico |
| $\underline{\alpha}$ | Tensor de polarización |
| $\underline{\epsilon}$ | Tensor dieléctrico del material |
| ϵ_0 | Constante dieléctrica |
| n | Índice de refracción |
| \vec{E}_i, \vec{E}_s | Campo eléctrico incidente y dispersado |
| \vec{k}_i, \vec{k}_s | Vector de onda incidente y dispersado |
| ω_i, ω_s | Frecuencia angular incidente y dispersada |
| λ_i, λ_s | Longitud de onda incidente y dispersada |
| c | Velocidad de la luz en el vacío |
| \hat{n}_i, \hat{n}_s | Dirección de polarización incidente y dispersada |
| $\underline{\mu}$ | Tensor del momento dipolar |
| $\rho(\vec{r}, t)$ | Densidad instantánea |
| \vec{R}, \vec{r} | Vectores de posición, siguen la convención de la Figura 2.2 |
| t | Tiempo |
| \underline{I} | Matriz identidad |
| $\delta_{\beta\gamma}$ | Delta de Kronecker |

Tabla 2.1: Notación para el Capítulo 2.

Termodinámica Irreversible Lineal

Como se menciona en el capítulo anterior, el problema de dispersión de luz para un fluido monoatómico puro de moléculas esféricas involucra, mediante el factor de estructura, el estudio de modelos termodinámicos. Para ello, en este capítulo se establecen los principios de la termodinámica irreversible lineal (TIL) como marco de referencia para el estudio del factor de estructura.

3.1 Hipótesis de la Termodinámica Irreversible Lineal

Primera De su posición \vec{r} y el tiempo t , se determina para cada elemento de volumen los parámetros termodinámicos de forma única: la presión $P(\vec{r}, t)$, la densidad $\rho(\vec{r}, t)$, la temperatura $T(\vec{r}, t)$, etcétera. De este modo, se postula el equilibrio termodinámico local para cada elemento de volumen.

La forma en que el sistema se aleja de su estado de equilibrio se derivará de la suavidad y brusquedad con lo que estas funciones varíen en el tiempo y espacio, es decir, por la magnitud de gradientes espaciales y variaciones temporales.

Cada elemento de volumen o volumen de control está en una posición \vec{r} dentro del sistema y esta primera hipótesis postula que localmente, cada elemento de volumen se encuentra en equilibrio y sus parámetros termodinámicos tendrán algún valor. Para el sistema, los parámetros de cada elemento son en general diferentes lo cual producirá las fluctuaciones termodinámicas que alejan al sistema del equilibrio termodinámico.

Segunda Se postula la validez local de la ecuación de Gibbs: localmente, se tiene la misma relación funcional que guardan entre sí las variables termodinámicas en equilibrio subsiste cuando están fuera del equilibrio. Esto implica la validez local de la relación de Gibbs y ahora las diferenciales que aparecen en la ecuación deben tomarse en función de \vec{r} y t .

Localmente, la ecuación de Gibbs será

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{de}{dt} + p \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\rho} \right), \quad (3.1)$$

o de forma alterna

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{de}{dt} - \frac{p}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt}, \quad (3.2)$$

donde $s = S/V$, $e = E/V$ y $\rho = M/V$ con V el volumen y M la masa del sistema. Esta forma de la ecuación de Gibbs permite conocer la forma como cambia la entropía del sistema en el tiempo en relación con los parámetros termodinámicos, los cuales están dados en términos de ecuaciones de tipo conservación que se ilustran a continuación: la ecuación de conservación de masa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0, \quad \text{o} \quad \frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \vec{u} = 0, \quad (3.3)$$

donde \vec{u} es la velocidad baricéntrica; la ecuación de conservación de momento

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} + \nabla \cdot \underline{\tau}' = \rho \vec{F}_{(\text{ext})}, \quad (3.4)$$

con $\vec{F}_{(\text{ext})}$ las fuerzas externas y $\underline{\tau}' = p\underline{I} + \underline{\tau}^V$, con \underline{I} el tensor unidad y $\underline{\tau}^V$ es el llamado tensor de Navier-Newton dado por

$$\underline{\tau}^V = 2\eta \left(\underline{D} - \frac{1}{3} \nabla \cdot \vec{u} \underline{I} \right) + \zeta [\nabla \cdot \vec{u}] \underline{I}, \quad (3.5)$$

cuya traza es

$$\text{Tr}(\underline{\tau}^V) = 3\zeta \nabla \cdot \vec{u}.$$

En estas ecuaciones se denota η como la viscosidad cortante, ζ la viscosidad volumétrica y

$$\underline{D} = (\nabla \vec{u})_{(\text{S})}, \quad \text{o} \quad D_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right); \quad (3.6)$$

finalmente, la ecuación de conservación de la energía

$$\rho \frac{de}{dt} = \rho \frac{dq}{dt} + \frac{p}{\rho} \frac{d\rho}{dt} - \underline{\tau}^V : \nabla \vec{u}, \quad (3.7)$$

aquí : denota la doble contracción entre tensores y q es la cantidad de calor agregada al sistema por unidad de masa.

La deducción paso a paso de las ecuaciones de conservación se encuentra en el apéndice D.

Tercera Se generaliza de la segunda ley de la termodinámica para procesos fuera del equilibrio. Esta ley es expresada como la desigualdad de Clausius-Planck para sistemas cerrados

$$dS \geq \frac{dQ}{T}. \quad (3.8)$$

En el caso de un fluido, el cual no es un sistema cerrado ni aislado, se postula que la entropía no obedece a una ecuación de conservación, es decir

$$\rho \frac{ds}{dt} + \nabla \cdot \vec{J}_s = \varrho, \quad (3.9)$$

lo cual se puede leer como la suma del incremento de entropía más el flujo neto de entropía es igual a la producción de entropía, donde

$$\varrho \geq 0.$$

Para un fluido de una sola componente, la producción de entropía tiene la forma

$$\varrho = -\frac{\vec{J}_q}{T^2} \nabla T - \frac{\dot{t}}{T} : (\overset{\circ}{\nabla} \vec{u})_{(S)} - \frac{\tau}{T} \nabla \cdot \vec{u}. \quad (3.10)$$

La forma de la producción de entropía se deduce en el apéndice E.

Cuarta Teniendo en cuenta la forma de σ en términos de las fuerzas y flujos generalizados, se propone la integración de la ecuación de Gibbs.

Se tiene la ecuación de Gibbs en la forma

$$\rho T \frac{ds}{dt} = \rho \frac{de}{dt} - \frac{p}{\rho} \frac{d\rho}{dt}. \quad (3.11)$$

Para realizar la integración de la ecuación de Gibbs, es necesario conocer su miembros y para ello se emplean las ecuaciones de conservación (3.3), (3.4) y (3.7) en la forma

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \vec{u} = 0, \quad (3.12)$$

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} + \nabla \cdot \underline{\tau}' = 0, \quad (3.13)$$

y

$$\rho \frac{de}{dt} + \nabla \cdot \vec{J}_q = -\underline{\tau}' : \nabla \vec{u}. \quad (3.14)$$

Sin embargo, éstas forman un conjunto de $r+4$ ecuaciones incompleto; se tienen r ecuaciones para las c_k , 3 para \vec{u} y 1 para e , siendo que se tienen r densidades parciales, 6 componentes de $\underline{\tau}$ y 3 componentes \vec{J}_q , lo cual forma un conjunto de $r+9$ incógnitas. Para completar el sistema, se emplean las ecuaciones constitutivas que están descritas en términos de variables independientes.

La producción de entropía puede reescribirse en forma general como

$$\varrho = \sum_i \bar{J}_i \bar{X}_i \geq 0, \quad (3.15)$$

donde, para el caso de los sistemas cerrados los vectores generalizados \vec{J} y \vec{X} son

$$\vec{J} = \begin{pmatrix} \vec{J}_q \\ \underline{\dot{i}} \\ \tau \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \vec{X} = \begin{pmatrix} -\nabla T / T^2 \\ -(\overset{\circ}{\nabla} \vec{u})^s / T \\ -\nabla \cdot \vec{u} / T \end{pmatrix}$$

donde se aplican los productos adecuados para obtener el escalar correspondiente. El vector \vec{J} es el vector de flujos generalizados y \vec{X} es el vector de fuerzas generalizadas.

Las ecuaciones constitutivas se obtienen a partir de resultados experimentales o de alguna teoría microscópica. Se propone la relación entre flujos y fuerzas generalizadas de la forma

$$\begin{pmatrix} \vec{J}_q \\ \underline{\dot{i}} \\ \tau \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \eta' & 0 \\ 0 & 0 & \zeta' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla T / T^2 \\ -(\overset{\circ}{\nabla} \vec{u})^s / T \\ -\nabla \cdot \vec{u} / T \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

y considerando un régimen cerca del equilibrio, se tiene la ecuación de Fourier

$$\vec{J}_q = -\frac{\lambda}{T^2} \nabla T = -\kappa_T \nabla T, \quad (3.17)$$

las ecuaciones de Newton

$$\underline{\dot{i}} = -\frac{\eta'}{T} (\overset{\circ}{\nabla} \vec{u})^s = \eta (\overset{\circ}{\nabla} \vec{u})^s, \quad (3.18)$$

y

$$\tau = -\frac{\zeta'}{T} \nabla \cdot \vec{u} = -\zeta \nabla \cdot \vec{u}, \quad (3.19)$$

donde κ_T es la conductividad térmica, η la viscosidad cortante y ζ la viscosidad volumétrica del fluido.

Acoplando las ecuaciones constitutivas con las ecuaciones de conservación y linealizando alrededor de las fluctuaciones de las variables termodinámicas (apéndice F), $\tilde{\rho} = \rho - \rho_0$, $\tilde{\vec{u}} = \vec{u}$ y $\tilde{T} = T - T_0$, con valores de equilibrio ρ_0 , $\vec{u}_0 = \vec{0}$ y T_0 , se obtienen las ecuaciones de la hidrodinámica para la termodinámica irreversible lineal

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} + \rho_0 \nabla \cdot \tilde{\vec{u}} = 0, \quad (3.20)$$

$$\rho_0 \frac{\partial \tilde{\vec{u}}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0 \kappa_T} \nabla \tilde{\rho} - \frac{\beta}{\kappa_T} \nabla \tilde{T} + 2\eta \nabla^2 \tilde{\vec{u}} - \left(\frac{2}{3} \eta - \zeta \right) \nabla (\nabla \cdot \tilde{\vec{u}}), \quad (3.21)$$

y

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} = D_T \nabla^2 \tilde{T} - \frac{\beta T_0}{\rho_0 C_p \kappa_T} \nabla \cdot \tilde{\vec{u}}. \quad (3.22)$$

Sin embargo, estas ecuaciones son deterministas. En un fluido dadas las fluctuaciones internas aparecen también tensiones y flujos locales desconectados de los gradientes de las ecuaciones constitutivas. Estas magnitudes, $\tilde{\varepsilon}$ y $\underline{\dot{\vartheta}}$, se consideran aleatorias y se insertan en las ecuaciones (3.17) y (3.18)

$$\vec{J}_q = -\frac{\lambda}{T^2} \nabla T = -\kappa_T \nabla T + \tilde{\varepsilon}, \quad (3.23)$$

$$\underline{\dot{i}} = -\frac{\eta'}{T^2} (\overset{\circ}{\nabla} \vec{u})^s = \eta (\overset{\circ}{\nabla} \vec{u})^s + \underline{\dot{\vartheta}}. \quad (3.24)$$

Teniendo en cuenta las estas magnitudes aleatorias, se sigue el mismo procedimiento mostrado en el apéndice F para obtener de nueva cuenta las ecuaciones de la TIL

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} + \rho_0 \nabla \cdot \tilde{\vec{u}} = 0, \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0 \kappa_T} \nabla \tilde{\rho} - \frac{\beta}{\kappa_T} \nabla \tilde{T} + 2\eta \nabla^2 \vec{u} - \left(\frac{2}{3} \eta - \zeta \right) \nabla (\nabla \cdot \vec{u}) + \nabla \cdot \underline{\varrho}, \quad (3.26)$$

y

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} = D_T \nabla^2 \tilde{T} - \frac{\beta T_0}{\rho_0 C_p \kappa_T} \nabla \cdot \vec{u} + \nabla \cdot \underline{\varepsilon}. \quad (3.27)$$

Se debe notar que la ecuación de continuidad no presenta cambio alguno, esto se debe a que no tiene una correspondiente ecuación constitutiva para la densidad. Esta modificación a las ecuaciones de la TIL presenta un nuevo obstáculo ya que implica tener que aplicar la teoría de procesos estocásticos para su estudio, lo cual se presenta en el siguiente capítulo.

| Símbolo | Parámetro |
|-------------------------------------|---|
| \vec{r}, t | Posición y tiempo |
| ρ, ρ_k | Densidad y densidad de la k -ésima componente |
| \vec{u}, \vec{u}_k | Velocidad baricéntrica y velocidad baricéntrica de la k -ésima componente |
| \tilde{p}, \tilde{p}_k | Presión y presión de la k -ésima componente |
| $\vec{F}_{(ext)}, \vec{F}_{k(ext)}$ | Fuerza externa y fuerza externa de la k -ésima componente |
| V | Volumen |
| $\vec{\sigma}$ | Superficie normal |
| $\underline{\tau}$ | Tensor de esfuerzos |
| $\underline{\tau}^V$ | Tensor de esfuerzos viscosos |
| \underline{I} | Matriz unitaria |
| η, ζ | Viscosidad cortante y viscosidad volumétrica |
| ψ | Potencial |
| ε | Energía total por unidad de volumen |
| e | Energía interna por unidad de volumen |
| q | Calor por unidad de masa |
| $\vec{J}_e, \vec{J}_q, \vec{J}_s$ | Flujo de energía total, calor y de entropía |
| ϱ | Producción de entropía |
| $\tilde{\rho}, \tilde{T}$ | Fluctuación de la densidad y la temperatura |
| ρ_0, T_0 | Densidad y temperatura promedio |
| η | Viscosidad cortante |
| ζ | Viscosidad volumétrica |
| κ_T | Conductividad térmica |
| C_p | Capacidad calorífica a presión constante |
| D_T | Difusividad térmica |

Tabla 3.1: Notación para el Capítulo 3.

Caracterización de los procesos estocásticos y ensambles físicos

4.1 Funciones y densidades de probabilidad

La forma matemática natural para tratar los ensambles físicos, y por tanto realizar la descripción contraída del sistema, es la teoría de los procesos estocásticos. Para propósitos de ilustración, se considera un proceso estocástico real $n(t)$. La función $n(t)$ es una variable aleatoria que depende paramétricamente de forma continua del valor de t . Dado que es una variable aleatoria, se tiene que existe una distribución de los posibles valores de $n(t)$. Por ejemplo, sea $n(t)$ el número de iones de hidrógeno en un recipiente con agua. Aún si se tomara dos recipientes llenos con el mismo número de moléculas de agua, el $n(t)$ será diferente debido a las fluctuaciones moleculares que gobiernan al proceso de ionización, lo que produce una fluctuación de $n(t)$ respecto al tiempo t . Es esta dependencia del parámetro t lo que característica al proceso estocástico y que lo vuelve útil para describir el ensamble físico.

Dado que la descripción contraída de los sistemas macroscópicos usualmente involucra varias variables, es necesario considerar procesos estocásticos más complicados. De este modo, sean $n_1(t), n_2(t), \dots, n_k(t)$ variables aleatorias que dependen del tiempo t . Como estas variables hacen posible la descripción contraída del sistema, es de suponer que son continuas y el número k , finito. Es conveniente arreglar las k variables n_i como un vector columna $\bar{n}(t)$, el cual es el vector del proceso estocástico. Para caracterizar estas variables para todos los valores del tiempo, es necesario especificar las propiedades estadísticas para todos los subconjuntos finitos de estas variables, por ejemplo, $\bar{n}(t_1), \bar{n}(t_2), \dots, \bar{n}(t_m)$. El proceso estocástico se caracteriza por las funciones de distribución conjuntas para todas las posibles especificaciones de los tiempos. De este modo, se necesita conocer

$$\text{Prob} [\bar{n}(t_1) \leq \bar{n}_1, \bar{n}(t_2) \leq \bar{n}_2, \dots, \bar{n}(t_m) \leq \bar{n}_m], \quad (4.1)$$

donde $\text{Prob}[*]$ es la probabilidad conjunta de que cada una de las n_i toman un valor menor a los valores indicados $\bar{n}_1, \dots, \bar{n}_m$. En general, para este estudio se restringe la atención hacia los procesos estocásticos cuyas funciones de probabilidad conjuntas son derivables de densidades de probabilidad

$$\text{Prob} [\bar{n}(t) \leq \bar{n}'] = \int_{-\infty}^{\bar{n}'_1} dn_1 \cdots \int_{-\infty}^{\bar{n}'_m} dn_m W_1(\bar{n}, t), \quad (4.2)$$

donde $W_1(\bar{n}, t)$ es la densidad de probabilidad a un solo tiempo para $\bar{n}(t)$. El nombre de “densidad” viene del hecho que si se toma (4.2) con $\bar{n}' = \bar{n}$ y se resta de sí misma pero con $\bar{n}' = \bar{n} + d\bar{n}$ se obtiene

$$\text{Prob} [\bar{n} \leq \bar{n}(t) \leq \bar{n} + d\bar{n}] = W_1(\bar{n}, t) d\bar{n}. \quad (4.3)$$

De este modo, $W_1(\bar{n}, t) d\bar{n}$ es la probabilidad de que $\bar{n}(t)$ tome valores entre \bar{n} y $\bar{n} + d\bar{n}$. Se definen las densidades de probabilidad conjunta a múltiples tiempos de forma similar

$$\text{Prob} [\bar{n}_1 \leq \bar{n}_1(t) \leq \bar{n}_1 + d\bar{n}_1, \dots, \bar{n}_m \leq \bar{n}_m(t) \leq \bar{n}_m + d\bar{n}_m] = W_m(\bar{n}_1, t_1; \dots; \bar{n}_m, t_m) d\bar{n}_1 \cdots d\bar{n}_m \quad (4.4)$$

La densidad de probabilidad conjunta para m contiene toda la información estadística que contienen las densidades para $m' < m$, además de la información adicional para el resto de instantes en el tiempo. Esto da lugar a la siguiente relación de consistencia la cual se obtiene de integrar sobre $d\bar{n}_m$

$$W_{m-1}(\bar{n}_1, t_1; \dots; \bar{n}_{m-1}, t_{m-1}) = \int W_m(\bar{n}_1, t_1; \dots; \bar{n}_m, t_m) d\bar{n}_m. \quad (4.5)$$

El conocimiento de todas las densidades de probabilidad conjuntas proporciona una descripción estadística completa de \bar{n} a un número finito de instantes en el tiempo. Las densidades de probabilidad pueden ser empleadas para obtener los valores promedio de una función dependiente de la variable $\bar{n}(t)$. Por ejemplo, el promedio a un solo tiempo de una función escalar $f(\bar{n})$ es dado por

$$\langle f(\bar{n}(t)) \rangle_1 \equiv \int f(\bar{n}) W_1(\bar{n}, t) d\bar{n}, \quad (4.6)$$

de modo similar, el promedio a dos tiempos de las funciones escalares f y g está definido como

$$\langle f(\bar{n}(t)) g(\bar{n}(t')) \rangle_2 \equiv \int f(\bar{n}) g(\bar{n}') W_2(\bar{n}, t; \bar{n}', t') d\bar{n} d\bar{n}' \quad (4.7)$$

y así sucesivamente para promedios a m' tiempos. Usualmente se omite el subíndice en el ket por que se entiende que a múltiples valores de t se calcula el promedio sobre esos tiempos múltiples.

Frecuentemente se hace empleo de estos promedios para caracterizar el proceso estocástico. El promedio en el ensamble

$$\langle n_i(t) \rangle = \int n_i W_1(\bar{n}, t) d\bar{n} \quad (4.8)$$

es uno de ellos. Otros promedios importantes son los momentos centrales

$$\langle [n_i(t) - \langle n_i(t) \rangle]^l \rangle, \quad (4.9)$$

con $l = 1, 2, \dots$. El primer momento central es cero y el segundo se llama la varianza. Los momentos centrales son cantidades útiles y motiva introducir nuevas variables

$$\delta \bar{n}(t) \equiv \bar{n}(t) - \langle \bar{n}(t) \rangle, \quad (4.10)$$

llamadas fluctuaciones alrededor del promedio. Con estas variables, se construyen medidas de correlación entre las fluctuaciones de n_i . La matriz de covarianza a un solo tiempo está escrita como

$$\sigma_{ij}(t) = \langle \delta n_i(t) \delta n_j(t) \rangle, \quad (4.11)$$

o en notación vectorial

$$\underline{\sigma}(t) = \langle \delta \bar{n}(t) \delta \bar{n}^T(t) \rangle, \quad (4.12)$$

donde el superíndice T indica transpuesto. La covarianza mide la dependencia estadística de $n_i(t)$ con $n_j(t)$. Se dice que dos variables son no correlacionadas si

$$\langle n_i(t) n_j(t) \rangle = \langle n_i(t) \rangle \langle n_j(t) \rangle. \quad (4.13)$$

Para las fluctuaciones fácilmente se puede verificar que

$$\sigma_{ij}(t) = \langle \delta n_i(t) \delta n_j(t) \rangle = \langle n_i(t) n_j(t) \rangle - \langle n_i(t) \rangle \langle n_j(t) \rangle, \quad (4.14)$$

de este modo, cuando no hay correlación entre las fluctuaciones, esta expresión se anula. Una medida relacionada a la correlación de variables aleatorias es la función de correlación a un solo tiempo definida como

$$g_{ij}(t) = \frac{\langle n_i(t) n_j(t) \rangle}{\langle n_i(t) \rangle \langle n_j(t) \rangle}, \quad (4.15)$$

la cual es igual a la unidad cuando $n_i(t)$ y $n_j(t)$ están no correlacionadas. Usando esta definición en la ecuación (4.14) se tiene que la covarianza de las fluctuaciones de $n_i(t)$ y $n_j(t)$ está dada en términos de la función de correlación

$$\langle \delta n_i(t) \delta n_j(t) \rangle = \langle n_i(t) \rangle \langle n_j(t) \rangle (g_{ij}(t) - 1). \quad (4.16)$$

La función de correlación a dos tiempos, frecuentemente llamada la función de correlación en el tiempo mide las correlaciones entre variables aleatorias en instantes distintos en el tiempo. Esta definida por

$$C_{ij}(t, t') = \langle n_i(t) n_j(t') \rangle, \quad (4.17)$$

donde el lado derecho es el promedio a dos tiempos. La covarianza a dos tiempos es

$$\sigma_{ij}(t, t') = \langle \delta n_i(t) \delta n_j(t') \rangle. \quad (4.18)$$

Del mismo modo que en el caso a un solo tiempo, la matriz de covarianza a dos tiempos se escribe en términos de la función de correlación en el tiempo de la siguiente forma

$$\sigma_{ij}(t, t') = C_{ij}(t, t') - \langle n_i(t) \rangle \langle n_j(t') \rangle \quad (4.19)$$

y la versión a dos tiempos de g_{ij} es

$$g_{ij}(t, t') = \frac{C_{ij}(t, t')}{\langle n_i(t) \rangle \langle n_j(t') \rangle} \quad (4.20)$$

Estas tres funciones se reducen a su versión a un tiempo cuando $t = t'$. Todas estas contienen información similar acerca de como las correlaciones entre variables cambian en el ensamble durante un intervalo en el tiempo, $t - t'$, es decir, entre dos mediciones. Para muchas situaciones encontradas experimentalmente, la irreversibilidad inherente de la descripción contraída provoca que estas funciones decrezcan en el tiempo.

Además de las densidades de probabilidad conjuntas, existen las llamadas densidades de probabilidad condicional que del mismo modo son útiles para la caracterización del ensamble. La probabilidad de medir el valor de $\bar{n}(t)$ entre \bar{n} y $\bar{n} + d\bar{n}$ se interpreta como la fracción de sistemas teniendo el valor \bar{n} en un rango infinitesimal, o ventana, al tiempo t dentro del marco del ensamble. Se considera el ensamble al tiempo t^0 y se selecciona un subensamble tal que $\bar{n}(t^0) = \bar{n}^0$. Este es ensamble condicional. Dado que \bar{n} solo da la descripción contraída del sistema, significa que los miembros del ensamble condicional no son iguales entre sí, pero poseen los mismos valores \bar{n}^0 al tiempo t^0 . Conforme avanza el tiempo, las interacciones moleculares provocan que cada sistema evolucione de manera ligeramente diferente y en consecuencia, al tiempo t el ensamble condicional tendrá una distribución de valores $\bar{n}(t)$. De este modo se define formalmente la densidad de probabilidad condicional para una ventana de \bar{n} a $\bar{n} + d\bar{n}$ al tiempo t para el ensamble condicional \bar{n}^0 como

$$P_2(\bar{n}^0, t^0 | \bar{n}, t) \equiv \text{Prob} \left[n_1(t^0) = n_1^0, \dots, n_k(t^0) = n_k^0 | n_1 \leq n_1(t) \leq n_1 + dn_1, \dots, n_k \leq n_k(t) \leq n_k + dn_k \right]. \quad (4.21)$$

La función $P_2(\bar{n}^0, t^0 | \bar{n}, t)$ es la densidad de probabilidad condicional a dos tiempos. Se debe notar que \bar{n}^0 es solo un parámetro y la función depende de la variable \bar{n} al tiempo t . Las densidades de probabilidad conjunta a uno y dos tiempos están estrechamente relacionadas con la densidad de probabilidad condicional de la siguiente manera

$$W_2(\bar{n}^0, t^0; \bar{n}, t) = W_1(\bar{n}^0, t^0) P_2(\bar{n}^0, t^0 | \bar{n}, t). \quad (4.22)$$

Multiplicando está última expresión por $d\bar{n}^0$ e integrando, por la ecuación (4.5), se tiene que

$$W_1(\bar{n}, t) = \int W_1(\bar{n}^0, t^0) P_2(\bar{n}^0, t^0 | \bar{n}, t) d\bar{n}^0. \quad (4.23)$$

Dada esta ecuación, frecuentemente a la densidad condicional se le llama la probabilidad de transición al mostrar que $W_1(\bar{n}, t)$ es la evolución de $W_1(\bar{n}^0, t^0)$ después de haber transcurrido el intervalo de tiempo $t - t^0$.

Esta definición puede extenderse para m instantes en el tiempo

$$W_m(\bar{n}_1, t_1; \dots; \bar{n}_m, t_m) = W_{m-1}(\bar{n}_1, t_1; \dots; \bar{n}_{m-1}, t_{m-1}) P_m(\bar{n}_1, t_1; \dots; \bar{n}_{m-1}, t_{m-1} | \bar{n}_m, t_m). \quad (4.24)$$

Así como se define el promedio a un solo tiempo de una función, se define el promedio condicional

$$\langle f(\bar{n}(t)) \rangle^0 = \int f(\bar{n}(t)) P_2(\bar{n}^0, t^0 | \bar{n}, t) d\bar{n}. \quad (4.25)$$

donde el superíndice indica que está condicionado a \bar{n}^0 . Esta definición permite escribir el promedio a dos tiempos de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \langle g(\bar{n}(t^0)) f(\bar{n}(t)) \rangle &= \int d\bar{n}^0 \int d\bar{n} g(\bar{n}^0) f(\bar{n}) W_2(\bar{n}^0, t^0; \bar{n}, t) \\ &= \int d\bar{n}^0 \int d\bar{n} g(\bar{n}^0) f(\bar{n}) W_1(\bar{n}^0, t^0) P_2(\bar{n}^0, t^0 | \bar{n}, t) \\ &= \langle g(\bar{n}(t^0)) \rangle \langle f(\bar{n}(t)) \rangle^0. \end{aligned} \quad (4.26)$$

En el caso particular donde $f(\bar{n}) = n_j$ y $g(\bar{n}) = n_i$, la función de correlación a dos tiempos queda escrita como

$$C_{ij}(t, t') = \langle n_i(t) \langle n_j(t') \rangle^0 \rangle. \quad (4.27)$$

Esta última expresión es una conexión fundamental entre los promedios condicionales y los promedios a dos tiempos la cual es frecuentemente útil en diversas aplicaciones.

4.2 El proceso de Markov, estacionario y Gaussiano

Una subclase importante de los procesos estocásticos, especialmente para ciertas condiciones físicas, son los procesos de Markov. Un proceso de Markov es aquel que solo depende de su estado inmediato anterior, es decir, que para $m > 2$ instantes en el tiempo, los procesos de Markov cumplen que

$$P_m(\bar{n}_1, t_1; \dots; \bar{n}_{m-1}, t_{m-1} | \bar{n}_m, t_m) = P_2(\bar{n}_{m-1}, t_{m-1} | \bar{n}_m, t_m). \quad (4.28)$$

Se dice frecuentemente que esta condición caracteriza a un proceso sin memoria dado que el pasado del estado actual es irrelevante para el futuro del proceso. Ejemplos de procesos de Markov son el movimiento Browniano o los volados consecutivos de una moneda justa. De la ecuación (4.24), para un proceso de Markov en el caso que $m = 3$ se tiene que

$$W_3(\bar{n}_1, t_1; \bar{n}_2, t_2; \bar{n}_3, t_3) = W_2(\bar{n}_1, t_1; \bar{n}_2, t_2) P_2(\bar{n}_2, t_2 | \bar{n}_3, t_3) = W_1(\bar{n}_1, t_1) P_2(\bar{n}_1, t_1 | \bar{n}_2, t_2) P_2(\bar{n}_2, t_2 | \bar{n}_3, t_3). \quad (4.29)$$

Este resultado se puede extender análogamente para cualquier $m > 3$.

Todos los procesos de Markov cumplen la ecuación de Chapman-Kolmogorov, también conocida como la ecuación de Smoluchowski, la cual es derivable de la ecuación (4.5) haciendo la conexión entre las densidades de probabilidad conjuntas a dos y tres tiempos de la siguiente forma

$$W_2(\bar{n}_1, t_1; \bar{n}_3, t_3) = \int W_3(\bar{n}_1, t_1; \bar{n}_2, t_2; \bar{n}_3, t_3) d\bar{n}_2, \quad (4.30)$$

empleando las ecuaciones (4.29) y (4.22) se obtiene

$$W_1(\bar{n}_1, t_1) P_2(\bar{n}_1, t_1 | \bar{n}_3, t_3) = \int W_1(\bar{n}_1, t_1) P_2(\bar{n}_1, t_1 | \bar{n}_2, t_2) P_2(\bar{n}_2, t_2 | \bar{n}_3, t_3) d\bar{n}_2, \quad (4.31)$$

pero como $W_1(\bar{n}_1, t_1)$ no depende de \bar{n}_2 , entonces se cancela en ambos lados de la igualdad y queda finalmente la ecuación de Chapman-Kolmogorov

$$P_2(\bar{n}_1, t_1 | \bar{n}_3, t_3) = \int P_2(\bar{n}_1, t_1 | \bar{n}_2, t_2) P_2(\bar{n}_2, t_2 | \bar{n}_3, t_3) d\bar{n}_2. \quad (4.32)$$

Esta ecuación nos permite escribir las densidades de probabilidad condicional entre dos instantes de tiempo no contiguos a partir de las densidades condicionales intermedias entre ambos instantes.

Otra propiedad importante que es relevante para los sistemas físicos es la estacionaridad. Un proceso estacionario es aquel que es invariante ante traslaciones en el tiempo en un intervalo τ . De este modo las variables $\bar{n}(t_1 + \tau), \dots, \bar{n}(t_m + \tau)$ son indistinguibles de las variables sin traslación $\bar{n}(t_1), \dots, \bar{n}(t_m)$. Esto implica que los promedios en el tiempo son constantes y las densidades de probabilidad a un tiempo W_1 son independientes del tiempo. Un ensamble de sistemas en equilibrio termodinámico es estacionario, solo por nombrar un ejemplo. En consecuencia, las probabilidades a dos tiempos dependen solamente de los intervalos en el tiempo, es decir

$$W_2(\bar{n}_1, t_1; \bar{n}_2, t_2) = W_2(\bar{n}_1, 0; \bar{n}_2, t_2 - t_1), \quad (4.33)$$

y

$$P_2(\bar{n}_1, t_1 | \bar{n}_2, t_2) = P_2(\bar{n}_1, 0 | \bar{n}_2, t_2 - t_1). \quad (4.34)$$

Debido a ésto, para un ensamble estacionario frecuentemente se omite escribir el tiempo inicial y queda como $P_2(\bar{n}^0 | \bar{n}, t)$.

Una de las formas más simples que una densidad de probabilidad puede tomar es la forma Gaussiana. La representación multivariable de la bien conocida campana de Gauss es

$$G(\bar{n}) = [2\pi \det \underline{\sigma}]^{1/2} \exp \left[-(\bar{n} - \bar{\mu})^T \underline{\sigma}^{-1} (\bar{n} - \bar{\mu}) \right], \quad (4.35)$$

donde $\det \underline{\sigma}$ es el determinante de la matriz no singular, simétrica y positiva definida $\underline{\sigma}$ y $\underline{\sigma}^{-1}$ es su inversa. La densidad Gaussiana $G(\bar{n})$ está escrita en su forma normalizada

$$\int G(\bar{n}) d\bar{n} = 1. \quad (4.36)$$

Los dos valores que caracterizan a la densidad Gaussiana son su promedio y covarianza, los cuales, respectivamente, están dados por

$$\int \bar{n} G(\bar{n}) d\bar{n} = \bar{\mu} \quad (4.37)$$

y

$$\int (\bar{n} - \bar{\mu})(\bar{n} - \bar{\mu})^T G(\bar{n}) d\bar{n} = \underline{\sigma}. \quad (4.38)$$

Para una sola variable n , con $\mu = 0$ y covarianza σ , estas integrales siguen de las siguientes identidades

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2}{2\sigma}\right) dn = (2\pi\sigma)^{1/2}, \quad (4.39)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} n \exp\left(-\frac{n^2}{2\sigma}\right) dn = 0 \quad (4.40)$$

y

$$\int_{-\infty}^{\infty} n^2 \exp\left(-\frac{n^2}{2\sigma}\right) dn = (2\pi\sigma^3)^{1/2} \quad (4.41)$$

Para el caso multivariable se realiza el cambio de variables apropiado que diagoliza $\underline{\sigma}$, así $\det \underline{\sigma}$ es el producto de sus valores propios $\underline{\sigma}$, de este modo las integrales (4.36), (4.37) y (4.38) se pueden escribir como el producto de integrales Gaussianas de una sola variable, así estas identidades se mantienen para el problema de \bar{n} .

Un proceso estocástico se dice que es Gaussiano si todas las densidades de probabilidad conjuntas y condicionales tienen forma Gaussiana. Para el proceso Gaussiano estacionario, la densidad de probabilidad conjunta de orden más bajo será independiente del tiempo. En consecuencia, el promedio y la covarianza que caracterizan a la densidad Gaussiana serán constantes. Este tipo de densidad de probabilidad es bien conocida en la mecánica estadística del equilibrio, donde su forma fue por primera vez derivada en el límite termodinámico por Einstein. Las densidades condicionales son usualmente Gaussianas para los procesos físicos. Para ensambles condicionales, los valores promedio y covarianza de $\bar{n}(t)$ serán dependientes del tiempo. En las siguientes secciones, se observará que las ecuaciones diferenciales resueltas por estas cantidades dependientes del tiempo se relacionan con ecuaciones de transporte macroscópico.

Se debe mencionar que bajo ciertas condiciones, por el teorema del límite central, un proceso compuesto por k ensayos de Bernoulli es un Gaussiano. El ejemplo más claro es un proceso de k volados de una moneda justa. Se tiene que para cada volado, se tiene una variable aleatoria X_m que toma los valores 0 si cae cruz o 1 si cae cara. Las variables aleatorias no dependen entre si unos de otros y tampoco dependen del instante del tiempo en el que se realizaron. La distribución de probabilidad de las X_m no es Gaussiana, sin embargo, si se realizan k volados y se toma como variable aleatoria S_k como la suma de las k variables X_m , entonces la distribución de probabilidad de S_k si es Gaussiana.

El teorema del límite central se enuncia de la siguiente manera: sea X_1, X_2, \dots, X_k un conjunto de variables aleatorias, independientes e idénticamente distribuidas con media μ y varianza σ^2 . Si $S_k = X_1 + \dots + X_k$, entonces la distribución de probabilidad es Gaussiana.

4.3 El proceso de Wiener

En 1827 el botánico Robert Brown notó un fenómeno peculiar. Examinó unos granos de polen de una gota de agua con su microscopio y observó que estas partículas no quedaban fijas en su posición, al contrario, se movían en una forma muy irregular y aleatoria. Él pensó que este movimiento tenía algo que ver con la "fuerza viva" del polen, sin embargo la idea fue descartada al notar que partículas inorgánicas del mismo tamaño se movían de la misma forma. A este fenómeno se le dio el nombre de movimiento Browniano. Una forma de estudiar este movimiento es a partir de la descripción del proceso de Wiener.

El proceso de Wiener es aquel que se caracteriza por tres propiedades:

1. Para los instantes de tiempo $t_0 < t_1 < \dots < t_m < \dots < t_k$, se tiene que los desplazamientos de la partícula $x(t_1) - x(t_0), x(t_2) - x(t_1), \dots, x(t_m) - x(t_{m-1}), \dots, x(t_k) - x(t_{k-1})$ son variables aleatorias independientes.
2. Los desplazamientos $x(t + \tau) - x(t)$ no dependen del tiempo.

3. $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \text{Prob}(|x(t+\tau) - x(t)| < \Delta)/\tau = 0$ para todo $\Delta > 0$, es decir, es un proceso continuo.

No es difícil ver por la primera propiedad que el proceso de Wiener es un proceso de Markov. Decir que todos los desplazamientos $x(t_m) - x(t_{m-1})$ son independientes entre sí es equivalente a decir que para todo entero $m > 0$, $x(t_m)$ no depende de sus valores iniciales, solo de $x(t_{m-1})$, por lo cual es un proceso que no tiene memoria más que de su pasado inmediato, en otras palabras, es un proceso de Markov.

La segunda y tercera propiedad dejan claro que un proceso de Wiener es Gaussiano por el teorema del límite central. Se sabe que los desplazamientos son variables aleatorias independientes, solo falta mostrar que son idénticamente distribuidas. Dado que k es grande, entonces se tiene que τ es algún múltiplo entero de $\frac{t_k - t_{m-1}}{k - m + 1}$ y por lo tanto $x(t + \tau) - x(t) = \sum_{i=m}^k z_i$ con $z_i = x(t_i) - x(t_{i-1})$, que son los desplazamientos originales. Como $x(t + \tau) - x(t)$ es independiente del tiempo y lo anterior vale para todo $m > 0$, la propiedad se generaliza para los desplazamientos originales y por lo tanto, son idénticamente distribuidos. Esto solo sugiere que el proceso puede ser que sea Gaussiano, sin embargo, la tercera propiedad asegura que el proceso es continuo, por lo tanto la densidad de distribución es Gaussiana.

Gracias a que el proceso de Wiener es Gaussiano, entonces queda caracterizado completamente por su media y su varianza. Estos dos momentos se determinan fácilmente de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} a(t + \tau) &= \langle x(t + \tau) - x(0) \rangle = \langle x(t + \tau) - x(\tau) + x(\tau) - x(0) \rangle \\ &= \langle x(t + \tau) - x(\tau) \rangle + \langle x(\tau) - x(0) \rangle = \langle x(t) - x(0) \rangle + \langle x(\tau) - x(0) \rangle \\ &= a(t) + a(\tau). \end{aligned}$$

Aquí, $a(t)$ es la media al tiempo t . En el segundo renglón, primero se emplea la propiedad de independencia entre los desplazamientos para separar la media como la suma de las medias y luego, se emplea la propiedad de independencia en el tiempo. Finalmente, por la propiedad de continuidad, se tiene que $a(t)$ es lineal en t . Como se puede observar directamente, $a(0) = 0$ y por ser lineal se tiene que

$$\langle x(t + \tau) - x(\tau) \rangle = \mu t, \quad (4.42)$$

aquí μ es una constante, llamada de arrastre. Para la varianza se procede de modo similar

$$\begin{aligned} b(t + \tau) &= \langle (x(t + \tau) - x(0))^2 \rangle = \langle (x(t + \tau) - x(\tau) + x(\tau) - x(0))^2 \rangle \\ &= \langle (x(t + \tau) - x(\tau))^2 \rangle + 2\langle (x(t + \tau) - x(\tau))(x(\tau) - x(0)) \rangle + \langle (x(\tau) - x(0))^2 \rangle \\ &= \langle (x(t) - x(0))^2 \rangle + \langle (x(\tau) - x(0))^2 \rangle \\ &= b(t) + b(\tau), \end{aligned}$$

aunque el procedimiento arroja un resultado para la varianza similar al de la media, se debe mencionar que del segundo al tercer renglón el término $2\langle (x(t + \tau) - x(\tau))(x(\tau) - x(0)) \rangle$ se anula debido a que éste es la correlación entre dos variables que son independientes por la primera propiedad. Como la varianza es lineal en t por los mismos argumentos que la media, se tiene que

$$\langle (x(t + \tau) - x(\tau))^2 \rangle = \sigma t, \quad (4.43)$$

aquí σ es otra constante. Ambos resultados indican que el proceso de Wiener no es estacionario ya que su promedio y varianza no son constantes y de hecho, dependen linealmente del tiempo.

La propiedad de continuidad y no estacionaridad del proceso de Wiener conducen a un resultado interesante y perverso. Recordando el movimiento Browniano, $x(t)$ nos indica la posición de la partícula Browniana al tiempo t . Los desplazamientos que efectúe la partícula Browniana, $x(t_m) - x(t_{m-1})$ son aleatorios, independientes, idénticamente distribuidos y tienen una distribución de probabilidad Gaussiana. Estos desplazamientos componen una trayectoria continua, sin embargo, dado que el promedio y la varianza de la distribución Gaussiana que caracteriza al movimiento no son constantes, la velocidad no está definida y por lo tanto, $x(t)$ no es derivable en todo el espacio. Esta dificultad matemática es posible superarse dándole la vuelta al problema, lo cual se desarrolla en la siguiente sección.

4.4 La ecuación de Langevin y las integrales estocásticas

La velocidad de la partícula Browniana, al no estar definida, supone un problema que conduce a resultados anómalos, sin embargo, una forma simple para remediar esta situación es usar una versión menos contraída del ensamble

que incluya la dinámica entre la velocidad y la posición. Esta manera fue ideada por Langevin en 1907, poco después de que Einstein publicara sus resultados sobre el movimiento Browniano en 1905.

Langevin toma las ecuaciones mecánicas de Newton para una partícula Browniana de masa m . De acuerdo a la mecánica Newtoniana, son

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{p}}{m}, \quad (4.44)$$

y

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}, \quad (4.45)$$

donde \vec{F} es la fuerza actuando sobre la partícula y $\vec{p} = m\vec{v}$ es el momento. Dado que la partícula está contenida dentro de un fluido, Langevin argumentó que la fuerza consiste de tres partes. Primero, las fuerzas viscosas en el fluido que tienden a amortiguar el movimiento de la partícula. Las fuerzas viscosas están dadas por un modelo hidrodinámico de la forma

$$\vec{F}_v = -\zeta\vec{v}, \quad (4.46)$$

con ζ la constante de fricción y con el signo menos indicando amortiguamiento. Segundo, la fuerza aleatoria debida al choque de las partículas del fluido sobre la partícula Browniana, \vec{f} , la cual es una variable aleatoria. Finalmente, las fuerzas externas \vec{F}_{ext} . De este modo, sin tomar en cuenta las fuerzas externas, Langevin reescribió las ecuaciones del movimiento para la partícula Browniana

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{p}}{m}, \quad (4.47)$$

y

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\zeta}{m}\vec{p} + \vec{f}. \quad (4.48)$$

Se debe notar el acoplamiento de \vec{r} y \vec{p} , además de que la variable aleatoria \vec{f} solo aparece en la segunda ecuación, la cual se le conoce como la ecuación de Langevin. Por otra parte, dado que se espera que el ensamble de partículas exhiban un amortiguamiento en su momento a un valor terminal, es natural asumir que

$$\langle \vec{f} \rangle = 0. \quad (4.49)$$

Esto solo especifica parcialmente las propiedades del término aleatorio y hasta no especificarlo a detalle, los procesos estocásticos $\vec{r}(t)$ y $\vec{p}(t)$ no están definidos. Para completar la especificación de la fuerza aleatoria, se definen los incrementos en el momento de la partícula como

$$d\vec{w} = \vec{w}(t+dt) - \vec{w}(t) \equiv \vec{f} dt. \quad (4.50)$$

Dado que la fuerza aleatoria es causada por impactos moleculares, tiene sentido que cambie rápida y aleatoriamente. De este modo, los incrementos en el momento deben de ser variables continuas, aleatorias y no correlacionadas. Además, estos impulsos se generan en el fluido. Si el fluido está en equilibrio, entonces las propiedades estocásticas son independientes del tiempo. Estas propiedades son justamente las que caracterizan un proceso de Wiener, y por lo tanto es natural tomar a $\vec{W}(t)$ como un proceso de Wiener. Desafortunadamente, la ecuación (4.50) muestra que \vec{f} es la derivada con respecto del tiempo de $\vec{w}(t)$, sin embargo, su derivada no está definida.

Para darle la vuelta al problema, la ecuación de Langevin debe escribirse de una manera equivalente pero que esté bien definida. La manera de hacerlo es escribirla en términos de diferenciales

$$d\vec{p} = -\frac{\zeta}{m}\vec{p} dt + d\vec{w}, \quad (4.51)$$

donde se hace uso de la definición de incrementos en el momento. De esta manera la ecuación de Langevin quedará escrita en términos bien definidos. Para encontrar la solución se debe integrar la ecuación. Sin embargo, hay otro problema.

Dado que $\vec{w}(t)$ no es diferenciable, no es una variación acotada, de modo que la integral de Stieljes, $\int d\vec{w}$, no tiene ningún sentido. Sin embargo, hay una manera de volver a darle la vuelta al problema. Regresando a la forma original

de la ecuación de Langevin sin fuerzas externas, se reemplaza t con τ y se multiplica por el factor de integración $\exp(\frac{\zeta}{m}\tau)$

$$\exp(\frac{\zeta}{m}\tau) \frac{d\vec{p}}{d\tau} = -\frac{\zeta}{m} \exp(\frac{\zeta}{m}\tau) \vec{p} + \exp(\frac{\zeta}{m}\tau) \vec{f}(\tau), \quad (4.52)$$

así, al escribir nuevamente la ecuación en términos de diferenciales, ya se puede realizar la integración de 0 a t

$$\exp(\alpha\tau) \vec{p}(\tau) \Big|_0^t = \int_0^t \exp(\alpha\tau) \vec{f}(\tau) d\tau, \quad (4.53)$$

aquí $\alpha = \frac{\zeta}{m}$. Siguiendo el proceso de integración, se tiene que

$$\vec{p}(t) = \exp(-\alpha t) \vec{p}(0) + \int_0^t \exp[-\alpha(t-\tau)] \vec{f}(\tau) d\tau, \quad (4.54)$$

es la solución a la ecuación de Langevin ya que $\vec{p}(t)$ solo depende de su valor inicial y de la fuerza aleatoria, sin embargo, aún sigue sin estar definida la integral de Stieljes de $d\vec{w}$. Para resolver el problema, se realiza la integración por partes

$$\int_0^t \exp[-\alpha(t-\tau)] d\vec{w} = \vec{w}(t) - \alpha \int_0^t \exp[-\alpha(t-\tau)] \vec{w}(\tau) d\tau, \quad (4.55)$$

donde se toma $\vec{w}(0) \equiv 0$. De este modo, el integrando queda en términos del incremento en el momento, el cual está bien definido y por lo tanto, la integral queda bien definida en el dominio. El momento de la partícula Browniana está resuelto en el esquema de Langevin como

$$\vec{p}(t) = \exp(-\alpha t) \vec{p}(0) + \vec{w}(t) - \alpha \int_0^t \exp[-\alpha(t-\tau)] \vec{w}(\tau) d\tau. \quad (4.56)$$

Dado que $\vec{w}(t)$ es un proceso de Wiener, es Gaussiano, por lo tanto $\vec{p}(t) - \vec{p}(0)$ también lo es ya que la integral de una Gaussiana también resulta ser una Gaussiana. Además, $\vec{p}(t)$ solo depende de su estado inicial $\vec{p}(0)$ y no de estados anteriores, por lo tanto, también es un proceso de Markov.

Esto es un ejemplo de una integral estocástica, una integral de una variable aleatoria que produce una nueva variable aleatoria. El “truco” es escribir de forma válida (definida) la integral de Stieljes para encontrar la solución a la ecuación de tipo Langevin. Para propósitos generales, el proceso de Wiener es suficientemente rico de tal forma que las integrales estocásticas definidas a partir de él tendrán aplicaciones físicas muy interesantes, por lo tanto, es importante tomar esto en cuenta de modo más general.

Se considera el proceso vectorial (general) estocástico con incrementos definidos por

$$d\vec{n} = \vec{h}(\vec{n}, t) dt + \underline{g}(\vec{n}, t) d\vec{w} \quad (4.57)$$

donde \vec{w} es un proceso de Wiener con $\sigma_i = 1$ y $\vec{w}(0) = 0$, \vec{h} una función vectorial y \underline{g} una matriz. En el caso de que se encuentre una definición razonable de la integral estocástica, se puede reescribir como una ecuación integral

$$\vec{n}(t) = \vec{n}(t_0) + \int_{t_0}^t \vec{h}(\vec{n}, t) dt + \int_{t_0}^t \underline{g}(\vec{n}, t) d\vec{w}. \quad (4.58)$$

Por supuesto, el “truco” es encontrar una definición aceptable de la integral de Stieljes sobre una función de variación no acotada, justo como en la ecuación de Langevin. Resulta que hay dos posibles interpretaciones comunes para las integrales estocásticas que producen resultados muy diferentes para el proceso estocástico $\vec{n}(t)$, estas son las interpretaciones de Itô y Stratonovich.

La elección popular es la interpretación de Itô, debido a que la integral estocástica tiene la propiedad matemática de martingala. Esta propiedad es técnica pero útil ya que relaciona los promedios condicionales con el pasado del proceso estocástico. Además, permite demostrar que las ecuaciones (4.57) y (4.58) son procesos de Markov. Más aún, bajo las condiciones apropiadas de diferenciabilidad de \vec{h} y \underline{g} , se puede demostrar que el proceso \vec{n} tiene una densidad de probabilidad que resuelve la llamada ecuación de Fokker-Planck

$$\frac{\partial P_2(\vec{n}_1, t_1 | \vec{n}, t)}{\partial t} = -\frac{\partial h_i(\vec{n}, t) P_2(\vec{n}_1, t_1 | \vec{n}, t)}{\partial n_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g_{ik}(\vec{n}, t) g_{kj}(\vec{n}, t) P_2(\vec{n}_1, t_1 | \vec{n}, t)}{\partial n_i \partial n_j}, \quad (4.59)$$

donde los índices repetidos indican suma. La ecuación de Fokker-Planck se resuelve empleando la condición inicial $P_2(\bar{n}_1, |\bar{n}, 0) = \delta(\bar{n} - \bar{n}_1)$ para la densidad condicional. Aceptando la validez de la ecuación de Fokker-Planck, no es necesario continuar detalladamente con el desarrollo de la integral estocástica de Itô. En su lugar, es suficiente resolver la ecuación para la cual se describe un proceso de Markov en particular. Sin embargo, es importante tener en cuenta la estructura de la ecuación de Fokker-Planck.

Factorizando el operador de divergencia en la ecuación de Fokker-Planck, adopta la forma de una ecuación tipo continuidad donde el flujo \bar{j} , ahora flujo de probabilidad, tiene la forma

$$j_i = h_i(\bar{n}, t)P_2(\bar{n}_1, t_1|\bar{n}, t) + \frac{1}{2} \frac{\partial g_{ik}(\bar{n}, t)g_{kj}(\bar{n}, t)P_2(\bar{n}_1, t_1|\bar{n}, t)}{\partial n_j}. \quad (4.60)$$

Identificando términos, \bar{h} es el vector de arrastre, el cual se puede identificar en el problema del movimiento Browniano como el parámetro α debido a la fricción entre partículas y por otro lado, el producto $g_{ik}(\bar{n}, t)g_{kj}(\bar{n}, t)$ se identifica con la intensidad del ruido blanco, el cual se trata en la siguiente sección.

4.5 Ruido blanco

De regreso a la ecuación de Langevin para el movimiento Browniano sin fuerzas externas. La fuerza aleatoria debe estar bien definida para que en un límite de $\bar{f}dt$ represente incrementos en el proceso de Wiener. Dado que $d\bar{w}$ es Gaussiano, se necesita que \bar{f} sea también Gaussiano con media 0. Para representar la independencia de los incrementos, se escoge una función de correlación a dos tiempos de la forma

$$\langle \bar{f}_i(t)\bar{f}_j(t') \rangle = \frac{1}{2\tau_c} \gamma_{ij} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_c}\right). \quad (4.61)$$

Esto quiere decir que \bar{f}_i y \bar{f}_j no son correlacionados para intervalos en el tiempo mayores a τ_c , el tiempo de correlación. Se debe de considerar que para el proceso de Wiener τ_c debe ser pequeño. Tomando la definición de incrementos, $dw_i = w_i(t+dt) - w_i(t) = \bar{f}_i dt$ y la aproximación $dt' \approx \tau_c$, se tiene la correlación entre incrementos a dos tiempos

$$\langle dw_i(t)dw_j(t') \rangle \approx \frac{1}{2} \gamma_{ij} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_c}\right) dt. \quad (4.62)$$

El lado derecho de la ecuación se anula para $|t' - t| \gg \tau_c$ y toma el valor de $\frac{\gamma_{ij}}{2}$ para $|t' - t| \ll \tau_c$. En el límite en que el tiempo de correlación tiende a 0, la ecuación (4.62) se acerca a la fórmula correcta para un proceso de Wiener. En este límite se tiene

$$\langle \bar{f}_i(t)\bar{f}_j(t') \rangle = \gamma_{ij} \delta(t' - t), \quad (4.63)$$

donde δ es la función delta de Dirac. El proceso estocástico resultante se le conoce como ruido blanco. El ruido blanco no es un proceso estocástico ordinario, es un proceso generalizado dado que su función de correlación es una distribución o una función generalizada. El pico de altura infinita a tiempos iguales corresponde a la falta de diferenciabilidad del proceso de Wiener. Expandiendo la definición de procesos estocásticos para incluir funciones generalizadas, la ecuación de Langevin toma un significado operacional bien definido.

El ruido blanco, considerado como función del tiempo es un proceso Gaussiano, justo como el proceso de Wiener. Esto significa que todos sus momentos están definidos en términos de la matriz de covarianza, esto es, la correlación a dos tiempos dada por la ecuación (4.63). Para una serie de puntos en el tiempo t_1, \dots, t_n, \dots y las variables aleatorias $\bar{f}_k(t_1), \dots, \bar{f}_k(t_n), \dots$ cuyo promedio es nulo se tiene que la covarianza de cualquier pareja depende solo de la diferencia $t_k - t_j$, por lo cual el ruido blanco es un proceso estacionario y Gaussiano.

La razón del por qué al ruido blanco se le dice “blanco” tiene que ver con el espectro de frecuencias que constituye su transformada de Fourier. Para cada proceso estocástico definido en el intervalo infinito $-\infty < t < \infty$, corresponde una transformada de Fourier, que es una función aleatoria de la frecuencia

$$\hat{n}(\omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{n}(t) \exp(i\omega t) dt. \quad (4.64)$$

Aunque la transformada inversa es solo válida para funciones bien comportadas, se escribe en el sentido formal como

$$\bar{n}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{n}(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega. \quad (4.65)$$

Incluso para funciones generalizadas, estas fórmulas pueden tener sentido por que involucran la integral de una función generalizada. Para el ruido blanco

$$\hat{f}_k(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}_k(t) \exp(i\omega t) dt. \quad (4.66)$$

Dado que \tilde{f}_k es un proceso Gaussiano, su transformada también es una Gaussiana. Al promediar $\hat{f}_k(\omega)$, se intercambia la operación de integración con la de promedio, de modo similar a $\tilde{f}_k(t)$, el promedio de $\hat{f}_k(\omega)$ es cero. La covarianza es también fácil de calcular

$$\begin{aligned} \langle \hat{f}_j(\omega) \hat{f}_k(\omega') \rangle &= \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dt' \exp[i(\omega t + \omega' t')] \langle \tilde{f}_j(t) \tilde{f}_k(t') \rangle \\ &= \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dt' \exp[i(\omega t + \omega' t')] \gamma_{jk} \delta(t' - t) \\ &= \frac{\gamma_{jk}}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[i(\omega + \omega') t] \\ &= \frac{\gamma_{jk}}{2\pi} \delta(\omega + \omega'), \end{aligned} \quad (4.67)$$

donde en la última línea se emplea la representación de la delta de Dirac

$$\delta(\omega + \omega') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \exp[i(\omega + \omega') t].$$

Dado que \hat{f}_k es una función Gaussiana, está descrita por su promedio y covarianza. Para cualquier proceso estocástico estacionario el espectro de potencias se define como la función $S_{jk}(\omega)$ en la expresión

$$\langle n_j(t) n_k(t') \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S_{jk}(\omega) d\omega. \quad (4.68)$$

Esta expresión nos da la medida de la contribución de las frecuencias para el valor cuadrático medio de n_k . En el caso del ruido blanco, empleando la ecuación (4.67) y la transformada inversa se obtiene

$$\langle f_j(t) f_k(t') \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \gamma_{jk}(\omega) d\omega, \quad (4.69)$$

al comparar se observa que $\gamma_{jk} = S_{jk}$. Así, el espectro de potencias es constante para todas las frecuencias. Por analogía, tomando el hecho de que la luz blanca consiste en una mezcla de luz de todas las frecuencias de la luz visible, un espectro de potencias que es constante para todas las potencias se le llama blanco.

4.6 Solución a la ecuación de Langevin

Al haber caracterizado como ruido blanco a la fuerza aleatoria en la ecuación de Langevin, se puede volver a la pregunta de como un ensamble de partículas Brownianas evoluciona en el tiempo en el marco de Langevin. En ausencia de fuerzas externas, el momento satisface

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\zeta}{m} \vec{p} + \vec{f}(t). \quad (4.70)$$

Para cualquier miembro del ensamble, esta ecuación puede ser formalmente integrada empleando el factor de integración $\exp[\frac{\zeta}{m} t]$ como se mostró dos secciones atrás. Integrando entre t' y t se obtiene

$$\vec{p}(t) = \exp[-(t-t') \frac{\zeta}{m}] \vec{p}(t') + \int_{t'}^t \exp[-(t-\tau) \frac{\zeta}{m}] \vec{f}(\tau) d\tau. \quad (4.71)$$

El valor del momento al tiempo t depende solamente del valor de $\vec{p}(t')$ y de los valores de $\vec{f}(\tau)$ para $t' \leq \tau \leq t$. Es claro que se requiere especificar el proceso estocástico $\vec{p}(t')$ a un tiempo anterior y también conocer la relación estocástica entre $\vec{p}(t')$ y $\vec{f}(\tau)$.

La naturaleza del problema nos ayuda. El ensamble de partículas Brownianas está inmerso en un fluido en equilibrio térmico. Si se espera lo suficiente el ensamble evoluciona hasta alcanzar una distribución estacionaria correspondiente al equilibrio. Si se considera solamente al ensamble estacionario, entonces $\vec{p}(t')$ debe estar distribuido en equilibrio por una distribución de Maxwell. Esto es

$$W_1(\vec{p}) = (2\pi mk_B T)^{-3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2\pi mk_B T}\right). \quad (4.72)$$

Dado que la fuerza aleatoria es provocada por las moléculas del fluido y varía rápidamente, es natural asumir que para $\tau > t'$ esa fuerza es independiente de $\vec{p}(t')$. Explícitamente esto es

$$\langle p_j(t') \tilde{f}_k(\tau) \rangle \equiv 0, \quad (4.73)$$

para $t' < \tau$. Esto permite calcular la correlación a dos tiempos usando la ecuación (4.71)

$$\langle p_j(t') p_k(t) \rangle = \exp[-(t-t') \frac{\zeta}{m}] \langle p_j(t') p_k(t') \rangle, \quad (4.74)$$

donde los términos de la fuerza aleatoria han desaparecido debido a que no está correlacionada con el momento. Más aún, de la covarianza de la distribución de Maxwell se obtiene la correlación a tiempos iguales, así

$$\langle p_j(t') p_k(t) \rangle = \exp[-(t-t') \frac{\zeta}{m}] m k_B T \delta_{jk}. \quad (4.75)$$

Las hipótesis planteadas acerca de que el momento tiene correlación con la fuerza aleatoria permite probar que $\vec{p}(t)$ es también un proceso de Markov. Para mostrarlo se necesita demostrar que si $\vec{p}(t')$ tiene algún valor conocido, entonces $\vec{p}(t)$ es independiente de los valores $\vec{p}(s)$ para $s < t'$. Esto es bastante obvio dada (4.71) debido a que solo involucra $\vec{p}(t')$ y $\tilde{f}(\tau)$ para $\tau > t' > s$. Dado que $\vec{p}(t')$ es conocida de forma precisa, entonces la correlación es

$$\langle p_j(s) p_k(t) \rangle = \exp[-(t-t') \frac{\zeta}{m}] \langle p_j(s) p_k(t') \rangle = 0 \quad (4.76)$$

dado que el promedio del momento es nulo. De este modo, $\vec{p}(t)$ es un proceso estacionario, Gaussiano y Markoviano.

Dado que $\vec{p}(t)$ es un proceso Gaussiano y Markoviano, basta con especificar su promedio y covarianza en un ensamble condicional para terminar su caracterización. Como el ensamble es estacionario, se puede fijar el tiempo $t_1 = 0$. Asumiendo que $p_j(0)$ es conocido con valor p_j^0 , el promedio condicional es

$$\langle p_j(t) \rangle^0 = \exp(-t \frac{\zeta}{m}) p_j^0. \quad (4.77)$$

Este promedio condicional se relaja exponencialmente con un tiempo de relación $\tau_R = m/\zeta$. Similarmente, se deduce la covarianza condicional de la fluctuación $\delta p_j(t) = p_j(t) - \langle p_j(t) \rangle^0$ haciendo

$$\begin{aligned} \langle \delta p_j(t) \delta p_k(t) \rangle^0 &= \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' \exp[-(t-\tau) \frac{\zeta}{m}] \exp[-(t-\tau') \frac{\zeta}{m}] \langle f_j(\tau) f_k(\tau') \rangle \\ &= \gamma_{jk} \exp[-2t \frac{\zeta}{m}] \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' \exp[(\tau+\tau') \frac{\zeta}{m}] \delta(\tau+\tau') \\ &= \gamma_{jk} \exp[-2t \frac{\zeta}{m}] \int_0^t d\tau \exp[2\tau \frac{\zeta}{m}] \\ &= \frac{\gamma_{jk} m}{2\zeta} (1 - \exp[-2t \frac{\zeta}{m}]) \\ &= \sigma_{jk} (1 - \exp[-2t \frac{\zeta}{m}]). \end{aligned} \quad (4.78)$$

Enseguida, usando (4.77) y (4.78) en conjunto con (4.35), se escribe la densidad de probabilidad condicional para el momento

$$\begin{aligned} P_2(p_j^0 | p_j, t) &= \left[(2\pi)^3 \det(\sigma_{jk} (1 - \exp[-2t \frac{\zeta}{m}])) \right]^{-1/2} \\ &\exp \left[-(p_j - \exp(-t \frac{\zeta}{m}) p_j^0) (\sigma_{jk} (1 - \exp[-2t \frac{\zeta}{m}]))^{-1} (p_k - \exp(-t \frac{\zeta}{m}) p_k^0) / 2 \right]. \end{aligned} \quad (4.79)$$

Junto con la ecuación (4.72), se define el proceso estocástico para el momento.

Hasta este punto, no se ha escrito explícitamente el espectro de potencias γ_{jk} empleado para describir la magnitud del ruido blanco en el movimiento Browniano. Aunque parezca que la matriz es arbitraria con la única condición de ser positiva definida, su valor está implícito en los resultados que se han obtenido. Para ver esto, es necesario emplear un resultado general de los procesos estacionarios para los cuales la densidad de probabilidad condicional se vuelve independiente de su condición inicial asintóticamente en el tiempo. Para el proceso se sigue que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_2(n_j^0 | n_j, t) = W_1(n_j), \quad (4.80)$$

y su demostración es sencilla. Se tiene

$$W_1(n_j) = \int W_1(n_j^0) P_2(n_j^0 | n_j, t) dn_j^0, \quad (4.81)$$

lo que es válido para todo t , en particular $t \rightarrow \infty$

$$W_1(n_j) = \int W_1(n_j^0) \lim_{t \rightarrow \infty} P_2(n_j^0 | n_j, t) dn_j^0 = \lim_{t \rightarrow \infty} P_2(n_j^0 | n_j, t) \int W_1(n_j^0) dn_j^0, \quad (4.82)$$

pero por ser estacionario, la probabilidad de transición deja de depender de su condición inicial por lo cual sale de la integral y se obtiene inmediatamente la ecuación (4.80).

Para hacer uso de este resultado, se toma la ecuación (4.79) y $t \rightarrow \infty$ de tal modo que la probabilidad de transición se vuelve independiente de su condición inicial y toma su forma de distribución de Maxwell

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_2(p_j^0 | p_j, t) = (2\pi m k_B T)^{-3/2} \exp\left[-\frac{p_j p_j}{2\pi m k_B T}\right]. \quad (4.83)$$

Por simple inspección, se obtiene

$$\sigma_{jk} = m k_B T \delta_{jk} = \langle p_j(t) p_k(t) \rangle. \quad (4.84)$$

Más aún, σ_{jk} está expresado en términos de γ_{jk} , así

$$\gamma_{jk} = 2k_B T \delta_{jk}. \quad (4.85)$$

Esta expresión relaciona la magnitud de la fuerza aleatoria γ_{jk} con el coeficiente de fricción disipativo y es un ejemplo del teorema de fluctuación-disipación para un ensamble en equilibrio. Debido a esta condición de consistencia, el valor de γ_{jk} es determinado en la teoría de Langevin por los parámetros disipativos. El estudio general del teorema de fluctuación-disipación en el esquema de Langevin se fundamenta en el proceso de Ornstein-Uhlenbeck, del cual habla la siguiente sección.

4.7 El proceso de Ornstein-Uhlenbeck

El tratamiento original de Langevin del movimiento Browniano no fue tan detallado como se mostró en las secciones anteriores. No fue sino hasta años después que Ornstein y Uhlenbeck elaboraron la teoría en el esquema de Langevin de manera similar a como se presentó en la sección anterior. Existe una excelente generalización de Ornstein-Uhlenbeck para el tratamiento de la ecuación de Langevin que lleva a una clase de procesos estocásticos estacionarios, Gaussianos y Markovianos. En la literatura son los llamados procesos de Ornstein-Uhlenbeck. Un proceso de Ornstein-Uhlenbeck se genera a partir de una ecuación diferencial lineal estocástica que incluya un término de ruido blanco. Se considera el estacionario caracterizado por n variables aleatorias $\bar{a}(t)$. En general, es suficiente asumir que el promedio a un solo tiempo de \bar{a} se anula, y en caso de que no sea así, siempre se puede definir las variables $\bar{a} - \langle \bar{a} \rangle$ que si cumplen dicha propiedad. Las variables \bar{a} satisfacen la ecuación de tipo Langevin

$$\frac{d\bar{a}}{dt} = \underline{H}\bar{a} + \tilde{f}, \quad (4.86)$$

donde \underline{H} es una matriz. Para asegurar que el proceso estocástico es acotado, se especifica explícitamente que los valores propios de \underline{H} tienen partes reales negativas. El término \tilde{f} es ruido blanco, así

$$\langle \tilde{f}_j(t) \rangle = 0 \quad (4.87)$$

y

$$\langle \tilde{f}_j(t') \tilde{f}_k(t) \rangle = \gamma_{jk} \delta(t - t'), \quad (4.88)$$

con γ_{jk} positiva semidefinida. Para completar la caracterización del proceso de Ornstein-Uhlenbeck se asume que la densidad de probabilidad a un solo tiempo de $\tilde{a}(t)$ es independiente de $\tilde{f}(t)$ para $t < t'$, entonces

$$\langle \tilde{f}_j(t') a_k(t) \rangle = 0 \quad (4.89)$$

y

$$W_1(a_j) = \left[(2\pi)^n \det \sigma_{jk} \right]^{-1/2} \exp[-a_j \sigma_{jk}^{-1} a_k]. \quad (4.90)$$

La ecuación de Ornstein-Uhlenbeck (4.86), se resuelve del mismo modo que la ecuación de Langevin (4.70). El factor de integración es el operador $\exp[-\underline{H}t]$, donde la exponencial está definida en su serie de potencias convergente. Enseguida, la solución es

$$\tilde{a}(t) = \exp[\underline{H}t] \tilde{a}(0) + \int_0^t \exp[\underline{H}(t-\tau)] \tilde{f}(\tau) d\tau. \quad (4.91)$$

De inmediato, gracias a la propiedad (4.89), se obtiene el promedio condicional

$$\langle a_j(t) \rangle^0 = \exp[H_{jk}t] a_k^0 \quad (4.92)$$

Así se puede calcular la covarianza de la fluctuación $\delta \tilde{a} = \tilde{a} - \langle a_j(t) \rangle^0$

$$\sigma_{jk}(t) = \langle \delta a_j(t) \delta a_k(t) \rangle^0 = \exp[H_{jk}t] \left[\int_0^t \exp[-H_{jk}\tau] \gamma_{jk} \exp[-H_{kj}\tau] d\tau \right] \exp[H_{kj}t] \quad (4.93)$$

Derivando esta expresión respecto al tiempo, se obtiene la ecuación diferencial

$$\frac{d\sigma_{jk}(t)}{dt} = H_{jk} \sigma_{jk} + \sigma_{jk} H_{kj} + \gamma_{jk}, \quad (4.94)$$

Existen otras expresiones útiles para σ_{jk} . Haciendo el cambio de variable $s = t - \tau$, la ecuación (4.93) ahora es

$$\sigma_{jk}(t) = \int_0^t \exp[H_{jk}s] \gamma_{jk} \exp[H_{kj}s] ds. \quad (4.95)$$

Entonces, se define el límite

$$\sigma_{jk} = \lim_{t \rightarrow \infty} \sigma_{jk}(t) = \int_0^\infty \exp[H_{jk}s] \gamma_{jk} \exp[H_{kj}s] ds, \quad (4.96)$$

el cual existe por que los valores propios de \underline{H} tienen partes reales negativas. Restando (4.94) de (4.96) y haciendo el cambio de variable $\tau = s - t$ (el cual no tiene relación con el anterior) se tiene que

$$\sigma_{jk} - \sigma_{jk}(t) = \int_t^\infty \exp[H_{jk}s] \gamma_{jk} \exp[H_{kj}s] ds = \exp[H_{jk}t] \int_0^\infty \exp[H_{jk}\tau] \gamma_{jk} \exp[H_{kj}\tau] d\tau \exp[H_{kj}t],$$

Identificando que la integral es justamente σ_{jk} y acomodando la expresión, se obtiene

$$\sigma_{jk}(t) = \sigma_{jk} - \exp[H_{jk}t] \sigma_{jk} \exp[H_{kj}t]. \quad (4.97)$$

Dado que el proceso $\tilde{a}(t)$ es estacionario y Gaussiano, los resultados (4.92) y (4.93) determinan completamente la densidad de probabilidad de transición condicional, que toma la forma

$$P_2(a_j^0 | a_j, t) = \left[(2\pi)^n \det \sigma_{jk}(t) \right]^{-1/2} \exp \left[-(a_j \exp[H_{jk}t] a_j^0) \sigma_{jk}^{-1} (a_k \exp[H_{kj}t] a_k^0) / 2 \right], \quad (4.98)$$

y como es un proceso de Markov, W_1 se determina fácilmente y basta con conocer ambas densidades de probabilidad para caracterizar el proceso $\tilde{a}(t)$. Es obvio de (4.98) y (4.96) que $P_2(a_j^0 | a_j, t)$ se vuelve independiente de a_j^0

cuando $t \rightarrow \infty$. Entonces se puede hacer uso del resultado (4.80) para la equivalencia asintótica de P_2 y W_1 . Para el proceso de Ornstein-Uhlenbeck caracterizado por (4.90) y (4.97) se implica

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \sigma_{jk}(t) = \sigma_{jk} = \langle a_j(t) a_k(t) \rangle. \quad (4.99)$$

Este límite se puede escribir de una manera más clara empleando (4.94). Como se mencionó, de (4.96) el límite de $\underline{\sigma}(t)$ existe, por lo tanto en el límite la derivada de $\underline{\sigma}(t)$ se anula, por lo cual (4.94) adopta la forma

$$H_{jk} \sigma_{jk} + \sigma_{jk} H_{kj} = \gamma_{jk}. \quad (4.100)$$

Este es el llamado teorema de fluctuación-disipación y generaliza la relación entre la fuerza aleatoria y la constante de fricción del movimiento Browniano. Se debe notar que si \underline{H} y γ son conocidas, entonces el teorema de fluctuación-disipación es la ecuación lineal a resolver para obtener $\underline{\sigma}$. Alternativamente, si \underline{H} y $\underline{\sigma}$ son conocidas, entonces se tiene una ecuación para determinar $\underline{\gamma}$.

Ahora que se ha caracterizado el proceso de Ornstein-Uhlenbeck de manera general para la ecuación de tipo Langevin cuya solución es la ecuación de Doob, se debe plantear el problema de la TIL.

4.8 El proceso de Ornstein-Uhlenbeck para la Termodinámica Irreversible Lineal

Se tienen las ecuaciones de la TIL

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} + \rho_0 \nabla \cdot \tilde{u} = 0, \quad (4.101)$$

$$\frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} + \frac{1}{\rho_0^2 \kappa_T} \nabla \tilde{\rho} + \left(\frac{\frac{2}{3} \eta - \zeta}{\rho_0} \right) \nabla (\nabla \cdot \tilde{u}) - 2 \frac{\eta}{\rho_0} \nabla^2 \tilde{u} + \frac{\beta}{\rho_0 \kappa_T} \nabla \tilde{T} = \frac{1}{\rho_0} \nabla \cdot \underline{\vartheta}, \quad (4.102)$$

y

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} + \frac{\beta T_0}{\rho_0 C_p \kappa_T} \nabla \cdot \tilde{u} - D_T \nabla^2 \tilde{T} = \nabla \cdot \underline{\tilde{\epsilon}}. \quad (4.103)$$

En el capítulo anterior se mostró que los términos de divergencia a la derecha de las ecuaciones vienen de las fluctuaciones en el sistema, de tal modo que son procesos estocásticos. Caracterizándolos como ruido blanco, entonces se puede escribir el vector general

$$\tilde{\underline{f}}(t) = (\tilde{f}_1, \tilde{f}_\xi, \tilde{f}_5), \quad (4.104)$$

con

$$\tilde{f}_1 = 0, \quad \tilde{f}_\xi = \kappa_T^{1/2} \frac{1}{\rho_0} (\nabla \cdot \underline{\vartheta})_{\xi-1}, \quad \tilde{f}_5 = \left(\frac{T_0}{\rho_0^2 C_p \kappa_T} \right)^{1/2} \nabla \cdot \underline{\tilde{\epsilon}}$$

donde $\xi = 2, 3, 4$ y \tilde{f}_ξ corresponde cada uno con la componente $\xi - 1$ del término $1/\rho \nabla \cdot \underline{\vartheta}$. Por ser ruido blanco debe no estar correlacionado con las propiedades termodinámicas y debe cumplir

$$\langle f_j(t') f_k(t) \rangle = \gamma_{jk} \delta(t' - t). \quad (4.105)$$

Por otra parte, se tienen las ecuaciones de la TIL escritas en su forma tipo Langevin

$$\frac{\partial \tilde{a}}{\partial t} + \underline{H} \tilde{a} = \tilde{\underline{f}}(t), \quad (4.106)$$

donde se tienen las variables

$$\tilde{\rho} = \rho_0^{1/2} a_1, \quad u_{\beta-1} = (\rho_0^2 \kappa_T)^{-1/2} a_\beta, \quad \tilde{T} = \left(\frac{T_0}{\rho_0^2 C_p \kappa_T} \right)^{-1/2} a_5, \quad (4.107)$$

y la matriz

$$\underline{H} = \begin{bmatrix} 0 & (\rho_0 \kappa_T)^{-1/2} \nabla \cdot & 0 \\ (\rho_0 \kappa_T)^{-1/2} \nabla & \frac{1}{\rho_0} \left[\left(\frac{2}{3} \eta - \zeta \right) \nabla (\nabla \cdot) - 2 \eta \nabla^2 \right] & \frac{\beta}{\rho_0 \kappa_T} \left(\frac{T_0}{C_p} \right)^{1/2} \nabla \\ 0 & \frac{\beta}{\rho_0 \kappa_T} \left(\frac{T_0}{C_p} \right)^{1/2} \nabla \cdot & -D_T \nabla^2 \end{bmatrix} \quad (4.108)$$

Estableciendo la matriz \underline{H} , solo hace falta escribir la matriz de correlación $\underline{\sigma}$ para emplear el teorema de fluctuación-disipación y obtener la forma explícita de la magnitud del ruido. Para ello se toma la ecuación de la entropía de Boltzmann

$$S = k_B \log W_1(\bar{a}), \quad (4.109)$$

con W_1 la densidad de probabilidad. Cerca del equilibrio, a segundo orden se escribe

$$S = S_0 - \bar{a}^\dagger \underline{E} \bar{a}, \quad (4.110)$$

donde a \underline{E} es la matriz de la entropía. Cerca del equilibrio, ambas expresiones deben ser iguales

$$k_B \log W_1(\bar{a}) = S_0 - \bar{a}^\dagger \underline{E} \bar{a}, \quad (4.111)$$

despejando $W_1(\bar{a})$, se obtiene

$$W_1(\bar{a}) = W_0 \exp\left[-\frac{1}{k_B} \bar{a}^\dagger \underline{E} \bar{a}\right] \quad (4.112)$$

El proceso $\bar{a}(t)$ es un proceso estacionario, Gaussiano y Markoviano, por lo cual la densidad de probabilidad W_1 está definida en términos de su promedio y su covarianza, con esto en cuenta se obtiene

$$\underline{\sigma}^{-1} = \underline{E} \quad (4.113)$$

Por otro lado, la ecuación (4.110) se deriva respecto al tiempo

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \dot{\bar{a}}^\dagger \underline{E} \bar{a} = k_B \bar{a}^\dagger \underline{H}^T \underline{E} \dot{\bar{a}}. \quad (4.114)$$

En el último paso se emplea (4.106) y el hecho de que la fuerza aleatoria no tiene correlación con $\bar{a}(t)$. Esta expresión es una forma alterna para la producción de entropía dada por la ecuación (3.10), la cual puede reescribirse en términos de la matriz \underline{H} como

$$\frac{dS}{dt} = k_B \bar{a}^\dagger \left(\frac{1}{\rho_0 k_B \kappa_T T_0} \underline{H}^S \right) \dot{\bar{a}}, \quad (4.115)$$

donde \underline{H}^S es la parte simétrica de la matriz \underline{H} . Se sigue que

$$\underline{E} = \frac{1}{\rho_0 k_B \kappa_T T_0} \underline{I} \quad (4.116)$$

Sustituyendo la ecuación (4.116) en (4.113) e invirtiendo

$$\underline{\sigma} = \rho_0 k_B \kappa_T T_0 \underline{I}, \quad (4.117)$$

de lo cual se sigue finalmente que, por el teorema de fluctuación-disipación, la magnitud del ruido es

$$\underline{\gamma} = 2\rho_0 k_B \kappa_T T_0 \underline{H}^S. \quad (4.118)$$

De esta manera, queda completamente descrito el proceso Ornstein-Uhlenbeck para las ecuaciones de TIL. Muchos autores continúan el desarrollo para obtener el factor de estructura al estilo Landau, sin embargo, en este trabajo llega al mismo resultado utilizando la vía alterna de las integrales de trayectoria, teoría que se desarrolla en el siguiente capítulo.

| Símbolo | Parámetro |
|------------------------|---|
| \bar{n} | Vector general de variables aleatorias para las secciones 4.1 a la 4.6 |
| \bar{a} | Vector general de variables aleatorias para las secciones 4.7 y 4.8 |
| Resto de las variables | Según sea alguno de los casos, se ajusta la notación en cada sección del capítulo |

Tabla 4.1: Notación para el Capítulo 4.

Integrales de trayectoria para procesos estocásticos

Las integrales de trayectoria han mostrado ser una herramienta muy poderosa en varias áreas de la física: estudios acerca de aproximaciones semiclasicas, barrera de penetración, propagadores adiábticos, cuantización de Hamiltonianos contraídos, la matriz de densidad, el oscilador armónico térmico y métodos numéricos han sido descritos en el esquema de integrales de trayectoria. Los procesos estocásticos no son la excepción. A continuación se muestra el uso de las integrales de trayectoria para este trabajo.

5.1 La integral de trayectoria para el proceso de Wiener

Se considera la forma general de la ecuación de Langevin en una dimensión

$$\dot{a}(t) = f(a, t) + g(a, t)\xi(t) \quad (5.1)$$

Aquí $a(t)$ es el proceso estocástico, $f(a, t)$ y $g(a, t)$ son funciones suaves y conocidas y, $\xi(t)$ es ruido blanco Gaussiano con promedio cero y correlación δ . Por ser un proceso Markoviano, cumple la ecuación de Chapman-Kolmogorov con $t_1 < t_2 < t_3$

$$P(a_1, t_1 | a_3, t_3) = \int_{-\infty}^{\infty} da_2 P(a_1, t_1 | a_2, t_2) P(a_2, t_2 | a_3, t_3) \quad (5.2)$$

Tomando en el intervalo de tiempo $[t_i, t_f]$ una partición de n pasos $t_0 = t_i < \dots < t_j < \dots < t_n = t_f$ con $t_j = t_0 + j/n(t_f - t_0)$, la ecuación de Chapman-Kolmogorov permite escribir el propagador en términos de las integrales de trayectoria. Dada la partición, se itera $n - 3$ veces la ecuación de Chapman-Kolmogorov y se tiene

$$P(a_0, t_0 | a_n, t_n) = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} da_1 da_2 \dots da_{n-1} P(a_0, t_0 | a_1, t_1) P(a_1, t_1 | a_2, t_2) \dots P(a_{n-1}, t_{n-1} | a_n, t_n) \quad (5.3)$$

Esta expresión se puede interpretar como la integración sobre todas las posibles trayectorias que el proceso puede llevar a cabo correspondientes a la secuencia $a_0, a_1, \dots, a_{n-1}, a_n$. Es necesario obtener la forma del propagador a tiempos cortos para encontrar una representación más convencional de las integrales de trayectoria. Para ello, dada la probabilidad al tiempo t , el proceso toma un valor entre p y q , con $q > p$, dado por

$$\int_p^q da P(a_0, t_0 | a, t) \quad (5.4)$$

De este modo, la probabilidad de que el proceso tenga algún valor entre p_n y q_n , iniciando en $a = a_0$ al tiempo $t = t_0$ que tome un valor entre p_1 y q_1 al tiempo t_1 , entre p_2 y q_2 al tiempo t_2 , etc, hasta llegar a a_n al tiempo t_n , está dada por

$$\int_{p_1}^{q_1} \int_{p_2}^{q_2} \dots \int_{p_n}^{q_n} da_1 da_2 \dots da_n P(a_0, t_0 | a_1, t_1) P(a_1, t_1 | a_2, t_2) \dots P(a_{n-1}, t_{n-1} | a_n, t_n). \quad (5.5)$$

Si se aumenta el tamaño de la partición, es decir, el número de pasos en el tiempo donde los intervalos (p_j, q_j) se especifiquen y se tome el límite $q_j - p_j \rightarrow 0$, las trayectorias se definen con mayor precisión. Claramente, las trayectorias deben ser continuas. Esto ocurre en particular para el proceso de Wiener. La probabilidad de transición para el proceso de Wiener es con constante de normalización D

$$P(a_1, t_1 | a_2, t_2) = [2\pi D(t_2 - t_1)]^{-1/2} \exp\left[-\frac{(a_2 - a_1)^2}{2D(t_2 - t_1)}\right]. \quad (5.6)$$

Para $n \rightarrow \infty$, se define la medida en el espacio de la trayectoria llamada medida de Wiener. Sustituyendo (5.6) en (5.5), se obtiene el integrando

$$\exp\left[-\frac{1}{2D\epsilon} \sum_{j=1}^n (a_j - a_{j-1})^2\right] \prod_{j=1}^n \frac{da_j}{(2\pi\epsilon D)^{1/2}}, \quad (5.7)$$

donde $\epsilon = \frac{1}{n}(t_n - t_0)$. Este integrando es la probabilidad de que el proceso siga una trayectoria dada. Haciendo tender $\epsilon \rightarrow 0$ y $n \rightarrow \infty$, el exponencial se reescribe

$$\exp\left[-\frac{1}{2D} \int_{t_0}^t d\tau \left(\frac{da}{d\tau}\right)^2\right] \quad (5.8)$$

Una manera alterna de obtener (5.8) es tomar la ecuación (5.5) y realizar todas las integraciones intermedias, lo cual es equivalente a realizar las sumas sobre todas las trayectorias posibles. Como las probabilidades de transición son Gaussianas, su convolución también es Gaussiana, arrojando como resultado (5.8). Así, se ha expresado la probabilidad de transición como una integral de trayectoria de Wiener

$$P(a_0, t_0 | a, t) = \int \mathcal{D}[a(\tau)] \exp\left[-\frac{1}{2D} \int_{t_0}^t d\tau \left(\frac{da}{d\tau}\right)^2\right], \quad (5.9)$$

con

$$\mathcal{D}[a(\tau)] = \lim_{n \rightarrow \infty} [2\pi D(t_2 - t_1)]^{-n/2} \prod_{j=1}^n da_j.$$

La integral de trayectoria de Wiener es la versión continua de (5.5), y se realiza sobre todos los posibles valores de los puntos intermedios $\{a_j\}$.

5.2 La integral de trayectoria para el proceso general de Markov

Volviendo a la ecuación de Langevin (5.1), tomando $g(a, t) = 1$ y $f(a, t) = f(a)$, se escribe en su forma discreta

$$a_j - a_{j-1} = \left[\alpha f(a_j) + (1 + \alpha) f(a_{j-1}) \right] \epsilon + [W_j - W_{j-1}] \quad (5.10)$$

donde $dW(t) = \xi(t)dt$ es un proceso de Wiener. El parámetro α es arbitrario con valores $0 \leq \alpha \leq 1$. Las elecciones más populares son $\alpha = 0$ y $\alpha = 1/2$, que corresponden a los esquemas de Ito y Stratonovich respectivamente. Aunque no se mostrará explícitamente el valor de α , se dejará expresado para mostrar la dependencia de la Lagrangiana final que se obtiene respecto a este parámetro. La probabilidad para

$$W(t_0) = 0; W_1 < W(t_1) < W_1 + dW_1; \dots; W_n < W(t_n) < W_n + dW_n$$

está dada, de acuerdo a la sección anterior, por

$$P(\{W_j\}) \Delta W_j = \exp\left[-\frac{1}{2D\epsilon} \sum_{j=1}^n (W_j - W_{j-1})^2\right] \prod_{j=1}^n \frac{dW_j}{(2\pi\epsilon D)^{1/2}} \quad (5.11)$$

La función de probabilidad de interés es la correspondiente en el espacio de las variables $\{a_j\}$, por lo cual es necesario transformar la probabilidad dada por la ecuación anterior. Para ello es necesario el determinante Jacobiano de la transformación $\{W_j\} \rightarrow \{a_j\}$. Primero, se reescribe (5.10)

$$W_j = a_j - a_{j-1} - \left[\alpha f(a_j) + (1 + \alpha) f(a_{j-1}) \right] \epsilon + W_{j-1}. \quad (5.12)$$

Se construye la matriz Jacobiana $\underline{J} = \frac{\partial W_j}{\partial a_k}$

$$\underline{J} = \begin{bmatrix} 1 - \epsilon\alpha \frac{df(a_1)}{da_1} & 0 & \dots & 0 \\ \epsilon(\alpha - 1) \frac{df(a_1)}{da_1} - 1 & 1 - \epsilon\alpha \frac{df(a_2)}{da_2} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \epsilon(\alpha - 1) \frac{df(a_{n-1})}{da_{n-1}} - 1 & 1 - \epsilon\alpha \frac{df(a_n)}{da_n} \end{bmatrix}. \quad (5.13)$$

Enseguida, el determinante Jacobiano es

$$\det \underline{J} = \prod_{j=1}^n \left(1 - \epsilon\alpha \frac{df(a_j)}{da_j} \right), \quad (5.14)$$

pero cada factor en la producto es la expansión en series de la función exponencial hasta primer orden, así

$$\det \underline{J} = \exp \left[-\epsilon \alpha \sum_{j=1}^n \frac{df(a_j)}{da_j} \right] \quad (5.15)$$

Recordando la regla de transformación $P(a_j) = P(W_j) \det \underline{J}$, la forma de la probabilidad de transición $P(a_0, t_0 | a, t)$ para un proceso de Wiener y la ecuación (5.10), se obtiene

$$\begin{aligned} P(a_0, t_0 | a, t) &= \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \det \underline{J} \exp \left[-\frac{1}{2D\epsilon} \sum_{j=1}^n \left(a_j - a_{j-1} - \left[\alpha f(a_j) + (1 + \alpha) f(a_{j-1}) \right] \epsilon \right)^2 \right] \prod_{j=1}^n \frac{da_j}{(2\pi\epsilon D)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Para pasar a su forma continua, se debe aplicar el proceso a límite con $N \rightarrow \infty$ y $\epsilon \rightarrow 0$, así cada factor del integrando pasa a su forma continua

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty, \epsilon \rightarrow 0} \exp \left[-\epsilon \alpha \sum_{j=1}^n \frac{df(a_j)}{da_j} \right] &= \exp \left[-\alpha \int_{t_0}^t d\tau \frac{df(a(\tau))}{da} \right] \\ \lim_{n \rightarrow \infty, \epsilon \rightarrow 0} \exp \left[\frac{\epsilon}{2D} \sum_{j=1}^n \left(\frac{a_{j+1} - a_j}{\epsilon} \right)^2 \right] &= \exp \left[-\frac{1}{2D} \int_{t_0}^t d\tau \left(\frac{da(\tau)}{d\tau} \right)^2 \right] \\ \lim_{n \rightarrow \infty, \epsilon \rightarrow 0} \exp \left[-\frac{\epsilon}{2D} \sum_{j=1}^n \left(\alpha f(a_j) + (1 + \alpha) f(a_{j-1}) \right)^2 \right] &= \exp \left[-\frac{1}{2D} \int_{t_0}^t d\tau [f(a(\tau))]^2 \right] \\ \lim_{n \rightarrow \infty, \epsilon \rightarrow 0} \exp \left[\frac{1}{D} \sum_{j=1}^n (a_j - a_{j-1}) \left(\alpha f(a_j) + (1 + \alpha) f(a_{j-1}) \right) \right] &= \exp \left[\frac{1}{D} \int_{t_0}^t d\tau \frac{da}{d\tau} f(a(\tau)) \right] \\ \mathcal{D}[a(\tau)] &= \lim_{n \rightarrow \infty, \epsilon \rightarrow 0} [2\pi D\epsilon]^{-n/2} \prod_{j=1}^n da_j \end{aligned}$$

Se define la Lagrangiana estocástica (también conocida como la funcional de Onsager-Machlup)

$$\mathcal{L} \left(a(\tau), \frac{da(\tau)}{d\tau} \right) = \frac{1}{2D} \left[\frac{da}{d\tau} - f(a) \right]^2 + \alpha \frac{df(a(\tau))}{da} \quad (5.17)$$

y enseguida se escribe la probabilidad de transición en su forma continua

$$P(a_0, t_0 | a, t) = \int \mathcal{D}[a(\tau)] \exp \left[-\int_{t_0}^t d\tau \mathcal{L} \left(a(\tau), \frac{da(\tau)}{d\tau} \right) \right]. \quad (5.18)$$

La dependencia de α en la Lagrangiana estocástica es clara en el último término. La integral sobre la Lagrangiana estocástica es la acción, de tal modo que la probabilidad de transición es finalmente

$$P(a_0, t_0 | a, t) = \int \mathcal{D}[a(\tau)] \exp \left[-\mathcal{S}(a(t)) \right], \quad (5.19)$$

con

$$\mathcal{S}(a(t)) = \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{L} \left(a(\tau), \frac{da(\tau)}{d\tau} \right). \quad (5.20)$$

5.3 Formalismo de las integrales de trayectoria para procesos de varias variables

Se tiene la ecuación de Langevin para el proceso $\vec{a}(\vec{r}, t)$

$$\dot{a}_b^j(t) + H_{bc}^{jk} a_c(t) = \tilde{f}_b^k(t) \quad \text{con } b, c = 1, 2, \dots, n, \quad (5.21)$$

aquí los superíndices j, k representan las posiciones r_j, r_k dentro del sistema y por tanto $H_{bc}^{jk} = H_{bc} \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_k)$. Los subíndices representan una sumatoria sobre las componentes del vector \vec{a} y los superíndices repetidos, una integración sobre \vec{r} . La fuerza aleatoria es ruido blanco Gaussiano, con promedio cero y correlación

$$\langle \tilde{f}_b^j(t) \tilde{f}_c^k(t') \rangle = 2Q_{bc}^{jk} \delta(t - t') \quad (5.22)$$

donde la matriz Q_{bc}^{jk} es una matriz real, simétrica, positiva definida.

Dado que el término estocástico es ruido blanco Gaussiano, se tiene que su densidad de probabilidad es proporcional a

$$P(\tilde{f}_b^j(t)) \propto \exp \left[-\frac{1}{4} \int dt \tilde{f}_b^j(t) \left(Q^{-1} \right)_{bc}^{jk} \tilde{f}_c^k(t) \right]. \quad (5.23)$$

El objetivo es encontrar la densidad de probabilidad en términos del proceso $\vec{a}(\vec{r}, t)$ y para ello se emplea la regla de transformación $P(\vec{a}(\vec{r}, t)) = P(\tilde{f}(\vec{r}, t)) \det \underline{J}$, pero dada la naturaleza lineal de la ecuación de Langevin, la dependencia de sobre $\vec{a}(\vec{r}, t)$ se desvanece al ser absorbida por la normalización de $P(\vec{a}(\vec{r}, t))$. Así, simplemente se sustituye la ecuación de Langevin en (5.23)

$$P(a_b^k(t)) \propto \exp \left[-\frac{1}{4} \int dt \left[\dot{a}_b^j(t) + H_{bd}^{jl} a_d^l(t) \right] \left(Q^{-1} \right)_{bc}^{jk} \left[\dot{a}_c^j(t) + H_{ce}^{km} a_e^m(t) \right] \right]. \quad (5.24)$$

A continuación, es más sencillo trabajar en el espacio de Fourier, así el proceso $a_c^k(t)$ y la ecuación de Langevin son

$$a_c^k(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[i\omega t] a_c^k(t), \quad (5.25)$$

$$\left[-i\omega \delta^{jk} \delta_{bc} + H_{bc}^{jk} \right] a_c^k(\omega) = \tilde{f}_b^j(\omega) \quad (5.26)$$

respectivamente, con δ_{bc} la delta de Kronecker. Así, se define la matriz \mathcal{H}_{bc}^{jk}

$$\left(\mathcal{H}^{-1} \right)_{bc}^{jk}(\omega) = -i\omega \delta^{jk} \delta_{bc} + H_{bc}^{jk}. \quad (5.27)$$

Teniendo esto en cuenta, la densidad de probabilidad en el espacio de Fourier es

$$P(a_b^j(t)) \propto \exp \left[-\frac{1}{4} \int \frac{d\omega}{2\pi} a_b^j(-\omega) \left(\mathcal{B}^{-1}(\omega) \right)_{bc}^{jk} a_c^k(\omega) \right] \quad (5.28)$$

donde la matriz $\underline{\mathcal{B}}(\omega)$ es

$$\underline{\mathcal{B}} = \underline{\mathcal{H}}(\omega) \underline{Q} \underline{\mathcal{H}}^\dagger(\omega). \quad (5.29)$$

De (5.27), es fácil ver que $\underline{\mathcal{H}}^\dagger(\omega) = \underline{\mathcal{H}}^T(-\omega)$ y gracias a que \underline{Q} es real y simétrica, se sigue que $\underline{\mathcal{B}}$ es Hermítica

$$\underline{\mathcal{B}}(\omega) = \underline{\mathcal{B}}^\dagger(\omega). \quad (5.30)$$

De aquí, se pueden calcular magnitudes de interés, como la función de correlación

$$\langle a_e^l(\omega) a_f^m(-\omega) \rangle = \langle a_e^l(\omega) a_f^{m*}(\omega) \rangle = \frac{\int \mathcal{D}[\vec{a}] a_e^l(\omega) a_f^{m*}(\omega) \exp[-\mathcal{S}]}{\int \mathcal{D}[\vec{a}] \exp[-\mathcal{S}]} \quad (5.31)$$

donde

$$\mathcal{S} = \frac{1}{4} \int \frac{d\omega}{2\pi} a_b^{j*}(\omega) \left(\mathcal{B}^{-1}(\omega) \right)_{bc}^{jk} a_c^k(\omega), \quad (5.32)$$

es la acción estocástica generalizada para $\vec{a}(\vec{r}, t)$. El determinante Jacobiano y los factores de normalización se han cancelado del numerador y denominador de (5.31). Dado que la matriz $\underline{\mathcal{B}}$ es Hermítica, es diagonalizable y las integrales en (5.31) se evalúan de la forma usual para obtener

$$\langle a_e^l(\omega) a_f^{m*}(\omega) \rangle = 2 \mathcal{B}_{ef}^{lm}(\omega). \quad (5.33)$$

Sin embargo, hay una manera alternativa y sencilla de obtener el mismo resultado. Empleando la definición (5.27), se reescribe (5.26)

$$a_c^k(\omega) = \mathcal{H}_{bc}^{jk}(\omega) \tilde{f}_b^j(\omega), \quad (5.34)$$

y enseguida se calcula la función de correlación

$$\begin{aligned} \langle a_e^l(\omega) a_f^{m*}(\omega) \rangle &= \mathcal{H}_{eb}^{lj}(\omega) \langle \tilde{f}_b^j(\omega) \tilde{f}_c^{k*}(\omega) \rangle \mathcal{H}_{fc}^{mk\dagger}(\omega) \\ &= \mathcal{H}_{eb}^{lj}(\omega) 2Q_{bc}^{jk} \mathcal{H}_{fc}^{mk\dagger}(\omega) \\ &= 2\mathcal{B}_{ef}^{lm}(\omega). \end{aligned}$$

En la segunda línea se empleó la correlación del ruido y en la última la definición de $\underline{B}(\omega)$. Este resultado ofrece una vía directa para calcular el factor de estructura, solo es necesario hacer $e = f$ y $l = m = 1$, sin embargo, hay un inconveniente. El formalismo de integrales de trayectoria se basa en que el determinante Jacobiano es distinto de cero o que \underline{Q} es invertible, esto es válido para toda \underline{Q} no singular. En la siguiente sección se abordará el caso en que \underline{Q} es singular.

5.4 Formalismo de las integrales de trayectoria: caso singular

El estudio del caso singular en el esquema de las integrales de trayectoria es muy importante. Recordando las ecuaciones de TIL en su forma de ecuación de Langevin, el ruido blanco Gaussiano tiene en su primera entrada un cero, es decir, no hay fuerza aleatoria actuando sobre la fluctuación de la densidad, lo cual es consecuencia de que no exista una ecuación constitutiva para la densidad. Al calcular la función de correlación del ruido, la matriz de correlación tiene la forma

$$Q_{bc}^{jk} = \begin{bmatrix} 0 & \dots \\ \vdots & Q_{\mu\nu}^{jk} \end{bmatrix}. \quad (5.35)$$

Aquí se adopta la convención de que los índices griegos empiezan en 2, es decir $\mu, \nu = 2, \dots, N$ y se fija que $Q_{\mu\nu}^{jk}$ es una matriz no singular. El objetivo es encontrar una relación análoga a (5.33) para el caso singular.

Tomando la primera ecuación de Langevin del sistema, es decir, para $\tilde{f}_1^k(t)$

$$\left[-i\omega\delta^{jk} + H_{11}^{jk} \right] a_1^k(\omega) + H_{1\gamma}^{jk} a_\gamma^k(\omega) = 0, \quad (5.36)$$

de la cual se despeja

$$a_1^m(\omega) = -h^{mj} H_{1\gamma}^{jk} a_\gamma^k(\omega). \quad (5.37)$$

El término h^{mj} es el inverso de $\left[-i\omega\delta^{jk} + H_{11}^{jk} \right]$ y no se debe confundir con la matriz \mathcal{H}_{bc}^{jk} . Para el resto de las $N-1$ componentes del ruido, se tienen las ecuaciones

$$\left[-i\omega\delta^{jk}\delta_{\beta\gamma} + H_{\beta\gamma}^{jk} \right] a_\gamma^k(\omega) + H_{\beta 1}^{jk} a_1^k(\omega) = \tilde{f}_\beta^j(\omega), \quad (5.38)$$

por (5.37) se sigue que

$$\left[-i\omega\delta^{jk}\delta_{\beta\gamma} + H_{\beta\gamma}^{jk} - H_{\beta 1}^{jl} h^{lm} H_{1\gamma}^{mk} \right] a_\gamma^k(\omega) = \tilde{f}_\beta^j(\omega). \quad (5.39)$$

De las ecuaciones (5.37) y (5.39), se muestra que la variable $a_1^k(\omega)$ es estocástica por que las variables $a_\gamma^k(\omega)$ lo son. Aunque ambas expresiones se observen más complejas, obtener la función de correlación es sencillo.

Se parte de la ecuación (5.34), la cual sigue siendo válida para el caso singular con $\tilde{f}_1^j(\omega) = 0$. Haciendo la correspondiente modificación, se tiene

$$a_b^j(\omega) = \mathcal{H}_{b\gamma}^{jk}(\omega) \tilde{f}_\gamma^k(\omega). \quad (5.40)$$

La ecuación (5.40) invita a realizar el proceso análogo al caso no singular sin tener que romper la simetría del problema ni tratar de forma especial a $a_1^j(\omega)$ como lo harían (5.37) y (5.39). Así, se repiten los mismos pasos que en

el caso no singular

$$\begin{aligned}\langle a_e^l(\omega) a_f^{m*}(\omega) \rangle &= \mathcal{H}_{e\beta}^{lj}(\omega) \langle \tilde{f}_\beta^j(\omega) \tilde{f}_\gamma^{k*}(\omega) \rangle \mathcal{H}_{f\gamma}^{mk\dagger}(\omega) \\ &= \mathcal{H}_{e\beta}^{lj}(\omega) 2Q_{\beta\gamma}^{jk} \mathcal{H}_{f\gamma}^{mk\dagger}(\omega) \\ &= 2\mathcal{B}_{ef}^{lm}(\omega).\end{aligned}$$

con

$$\mathcal{B}_{ef}^{lm}(\omega) = \mathcal{H}_{e\beta}^{lj}(\omega) Q_{\beta\gamma}^{jk} \mathcal{H}_{f\gamma}^{mk\dagger}(\omega) \quad (5.41)$$

La definición (5.41) muestra que el proceso para calcular la función de correlación solo involucra a la submatriz no singular $Q_{\beta\gamma}^{jk}$. De este modo, para calcular la función de correlación entre las variables estocásticas $a_b^j(\omega)$ siempre se sigue el resultado (5.34), con la matriz $\mathcal{B}_{ef}^{lm}(\omega)$ dada según sea el caso.

En el esquema de integrales de trayectoria, también se hace una modificación similar. La densidad de probabilidad es

$$P(\tilde{f}_b^j(t)) \propto \left[\prod_{t,l} \delta(\tilde{f}_1^l(t)) \right] \exp \left[-\frac{1}{4} \int dt \tilde{f}_\beta^j(t) (Q^{-1})_{\beta\gamma}^{jk} \tilde{f}_\gamma^k(t) \right]. \quad (5.42)$$

Se debe recordar que $P(\tilde{f}_b^j(t))$ es parte del integrando. Como se ve en la expresión, el argumento de la función exponencial depende de $(Q^{-1})_{\beta\gamma}^{jk}$ y no de $(Q^{-1})_{bc}^{jk}$. Así, se repite la transformación entre variables

$$P(a_b^j(t)) \propto \left[\prod_{\omega,l} \delta((\mathcal{H}^{-1})_{1b}^{lj} a_b^j(\omega)) \right] \exp \left[-\frac{1}{4} \int \frac{d\omega}{2\pi} a_b^j(-\omega) (\mathcal{B}^{-1}(\omega))_{bc}^{jk} a_c^k(\omega) \right]. \quad (5.43)$$

Finalmente, se construye nuevamente la función de correlación en términos de integrales de trayectoria

$$\langle a_e^l(\omega) a_f^m(-\omega) \rangle = \langle a_e^l(\omega) a_f^{m*}(\omega) \rangle = \frac{\int \mathcal{D}[\bar{a}] \left[\prod_{\omega,l} \delta((\mathcal{H}^{-1})_{1b}^{lj} a_b^j(\omega)) \right] a_e^l(\omega) a_f^{m*}(\omega) \exp[-\mathcal{S}]}{\int \mathcal{D}[\bar{a}] \left[\prod_{\omega,l} \delta((\mathcal{H}^{-1})_{1b}^{lj} a_b^j(\omega)) \right] \exp[-\mathcal{S}]}, \quad (5.44)$$

de nuevo, \mathcal{S} es la acción estocástica y está dada por la misma expresión (5.32).

Habiendo desarrollado esta vía, el objetivo es claro: basta con calcular la matriz $\mathcal{B}_{ef}^{lm}(\omega)$ para obtener la función de correlación del proceso $a_b^j(\omega)$ y finalmente, extraer la entrada $\mathcal{B}_{11}^{lm}(\omega)$ para obtener el factor de estructura. A continuación, se muestra este procedimiento para el caso de la TIL.

5.5 El factor de estructura para la TIL

En el lenguaje hidrodinámico, las ecuaciones de la TIL están escritas en cinco variables independientes: la densidad, la velocidad baricéntrica y la temperatura, que en términos del proceso $\bar{a}(\omega)$ son

$$\bar{\rho}(\omega) = \rho_0^{1/2} a_1(\omega), \quad u_{\beta-1}(\omega) = (\rho_0^2 \kappa_T)^{-1/2} a_\beta(\omega), \quad \bar{T}(\omega) = \left(\frac{T_0}{\rho_0^2 C_p \kappa_T} \right)^{-1/2} a_5(\omega). \quad (5.45)$$

Del mismo modo, la matriz H_{bc} en el espacio de Fourier es

$$H_{bc} = \begin{bmatrix} 0 & i c_1 k_\mu & 0 \\ i c_1 k_\mu & c_3 k_\mu k_\nu - c_4 k^2 \delta_{\mu\nu} & i c_2 k_\mu \\ 0 & i c_2 k_\mu & c_5 k^2 \end{bmatrix}, \quad (5.46)$$

con los coeficientes

$$c_1 = (\rho_0 \kappa_T)^{-1/2}, \quad c_2 = \frac{\beta}{\rho_0 \kappa_T} \left(\frac{T_0}{C_p} \right)^{1/2}, \quad c_3 = \frac{2\eta + \zeta}{\rho_0}, \quad c_4 = \frac{2\eta}{3\rho_0}, \quad c_5 = D_T \quad (5.47)$$

y el operador de derivada en el espacio de Fourier

$$\frac{d}{dx_{\mu-1}} \rightarrow ik_{\mu} \quad \text{con } \mu = 2, 3, 4; \quad x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z \quad \text{y} \quad k^2 = -k_{\mu}k_{\mu}. \quad (5.48)$$

Así, las componentes de la fuerza aleatoria son

$$\tilde{f}_1 = 0, \quad \tilde{f}_{\mu} = i \frac{\kappa_T^{1/2}}{\rho_0} k_{\nu} \partial_{\nu\mu}, \quad \tilde{f}_5 = i \left(\frac{T_0}{\rho_0^2 C_p \kappa_T} \right)^{1/2} k_{\mu} \varepsilon_{\mu}. \quad (5.49)$$

La fuerza aleatoria es nuevamente ruido blanco Gaussiano, con promedio cero y correlación

$$\langle \tilde{f}_b(\omega) \tilde{f}_c^*(\omega) \rangle = 2Q_{bc} \quad (5.50)$$

Para el cálculo de factor de estructura es necesario contruir la matriz $(\mathcal{H}^{-1})_{bc}$, un ejemplo es el caso de las ecuaciones de la hidrodinámica de la TIL

$$(\mathcal{H}^{-1})_{bc} = -i\omega\delta_{bc} + H_{bc} = \begin{bmatrix} c'_0 k^2 & c'_1 k_{\mu} & 0 \\ i c'_1 k_{\mu} & c'_3 k_{\mu} k_{\nu} - c'_4 k^2 \delta_{\mu\nu} & i c'_2 k_{\mu} \\ 0 & i c'_2 k_{\mu} & c'_5 k^2 \end{bmatrix} \quad (5.51)$$

con

$$c'_0 = -i \frac{\omega}{k^2}, \quad c'_1 = c_1, \quad c'_2 = c_2, \quad c'_3 = c_3, \quad c'_4 = i \frac{\omega}{k^2} + c_4, \quad c'_5 = -i \frac{\omega}{k^2} + c_5. \quad (5.52)$$

Del capítulo anterior, a partir de la entropía de Boltzmann y la producción de entropía se obtuvo que, mediante el teorema de fluctuación-disipación, la matriz Q_{bc} es proporcional a la parte simétrica de H_{bc}

$$Q_{bc} = \rho_0 k_B \kappa_T T_0 (H^S)_{bc}. \quad (5.53)$$

Una vez reunidos todos los ingredientes, el cálculo de la función de correlación del proceso $a_b(\omega)$ es

$$\langle a_b(\omega) a_c^*(\omega) \rangle = 2\mathcal{B}_{bc} = \frac{1}{2} \rho_0 k_B \kappa_T T_0 \mathcal{H}_{b\gamma} \left(H_{\gamma\beta} + (H^T)_{\gamma\beta} \right) \mathcal{H}_{\beta c}^T \quad (5.54)$$

donde se ha empleado la propiedad $2(H^S)_{\gamma\beta} = H_{\gamma\beta} + (H^T)_{\gamma\beta}$. Por otra parte, de la definición de \mathcal{H}_{bc}

$$H_{\gamma\beta} = i\omega\delta_{\gamma\beta} + (\mathcal{H}^{-1})_{\gamma\beta} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{H}_{\gamma\beta} H_{\gamma\beta} = i\omega\mathcal{H}_{\gamma\beta} + \delta_{\gamma\beta}, \quad (5.55)$$

así la función de correlación es

$$\langle a_b(\omega) a_c^*(\omega) \rangle = \frac{1}{2} \rho_0 k_B \kappa_T T_0 \left(\mathcal{H}_{b\gamma}(\omega) \delta_{\gamma c} + \delta_{b\beta} \mathcal{H}_{\beta c}^{\dagger}(\omega) \right). \quad (5.56)$$

Esto muestra que el cálculo de la función de correlación para este problema solo requiere de la construcción e inversión de la matriz $(\mathcal{H}^{-1})_{bc}$. Finalmente, el factor de estructura es la primera entrada de la función de correlación

$$\mathbb{S}(\omega) = \langle a_1(\omega) a_1^*(\omega) \rangle. \quad (5.57)$$

En este caso, como $a_1 \propto \tilde{\rho}$, entonces el factor de estructura es la función de correlación entre las fluctuaciones en la densidad del sistema.

5.6 Algoritmo para calcular el factor de estructura

Como nota final de este capítulo, se puede describir al proceso de calcular el factor de estructura con un pequeño algoritmo que es válido para cualquier sistema que cumpla las propiedades estocásticas descritas en el capítulo anterior y sea descrito por una ecuación de Langevin.

1. Escribir las ecuaciones que determinan el sistema en su forma de ecuación tipo Langevin para denotar la matriz \underline{H} , el proceso $\bar{a}(\vec{r}, t)$ y el ruido blanco Gaussiano $\tilde{f}(\vec{r}, t)$.
2. Escribir la ecuación de tipo Langevin en el espacio de Fourier.
3. Mediante el teorema de fluctuación-disipación, escribir de forma explícita la matriz de correlación \underline{Q} .
4. Construir la matriz $\underline{\mathcal{H}}^{-1}$.
5. Construir la función de correlación $\langle a_e(\omega) a_f^*(\omega) \rangle = 2\mathcal{B}_{ef}(\omega)$ según sea el caso no singular o singular. Este paso en general requiere inversión de la matriz $\underline{\mathcal{H}}^{-1}$.
6. Extraer el elemento $2\mathcal{B}_{11}(\omega)$, el cual es el factor de estructura.

En el siguiente capítulo, se explorará el cálculo del factor de estructura para cuatro sistemas de interés: el fluido Newtoniano en y fuera de equilibrio, y el fluido de Maxwell en y fuera de equilibrio.

| Símbolo | Parámetro |
|-----------------------|--|
| \bar{a} | Vector general de variables aleatorias |
| D | Constante de normalización de la distribución Gaussiana |
| ξ, \tilde{f} | Ruido blanco Gaussiano para el caso de una variable y de varias variables aleatorias |
| α | Parámetro de Ito o Stratonovich |
| t | Tiempo |
| W | Proceso de Wiener |
| ϵ | Diferencial de tiempo discreto |
| \underline{J} | Matriz Jacobiana |
| \mathcal{L} | Lagrangiana estocástica |
| \mathcal{S} | Acción estocástica |
| \underline{H} | Matriz de Langevin |
| \underline{Q} | Matriz de correlación del ruido o magnitud del ruido |
| $\bar{\rho}, \bar{T}$ | Fluctuación de la densidad y la temperatura |
| ρ_0, T_0 | Densidad y temperatura promedio |
| \bar{u} | Velocidad baricéntrica |
| η, ζ | Viscosidad cortante y viscosidad volumétrica |
| κ_T, D_T | Conductividad térmica y difusividad térmica |
| C_p | Capacidad calorífica a presión constante |
| k_B | Constante de Boltzmann |

Tabla 5.1: Notación para el Capítulo 5.

Resultados: el problema fuera del equilibrio y el fluido Maxwelliano

En este capítulo, se plantearán tres sistemas para el cálculo del factor de estructura:

- El fluido Newtoniano en el equilibrio: $A = 0$, $t_r = 0$.
- El fluido Newtoniano fuera del equilibrio: $A \neq 0$, $t_r = 0$.
- El fluido Maxwelliano en el equilibrio: $A = 0$, $t_r \neq 0$.
- El fluido Maxwelliano fuera del equilibrio: $A \neq 0$, $t_r \neq 0$.

Donde A y t_r son dos parámetros que surgen de la física de estos sistemas. La magnitud A es una diferencia de temperaturas por unidad de longitud aplicada externamente al fluido y t_r es el tiempo de relajación. Se tomará como base el caso Newtoniano en equilibrio ($A = 0$, $t_r = 0$) como guía para calcular el factor de estructura de los otros tres sistemas. Se debe recordar que el factor de estructura $\mathbb{S}(\omega)$ es una función de correlación, muestra que tanta correlación existe entre las fluctuaciones de la densidad en el espectro de frecuencias ω . En la última sección de este capítulo se encuentra el conjunto de parámetros termodinámicos para los fluidos: Agua, Argón líquido y Tolueno y sus respectivas gráficas del factor de estructura.

6.1 Fluido Newtoniano en equilibrio

Del capítulo pasado, se mostró explícitamente la forma de la matriz $\underline{\mathcal{H}}^{-1}$, que es

$$(\mathcal{H}^{-1})_{bc} = -i\omega\delta_{bc} + H_{bc} = \begin{bmatrix} c'_0 k^2 & c'_1 k_\mu & 0 \\ i c'_1 k_\mu & c'_3 k_\mu k_\nu - c'_4 k^2 \delta_{\mu\nu} & i c'_2 k_\mu \\ 0 & i c'_2 k_\mu & c'_5 k^2 \end{bmatrix}, \quad (6.1)$$

con las constantes

$$c'_0 = -i \frac{\omega}{k^2}, \quad c'_1 = c_1, \quad c'_2 = c_2, \quad c'_3 = c_3, \quad c'_4 = i \frac{\omega}{k^2} + c_4, \quad c'_5 = -i \frac{\omega}{k^2} + c_5, \quad (6.2)$$

que están a su vez definidas por

$$c_1 = c_T, \quad c_2 = c_T^2 \beta \left(\frac{T_0}{C_p} \right)^{1/2} = c_T \sqrt{\gamma - 1}, \quad c_3 = \frac{2\eta + \zeta}{\rho_0}, \quad c_4 = \frac{2\eta}{3\rho_0}, \quad c_5 = D_T, \quad (6.3)$$

con $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, $c_T^2 = \frac{1}{\rho_0 \kappa_T}$ y $D_T = \frac{\kappa_T}{\rho_0 C_p}$. Además, se expresó la forma del proceso $\vec{a}(\vec{k}, \omega)$ en términos de las variables termodinámicas

$$\vec{\rho}(\omega) = \rho_0^{1/2} a_1(\omega), \quad u_{\beta-1}(\omega) = (\rho_0^2 \kappa_T)^{-1/2} a_\beta(\omega), \quad \vec{T}(\omega) = \left(\frac{T_0}{\rho_0^2 C_p \kappa_T} \right)^{-1/2} a_5(\omega). \quad (6.4)$$

Realizando el proceso descrito en la última sección del capítulo anterior, se llegó al factor de estructura

$$\mathbb{S}(\omega) = \left[6k^4 \rho_0^2 T_0 k_B \left(3(\gamma - 1) k^2 \rho_0^2 c_T^2 C_p \kappa_T + \rho_0^2 \omega^2 C_p^2 (3\zeta + 4\eta) + k^4 (3\zeta + 4\eta) \kappa_T^2 \right) \right] \times \left[6(\gamma - 1) k^6 \rho_0^2 \omega^2 c_T^2 C_p (3\zeta + 4\eta) \kappa_T \right. \\ \left. + \rho_0^2 \omega^2 C_p^2 \left(9\rho_0^2 (\omega^2 - \gamma k^2 c_T^2)^2 + k^4 \omega^2 (3\zeta + 4\eta)^2 \right) + k^4 \kappa_T^2 \left(9\rho_0^2 (\omega^2 - k^2 c_T^2)^2 + k^4 \omega^2 (3\zeta + 4\eta)^2 \right) \right]^{-1}. \quad (6.5)$$

A esta expresión, por mera cuestión de comodidad, se le llamará la expresión completa del factor de estructura.

Por simplicidad, se suelen despreciar los términos que dependen de $\gamma \approx 1$, debido a que son pequeños comparados con el resto de los términos en ω , esto implica que $C_p \approx C_v$. Empleando esta aproximación, el factor de estructura es

$$\mathbb{S}(\omega) = \frac{6k^4 \rho_0^2 T_0 k_B (3\zeta + 4\eta)}{9\rho_0^2 (\omega^2 - k^2 c_T^2)^2 + k^4 \omega^2 (3\zeta + 4\eta)^2}, \quad (6.6)$$

de nuevo, por comodidad, se le llamará la expresión simple del factor de estructura.

Realizando la comparación, es claro que la segunda forma es bastante más simple que la primera al no incluir los parámetros C_p , C_v , γ ni κ_T . También debe notarse que en ambas versiones solo aparece la magnitud k y no \vec{k} o sus componentes de manera explícita. Esto indica, recordando que k viene dada por la condición de Bragg (Capítulo 2), que siempre que se mantenga el ángulo de dispersión θ y la magnitud del vector de onda incidente k_i , \vec{k} puede ser cualquiera y por lo tanto, el experimento presenta simetría esférica.

Ambas expresiones para el factor de estructura pueden verse como una distribución de tipo Lorentz (ver Apéndice F). Para este caso, $\omega^2 = x$, por lo tanto, se espera que la gráfica muestre dos picos cuya altura máxima es $\mathbb{S}(\omega = \pm\omega_0) = I$ con $\omega_0^2 = x_0$ y su ancho medio es Γk^2 . Estos picos son los llamados picos o líneas de Brillouin. Aquí Γ tiene una interpretación particular. Γ es el coeficiente atenuación del sonido. Este estudio solo se limita a escribir los valores numéricos de los parámetros ω_0 , I y Γ .

Solo para este caso se realizó el cálculo de la expresión más simple del factor de estructura empleando la aproximación $\gamma \approx 1$. La razón es la siguiente. Tomando en cuenta el caso del argón líquido (Tabla 6.1) se construyen las gráficas para el factor de estructura en ambos casos tomando el valor $k = 1.0 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$. Ver Figuras 6.1 y 6.2. En las gráficas se observa como la diferencia de altura en los picos entre una gráfica y otra no es muy grande por ser el orden de 10^{-39} , sin embargo, la poca diferencia que se alcanza a apreciar en el ancho de los picos si lo es al ser del orden de 10^7 . No es una sorpresa. Si se toman ambas expresiones para el factor de estructura, es de esperarse que la expresión para Γ sea más completa en el caso completo comparada con el caso sencillo. Otra diferencia clave se presenta cuando se construyen las gráficas (Figuras 6.3 y 6.4) para el factor de estructura en ambas versiones para el agua (Tabla 6.1) usando el valor $k = 1 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$. Se muestra como la versión completa presenta el llamado pico de Rayleigh mientras que la versión sencilla no. Esto muestra que la simplificación $\gamma \approx 1$ conlleva una pérdida de la información del espectro de frecuencias. Por otra parte, esto indica que una condición necesaria para que este presente el pico de Rayleigh es no tomar la simplificación $\gamma \approx 1$, pero no es suficiente ya que en el caso para el argón líquido, no se muestra pico de Rayleigh alguno.

El pico de Rayleigh, así como el doblete de Brillouin, se debe entender, o al menos, se pretende entender como una aproximación a una distribución de Lorentz cuyo ancho medio es proporcional a D_T . En este estudio, no se aproxima analíticamente ni se estudia numéricamente esta idea. Esto se debe a que, adelantando el resultado para el problema del fluido de Maxwell fuera de equilibrio, el pico Rayleigh se “parte” en dos y su mitad izquierda tiene valores negativos.

6.2 Fluido Newtoniano fuera del equilibrio

Ahora se presenta el caso para el fluido Newtoniano al cual se le aplica una diferencia de temperatura. La idea de aplicar una diferencia de temperatura a una placa de espesor L surge como método para medir la atenuación del sonido respecto al cambio en la temperatura. La idea es simple: entre menor sea la atenuación, mayor es la dispersión de la luz en el punto dado dentro del sistema que se calienta de manera no uniforme. Posteriormente, se compara el resultado con el mismo sistema en equilibrio.

Se toma una “placa” de espesor L en la dirección z del sistema e infinita en las direcciones x y y . En la dirección z se aplica una diferencia de temperaturas de tal modo que $T_H = T(-L/2) > T_0 > T(L/2) = T_C$, con T_H y T_C fijos, así se define el parámetro

$$A = \frac{T_H - T_C}{L}. \quad (6.7)$$

El parámetro A es entonces una diferencia de temperatura por unidad de longitud que se inyecta al sistema. Este parámetro puede adoptar valores negativos invirtiendo T_H y T_C . La única condición sobre T_H es que sea menor al punto de ebullición del fluido y T_C mayor a su punto de fusión. Este término se incorpora a las ecuaciones de conservación

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \vec{u} = 0, \quad (6.8)$$

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} + \nabla \cdot \underline{\tau}' = 0, \quad (6.9)$$

y

$$\rho \frac{de}{dt} + \nabla \cdot \vec{J}_q + A \rho C_p \vec{u} \cdot \hat{z} = -\underline{\tau}': \nabla \vec{u}. \quad (6.10)$$

Aquí \hat{z} es el vector unitario en la dirección del eje z y A se aplica en esa dirección. Incorporando nuevamente las ecuaciones constitutivas, (3.17) a (3.19) y luego, repitiendo los mismos pasos hasta llegar a la ecuación de tipo Langevin correspondiente a las nuevas ecuaciones de la TIL, se llega a la expresión de la matriz $\underline{\mathcal{H}}^{-1}$

$$(\mathcal{H}^{-1})_{bc} = \begin{bmatrix} c'_0 k^2 & c'_1 k_\mu & 0 \\ i c'_1 k_\mu & c'_3 k_\mu k_\nu - c'_4 k^2 \delta_{\mu\nu} & i c'_2 k_\mu \\ 0 & i c'_2 k_\mu + c'_6 \delta_{4\mu} & c'_5 k^2 \end{bmatrix}, \quad (6.11)$$

con $c'_6 = c_6 = A c_T$. El factor de estructura es

$$\begin{aligned} \mathbb{S}(\omega) = & \left[6k^2 \rho_0^2 T_0 k_B \left(3\rho_0^2 c_T^2 C_p \left(A\sqrt{\gamma-1} \rho_0 \omega C_p k_z + (\gamma-1) \kappa_T k^4 \right) + k^2 (3\zeta + 4\eta) \left(\rho_0^2 \omega^2 C_p^2 + \kappa_T^2 k^4 \right) \right) \right] \times \\ & \left[9\rho_0^4 \omega^2 C_p^2 \left(A^2 (\gamma-1) c_T^4 k_z^2 + \left(\omega^2 - \gamma k^2 c_T^2 \right)^2 \right) + \right. \\ & 6A\sqrt{\gamma-1} k^2 \rho_0^3 \omega c_T^2 C_p k_z \left(\omega^2 \left(C_p (3\zeta + 4\eta) + 3\kappa_T \right) - 3k^2 \kappa_T c_T^2 \right) + \\ & \left. k^4 \rho_0^2 \left(6(\gamma-1) k^2 \kappa_T \omega^2 c_T^2 C_p (3\zeta + 4\eta) + 9\kappa_T^2 \left(\omega^2 - k^2 c_T^2 \right)^2 + \omega^4 C_p^2 (3\zeta + 4\eta)^2 \right) + \kappa_T^2 k^8 \omega^2 (3\zeta + 4\eta)^2 \right]^{-1} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Para este caso, la expresión para el factor de estructura es bastante más compleja. En la expresión aparece el producto $A k_z \sqrt{\gamma-1}$ varias veces. Para este problema, aún cuando $\gamma \approx 1$, no se debe aplicar la simplificación para obtener la versión simple del factor de estructura, esto se debe a que A siempre aparece como producto de $\sqrt{\gamma-1}$, por tanto, al aplicar la aproximación se perdería la contribución de A , volviendo al problema en equilibrio. La magnitud de k_z trae consigo otro cambio importante: aunque k se mantenga constante en el experimento, se debe recordar que $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$, por lo cual el problema pasa de tener simetría esférica a simetría cilíndrica. Si el gradiente A no se aplicara en la dirección \hat{z} , sino en cualquiera \hat{x} o \hat{y} , entonces k_z se reemplazaría con k_x o k_y en (6.12) respectivamente. Cuando $k_z = 0$, el factor de estructura pasa a ser el mismo que en el caso en equilibrio, eso quiere decir que si en el experimento se mide el factor de estructura en una dirección perpendicular a \hat{z} , lo que se debe de observar es el factor de estructura en el equilibrio.

Tomando de nuevo en cuenta al Argón líquido, se construye las Figura 6.5 empleando nuevamente $k = 1.0 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$ con $k_z = 3.5 \text{ cm}^{-1}$. Claramente se muestra una asimetría en los picos de Brillouin que crece proporcionalmente con A . Para el agua ocurre algo totalmente distinto. Usando $k = 1.0 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ con $k_z = 3.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ se construye la Figura 6.6. Aparentemente, el crecimiento de A no afecta a las alturas de los picos de Brillouin, sin embargo, la resolución del graficador no alcanza a mostrar ese crecimiento. Esto indica que A no tiene un gran impacto en el caso del agua comparado con el argón líquido.

6.3 Fluido Maxwelliano en equilibrio

Los fluidos se describen por medio de tres ecuaciones fundamentales: la ecuación de continuidad o de conservación de masa, la ecuación de balance de momento y la ecuación de la conservación de la energía. A partir de ellas se obtienen todas las demás que rigen la mecánica de fluidos. Estas ecuaciones no consideran si un fluido es Newtoniano o no Newtoniano. Para construir las ecuaciones dinámicas en específico para un tipo de fluido se necesita, como ya se ha mencionado, de las ecuaciones constitutivas, las cuales pretenden describir el fluido de forma precisa. Para el fluido Newtoniano se tiene la ecuación de Newton

$$\underline{\tau} = \eta \nabla \vec{u}, \quad (6.13)$$

pero para un fluido no Newtoniano es

$$t_r \frac{\partial \underline{\tau}}{\partial t} = -\underline{\tau} + \eta \nabla \vec{u}. \quad (6.14)$$

Esta expresión es la ecuación de relajación para el tensor viscoso. Cuando el tiempo de relajación $t_r = 0$, se regresa al caso Newtoniano.

Los fluidos no Newtonianos muestran propiedades diferentes a los fluidos Newtonianos. Ante esfuerzos, los fluidos no Newtonianos pueden comportarse como un sólido, y en reposo, como un líquido. También se caracterizan por ser fluidos que presentan comportamientos disipativos (viscosidad) y una propiedad de restitución ante los esfuerzos (elasticidad). Un ejemplo de fluido no Newtoniano son los fluidos viscoelásticos y uno de los modelos utilizados es el antes mencionado modelo de Maxwell, el cual introduce la inercia en el sistema y aunque tiene limitaciones, como que la ecuación constitutiva es lineal cuando la mayoría de los fluidos viscoelásticos presentan un comportamiento no lineal y que el fluido Maxwelliano solo considera un tiempo de relajación y casi todos los fluidos viscoelásticos reales presentan un comportamiento que requiere varios de ellos para ser descritos, sirve para ilustrar muy bien el comportamiento viscoelástico ya que cuenta con las propiedades básicas de elasticidad y viscosidad cuando el fluido se somete a deformaciones y esfuerzos. Aunque existe una clasificación de fluidos no Newtonianos, en este caso es suficiente el modelo de fluido Maxwelliano.

Aplicando la ecuación de relajación en las ecuaciones de conservación, se construyen las ecuaciones hidrodinámicas de la TIL para el fluido de Maxwell

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \rho_0 \nabla \cdot \vec{u} = 0, \quad (6.15)$$

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0 \kappa_T} \nabla \bar{p} - \frac{\beta}{\kappa_T} \nabla \tilde{T} - \frac{1 + i\omega t_r}{1 + \omega^2 t_r^2} \left[2\eta \nabla^2 \vec{u} - \left(\frac{2}{3} \eta - \zeta \right) \nabla (\nabla \cdot \vec{u}) \right] + \nabla \cdot \underline{\vartheta}, \quad (6.16)$$

y

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} = D_T \nabla^2 \tilde{T} - \frac{\beta T_0}{\rho_0 C_p \kappa_T} \nabla \cdot \vec{u} + \nabla \cdot \vec{\varepsilon}. \quad (6.17)$$

Pasando las ecuaciones de la TIL a su forma de ecuaciones de Langevin, se construye la matriz

$$(\mathcal{H}^{-1})_{bc} = \begin{bmatrix} c'_0 k^2 & & c'_1 k_\mu & & 0 \\ i c'_1 k_\mu & \frac{1 + i\omega t_r}{1 + \omega^2 t_r^2} [c'_3 k_\mu k_\nu - c'_4 k^2 \delta_{\mu\nu}] & & i c'_2 k_\mu & \\ 0 & & i c'_2 k_\mu & & c'_5 k^2 \end{bmatrix}, \quad (6.18)$$

y enseguida se sigue que el factor de estructura es

$$\begin{aligned} \mathbb{S}(\omega) = & \left[6k^2 \rho_0^2 T_0 k_B \left(3(\gamma - 1) k^4 \rho_0^2 c_T^2 C_p \kappa_T (\omega^2 t_r^2 + 1) + \rho_0^2 \omega^2 C_p^2 (k^2 (3\zeta + 4\eta) + 3\rho_0 \omega^2 t_r) + \right. \right. \\ & \left. \left. \kappa_T^2 (k^6 (3\zeta + 4\eta) + 3k^4 \rho_0 \omega^2 t_r) \right) \right] \times \\ & \left[\rho_0^2 \omega^2 C_p^2 \left(6\gamma k^4 \rho_0 \omega^2 c_T^2 (3\zeta + 4\eta) t_r + 9\rho_0^2 \left(\gamma^2 k^4 \omega^2 c_T^4 t_r^2 + (\omega^2 - \gamma k^2 c_T^2)^2 \right) + k^4 \omega^2 (3\zeta + 4\eta)^2 \right) + \right. \\ & \left. 6(\gamma - 1) k^4 \rho_0^2 \omega^2 c_T^2 C_p \kappa_T (k^2 (3\zeta + 4\eta) + 3\rho_0 \omega^2 t_r) + k^4 \kappa_T^2 \left(6k^4 \rho_0 \omega^2 c_T^2 (3\zeta + 4\eta) t_r + 9\rho_0^2 \left(k^4 \omega^2 c_T^4 t_r^2 + (\omega^2 - k^2 c_T^2)^2 \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. k^4 \omega^2 (3\zeta + 4\eta)^2 \right) \right]. \quad (6.19) \end{aligned}$$

Si $t_r = 0$ se regresa al factor de estructura del fluido Newtoniano. Ya que el factor de estructura depende solo de k , presenta simetría esférica.

Para el Tolueno (Tabla 6.2), con $k = 8.52 \text{ m}^{-1}$ y $t_r = 1 \times 10^{-5} \text{ s}$, se obtiene la gráfica para el factor de estructura vista en la Figura 6.7. Aunque no lo parezca, el pico de Rayleigh está presente en la gráfica.

6.4 Fluido Maxwelliano fuera del equilibrio

El último sistema es una combinación de los dos anteriores: a un fluido Maxwelliano cuyas fluctuaciones tienen un tiempo de relajación t_r se le inserta una diferencia de temperatura por unidad de longitud A en la dirección \hat{z} . Considerando ambas ecuaciones (6.10) y (6.16), se construye la matriz

$$(\mathcal{H}^{-1})_{bc} = \begin{bmatrix} c'_0 k^2 & c'_1 k_\mu & 0 \\ i c'_1 k_\mu & \frac{1 + i\omega t_r}{1 + \omega^2 t_r^2} [c'_3 k_\mu k_\nu - c'_4 k^2 \delta_{\mu\nu}] & i c'_2 k_\mu \\ 0 & i c'_2 k_\mu + c'_6 \delta_{4\mu} & c'_5 k^2 \end{bmatrix}, \quad (6.20)$$

y el respectivo factor de estructura

$$\begin{aligned} \mathbb{S}(\omega) = & \left[6k^2 \rho_0^2 T_0 k_B \left[\kappa_T^2 k^6 (3\zeta + 4\eta) + \rho_0 \left(3\rho_0 \omega^2 c_T^2 C_p t_r^2 \left(A\sqrt{\gamma-1} \rho_0 \omega C_p k_z + (\gamma-1) \kappa_T k^4 \right) + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. \rho_0 C_p \left(3c_T^2 \left(A\sqrt{\gamma-1} \rho_0 \omega C_p k_z + (\gamma-1) \kappa_T k^4 \right) + k^2 \omega^2 C_p (3\zeta + 4\eta) \right) + 3t_r \left(\rho_0^2 \omega^4 C_p^2 + \kappa_T^2 k^4 \omega^2 \right) \right] \right] \right] \times \\ & \left[9\rho_0^2 c_T^4 \left(\omega^2 t_r^2 + 1 \right) \left(\rho_0 \omega C_p \left(\rho_0 \omega C_p \left(A^2 (\gamma-1) k_z^2 + \gamma^2 k^4 \right) - 2A\sqrt{\gamma-1} k^4 \kappa_T k_z \right) + \kappa_T^2 k^8 \right) + \right. \\ & 6\rho_0 \omega^2 c_T^2 \left(t_r \left(\rho_0 \omega C_p \left(A\sqrt{\gamma-1} k_z \left(3\rho_0^2 \omega^2 C_p - k^4 \kappa_T (3\zeta + 4\eta) \right) + k^4 \rho_0 \omega \left(3(\gamma-1) \kappa_T + \gamma C_p (3\zeta + 4\eta) \right) \right) \right) + \right. \\ & \left. \left. \kappa_T^2 k^8 (3\zeta + 4\eta) + k^2 \rho_0 \left(C_p \left(\rho_0 \omega \left(A\sqrt{\gamma-1} k_z \left(C_p (3\zeta + 4\eta) + 3\kappa_T \right) - 3\gamma \rho_0 \omega C_p \right) + (\gamma-1) \kappa_T k^4 (3\zeta + 4\eta) \right) - 3k^4 \kappa_T^2 \right) \right] \right] + \\ & \left. \omega^2 \left(k^4 (3\zeta + 4\eta)^2 + 9\rho_0^2 \omega^2 \right) \left(\rho_0^2 \omega^2 C_p^2 + \kappa_T^2 k^4 \right) \right]^{-1}. \quad (6.21) \end{aligned}$$

De nuevo, aparece el producto $Ak_z\sqrt{\gamma-1}$ varias veces en la expresión por lo cual no se puede emplear la simplificación $\gamma \approx 1$. Nuevos términos en potencias impares de ω también están presentes. En consecuencia el factor de estructura puede tomar valores negativos indicando la no correlación en las fluctuaciones a ciertos rangos de frecuencias. Si se toma $A = 0$ se vuelve al factor de estructura del caso en equilibrio. Si A es negativo, los picos de Brillouin se intercambian uno con otro. El factor de estructura presenta simetría cilíndrica al estar presente k_z .

Usando los valores $k = 8.52 \text{ m}^{-1}$, $k_z = 3.52 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$, $t_r = 1 \times 10^{-5} \text{ s}$ y $A = 160 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$ para el Tolueno en la Figura 6.8 se muestra el zoom a la curva correspondiente al factor de estructura. En la gráfica se muestra la que aparece un "pico" de Rayleigh alrededor de $\omega = 0$, sin embargo, del lado izquierdo toma valores negativos y del lado derecho valores positivos, por lo cual, en realidad son dos picos. Se sigue manteniendo la continuidad del factor de estructura. En consecuencia, la sección de la gráfica correspondiente a estos nuevos picos de Rayleigh, no se puede interpretar como una curva dada por alguna distribución de tipo Lorentz, a diferencia de los picos de Brillouin de la misma gráfica o todas las curvas mostradas en los problemas anteriores.

6.5 Datos y gráficas

| Magnitud | Valor | Magnitud | Valor |
|------------|---|------------|--|
| T_0 | 90 K | T_0 | 313.5 K |
| ρ_0 | $1.396 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | ρ_0 | $992.22 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| c_T | $8.49 \times 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ | c_T | $1.52889 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| η | $2.36 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | η | $6.53 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| ζ | $1.48 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | ζ | $1.84 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| κ_T | $3.01 \times 10^4 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | κ_T | $0.6305 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| C_p | $2.67 \times 10^{-1} \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}$ | C_p | $4177.6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| C_v | $2.61 \times 10^{-1} \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}$ | C_v | $4073.3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| k_B | $3.2982 \times 10^{-24} \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$ | k_B | $1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ |

(a) Argón líquido. (b) Agua.

Tabla 6.1: Parámetros termodinámicos para el caso del fluido Newtoniano.

| Magnitud | Valor |
|------------|--|
| T_0 | 277 K |
| ρ_0 | $861.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| c_T | $1.285 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| η | $5.53 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| ζ | $7.47 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| κ_T | $1.364 \times 10^{-1} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| C_p | $1649.66 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| C_v | $1212.28 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| k_B | $1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ |

Tabla 6.2: Parámetros termodinámicos para el caso del fluido de Maxwell: Tolueno.

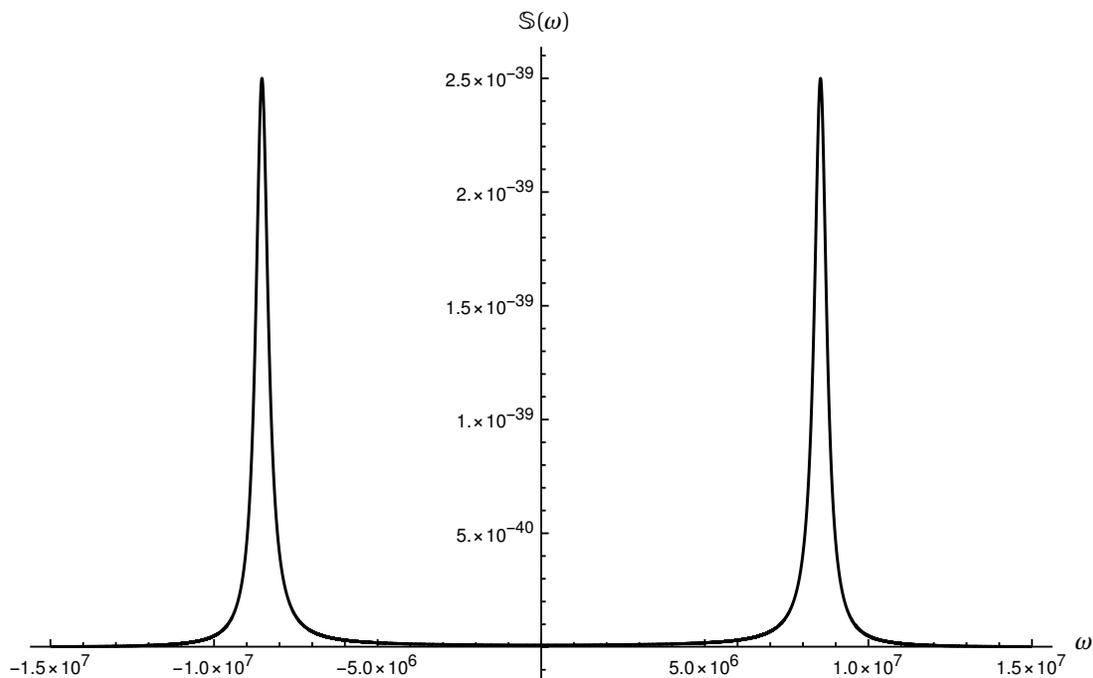


Figura 6.1: Picos de Brillouin: factor de estructura para el Argón líquido en equilibrio en el caso completo.

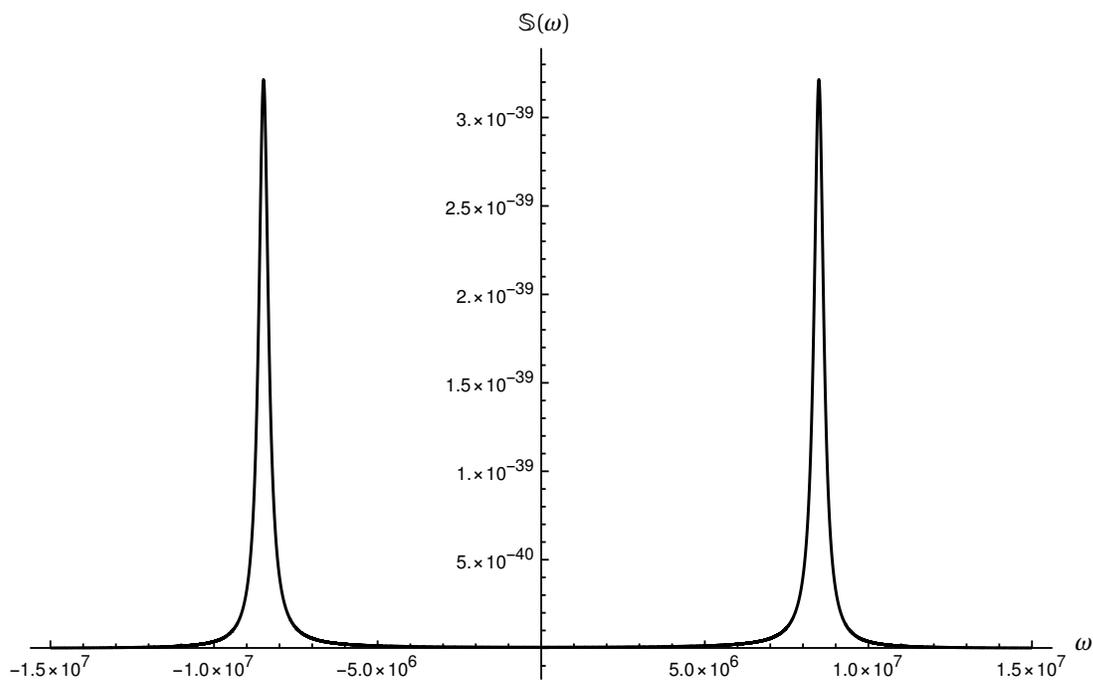


Figura 6.2: Picos de Brillouin: factor de estructura para el Argón líquido en equilibrio en el caso simple.

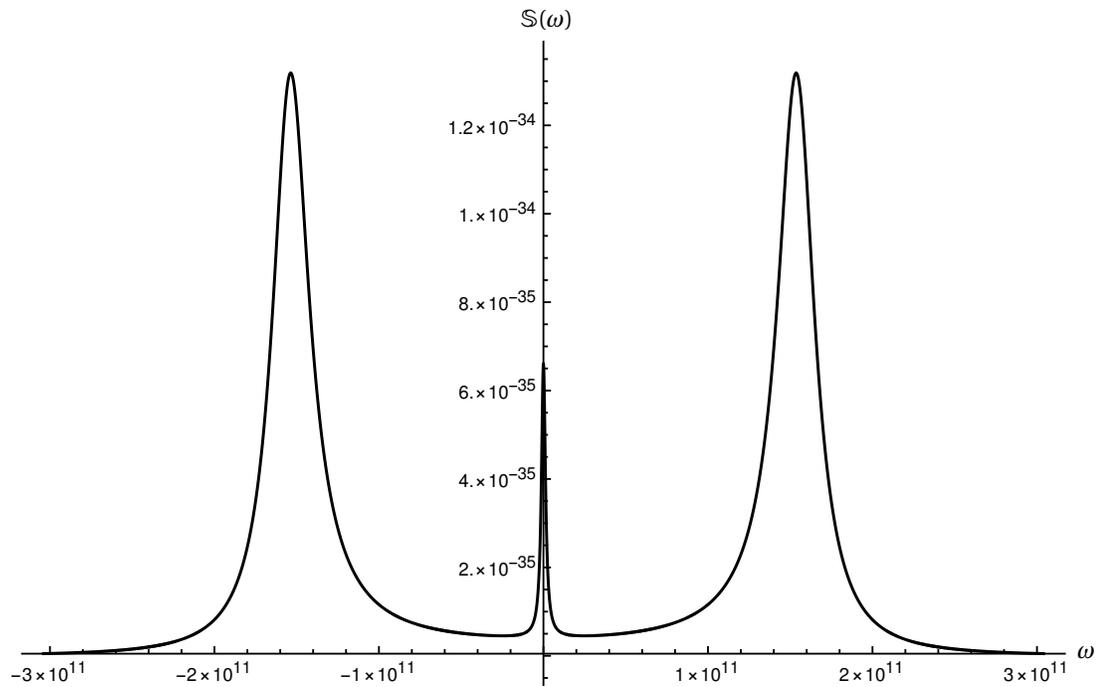


Figura 6.3: Picos de Rayleigh-Brillouin: factor de estructura para el agua en equilibrio en el caso completo.

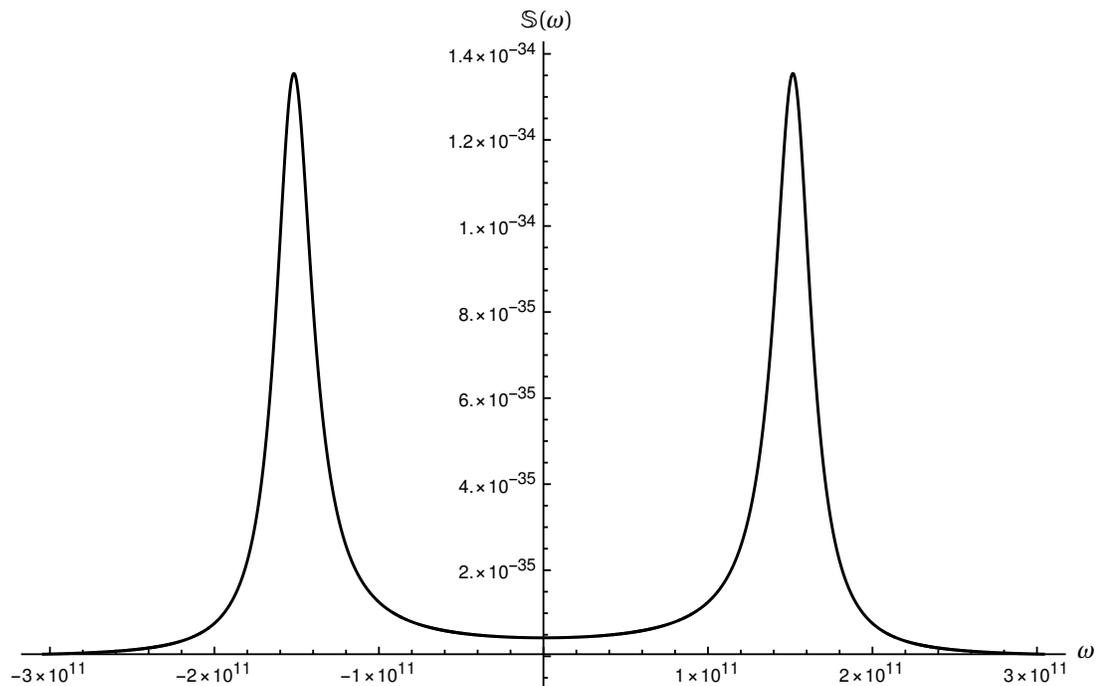


Figura 6.4: Picos de Brillouin: factor de estructura para el agua en equilibrio en el caso simple.

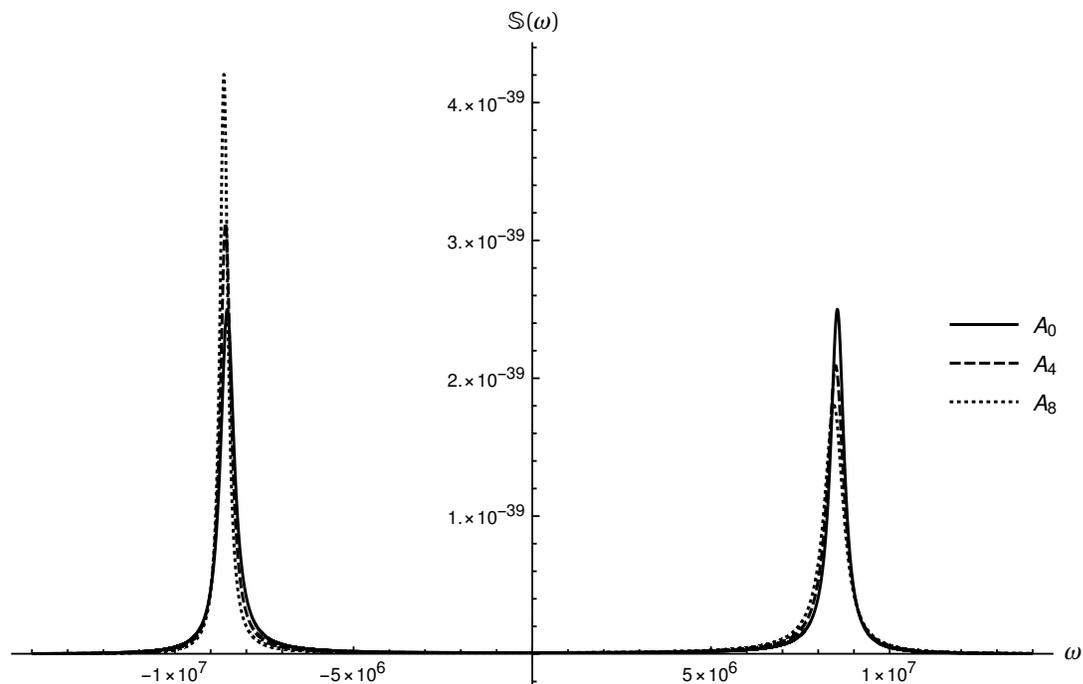


Figura 6.5: Picos de Brillouin: factor de estructura para el argón líquido fuera del equilibrio. Las diferencias de temperatura son: $A_0 = 0$, $A_4 = 4\text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $A_8 = 8\text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$ para este caso.

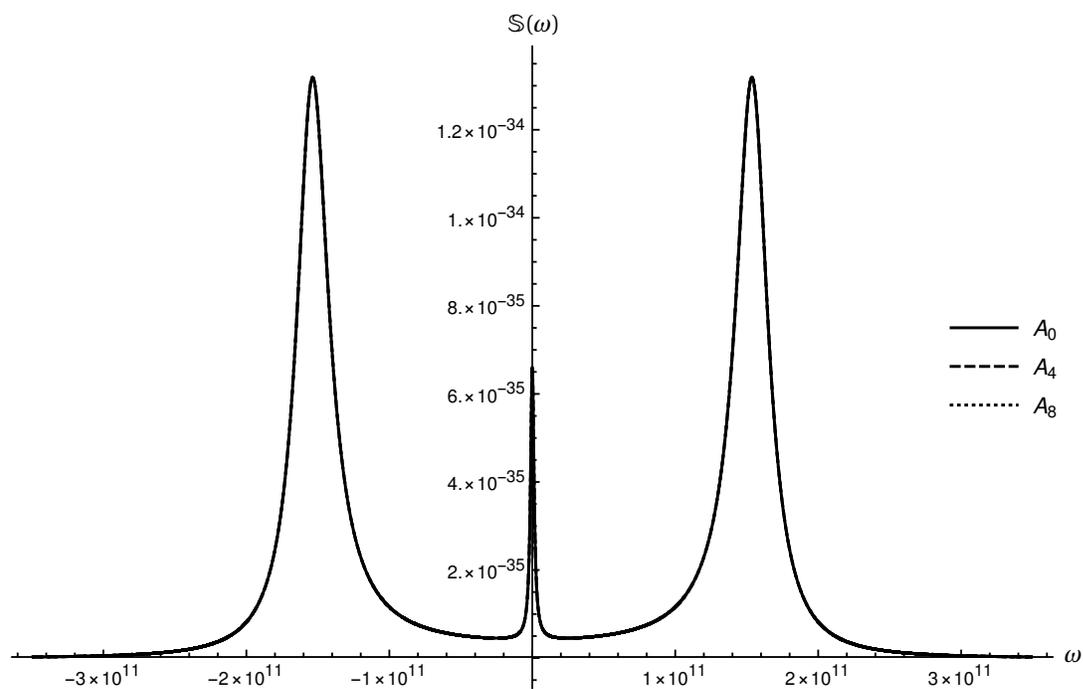


Figura 6.6: Picos de Rayleigh-Brillouin: factor de estructura para el agua fuera del equilibrio. Las diferencias de temperatura son: $A_0 = 0$, $A_4 = 40\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$ y $A_8 = 80\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$ para este caso.

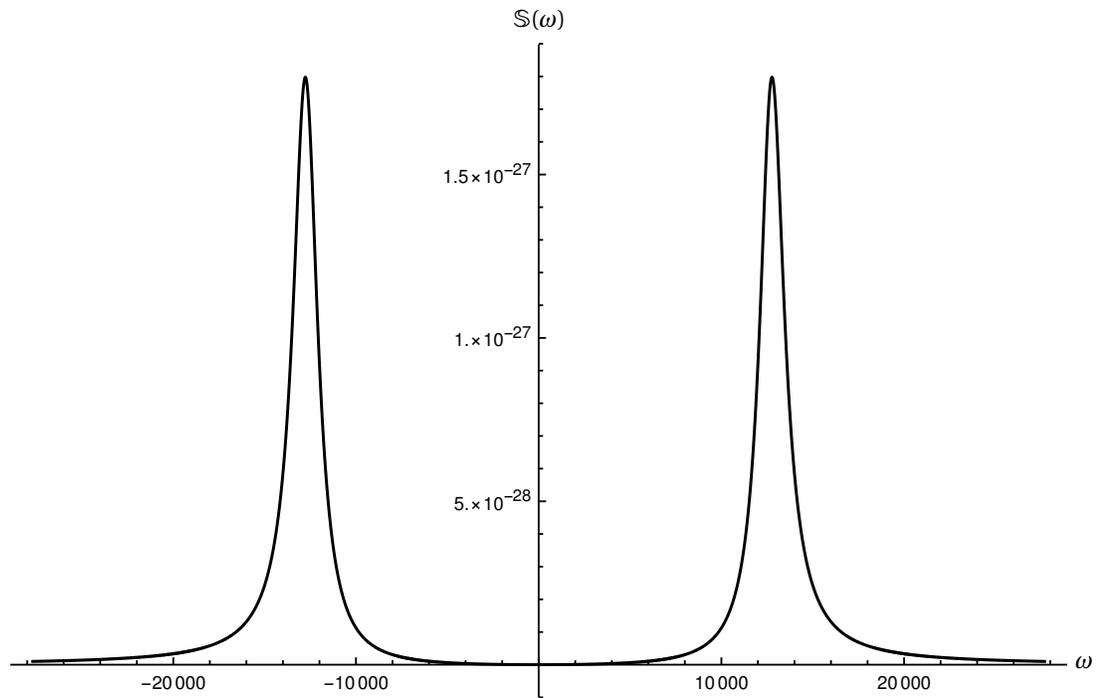


Figura 6.7: Picos de Rayleigh-Brillouin: factor de estructura para el Tolueno en equilibrio.

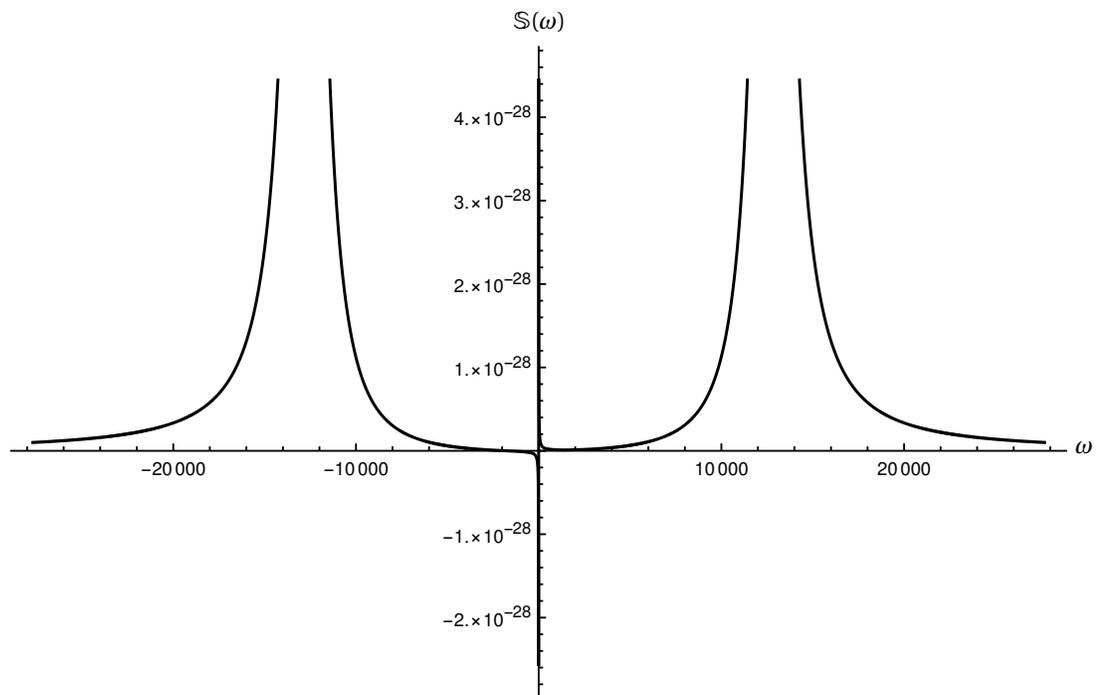


Figura 6.8: Zoom a los picos de Rayleigh-Brillouin: factor de estructura para el Tolueno fuera del equilibrio con $A = 160 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$. Los picos de Brillouin son muy parecidos al caso en equilibrio.

| Símbolo | Parámetro |
|-------------------------------|--|
| \vec{a} | Vector general de variables aleatorias |
| $\tilde{\rho}, \tilde{T}$ | Fluctuación de la densidad y la temperatura |
| ρ_0, T_0 | Densidad y temperatura promedio |
| \vec{u} | Velocidad baricéntrica |
| $\mathbb{S}(\vec{k}, \omega)$ | Factor de estructura |
| \vec{k} | Cambio en el vector de onda dado por la condición de Bragg |
| ω | Frecuencia angular |
| t | Tiempo |
| \underline{H} | Matriz de Langevin |
| \underline{Q} | Matriz de correlación del ruido o magnitud del ruido |
| η, ζ | Viscosidad cortante y viscosidad volumétrica |
| κ_T, D_T | Conductividad térmica y difusividad térmica |
| C_p | Capacidad calorífica a presión constante |
| C_v | Capacidad calorífica a volumen constante |
| c_T | Velocidad del sonido |
| k_B | Constante de Boltzmann |
| A | Diferencia de temperatura por unidad de longitud |
| t_r | Tiempo de relajación |
| T_H | Temperatura caliente |
| T_C | Temperatura fría |
| L | Longitud o espesor del sistema |

Tabla 6.3: Notación para el Capítulo 6.

Discusión y conclusiones

Las integrales de trayectoria tienen un indudable valor científico. Ellas constituyen una representación integral de las ecuaciones diferenciales de procesos estocásticos en varias variables como

$$\dot{a}_b^j(t) + H_{bc}^{jk} a_c(t) = \tilde{f}_b^k(t) \quad \text{con } b, c = 1, 2, \dots, n. \quad (7.1)$$

Para este trabajo lo anterior resultó especialmente importante dado que esta es la forma que adoptan las ecuaciones de balance de fluidos en y fuera de equilibrio en el esquema de la termodinámica de procesos irreversibles. La representación en integrales de trayectoria de los procesos (7.1) nos permite una visión global de la solución que contiene más información que la que aporta el punto de vista local de las ecuaciones diferenciales y más que, incluso, la propia construcción de las distribuciones de probabilidad. En este sentido, las expresiones de los momentos de las distribuciones de probabilidad de los campos físicos en términos de integrales de trayectoria

$$\mathbb{S}(\omega) = \langle a_e^l(\omega) a_f^{m*}(\omega) \rangle = \frac{\int \mathcal{D}[\bar{a}] a_e^l(\omega) a_f^{m*}(\omega) \exp[-\mathcal{S}]}{\int \mathcal{D}[\bar{a}] \exp[-\mathcal{S}]} \quad (7.2)$$

constituyen el eje que estructura la presente tesis. Además, las integrales de trayectoria son especialmente útiles para desarrollar consistentemente métodos de cálculo aproximados en problemas no lineales. En el caso de los procesos irreversibles en medios continuos éste es un programa que está aún por llevarse a cabo.

El objetivo principal de este trabajo de tesis fue desarrollar la representación en integrales de trayectoria de los procesos irreversibles en fluidos no Newtonianos fuera de equilibrio enfocada al cálculo de funciones de correlación de los campos físicos relevantes. Como una aplicación se estudió la dispersión de luz en fluidos de Maxwell, uno de los modelos más simples de fluidos no Newtonianos, sacado del equilibrio por la aplicación de una diferencia de temperaturas externa. Hasta donde sé, la representación en integrales de trayectoria sólo se ha reportado hasta el caso de fluidos Newtonianos en reposo y en equilibrio térmico. La extensión a fluidos no Newtonianos fuera de equilibrio constituye la parte original de esta tesis.

Cabe resaltar dos resultados previos que se utilizaron para el alcance del objetivo que se persiguió, que son particularmente importantes. Por un lado, la conexión entre la teoría de procesos estocásticos y la termodinámica de procesos irreversibles dada por el teorema de fluctuación-disipación escrito en la ecuación

$$2Q_{bc} = H_{bd} \sigma_{dc} + \sigma_{bd} H_{dc}^T \quad (7.3)$$

Por otro lado, la conexión entre la teoría de dispersión de la luz y la teoría estocástica de los procesos irreversibles dada por

$$I_{if}^\alpha = (\hat{n}_i \cdot \hat{n}_f)^2 \alpha^2 \mathbb{S}(\vec{k}, \omega). \quad (7.4)$$

En la ecuación (7.3), $\underline{\sigma}$ viene dado por la teoría de procesos estocásticos (proceso de Ornstein-Uhlenbeck) para la TIL. En la ecuación (7.4), considerando \vec{k} una constante, el factor de estructura $\mathbb{S}(\omega)$ se determina de la termodinámica de procesos irreversibles estocástica

$$\mathbb{S}(\omega) = 2\mathcal{B}_{11}(\omega) \quad (7.5)$$

con

$$\underline{\mathcal{B}}(\omega) = \underline{\mathcal{H}}(\omega) \underline{Q} \underline{\mathcal{H}}^\dagger(\omega), \quad (7.6)$$

en donde

$$\underline{\mathcal{H}}^{-1} = -i\omega \underline{I} + \underline{H}. \quad (7.7)$$

El desarrollo del trabajo fue como sigue. En el capítulo 1 se dió una breve introducción histórica y cualitativa de los conceptos de ensamble de Gibbs y físico, que fungen como marco de trabajo para problemas que involucran una gran cantidad de partículas, en caso particular, el experimento de dispersión de luz. En el capítulo 2 se esbozó sin mucho detalle el experimento de dispersión de luz y mediante la teoría electromagnética y el modelo de partículas esféricas, se dedujo la ecuación (7.4). Los postulados y, a partir de las ecuaciones de conservación y constitutivas, la deducción de las ecuaciones dinámicas lineales estocásticas de la Termodinámica Irreversible se mostraron en

el capítulo 3. El capítulo 4 muestra la teoría de procesos estocásticos hasta culminar con el estudio del proceso de Ornstein-Uhlenbeck y su aplicación a las ecuaciones dinámicas de la TIL, expresándolas en su forma de ecuación tipo Langevin (7.1), además de escribir el teorema de fluctuación-disipación (7.3). El capítulo 5 muestra la formulación y “algoritmo” para el cálculo del factor de estructura por la vía de las integrales de trayectoria (ecuación (7.2)), así como se ilustró el ejemplo del fluido Newtoniano en equilibrio. Finalmente, el planteamiento del problema para los casos del fluido Newtoniano fuera de equilibrio, fluido no Newtoniano (Maxwell) en y fuera de equilibrio así como sus respectivos resultados se ilustraron en el capítulo 6.

Los resultados mostrados en el capítulo 6 sobre el factor de estructura de un fluido de Maxwell en y fuera de equilibrio requieren una discusión adicional, con base en que desde los parámetros geométricos de los picos de Brillouin están relacionados con propiedades físicas del fluido y con la presencia de la diferencia de temperatura aplicada externamente. En primer lugar, los picos revelan el grado de correlación de las fluctuaciones de la densidad del fluido. Su altura indica la magnitud de la correlación. Su anchura media está relacionada con el coeficiente de atenuación del sonido y finalmente su posición en el eje de las frecuencias indica las frecuencias de la luz dispersada mayormente, y por ende, las dispersadas con mayor intensidad.

Para el argón líquido en equilibrio en el caso completo, los picos de Brillouin son simétricos alrededor de $\omega = 0$, donde se encuentra el mínimo $\mathbb{S}(0) = 8.98262 \times 10^{-42} \text{ g}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$. Los picos de Brillouin están centrados en $\pm\omega_0 = \pm 8.53593 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ y su altura es $\mathbb{S}(\pm\omega_0) = 2.49936 \times 10^{-39} \text{ g}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$. En la Figura 7.1 se muestra una amplificación a cada uno de los picos de Brillouin. El doblete de Brillouin está relacionado con el coeficiente de atenuación acústica Γ . El parámetro Γ está dado por la anchura media del pico. Para obtenerlo (numéricamente) se resuelve el siguiente problema

$$\frac{\mathbb{S}(\pm\omega_0)}{2} = \mathbb{S}(\omega_{1,2}^*) \Rightarrow \Gamma = \frac{|\omega_2^* - \omega_1^*|}{k^2},$$

Se encuentran las $\omega_{1,2}^*$ (respecto a un solo pico de Brillouin) tal que resuelvan la ecuación que se muestra a la izquierda de la flecha, para después dividir su diferencia absoluta entre k^2 . Para el caso de los fluidos en equilibrio, Γ es el mismo para ambos picos. El coeficiente de atenuación para el argón líquido en equilibrio es $\Gamma = 2289.56 \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

Para el caso sencillo para el argón líquido en equilibrio (Figura 7.2) se obtiene que los picos de Brillouin son simétricos alrededor de $\omega = 0$, donde se tiene un mínimo $\mathbb{S}(0) = 5.70951 \times 10^{-42} \text{ g}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$. La altura máxima de los picos se encuentra en $\pm\omega_0 = \pm 8.48623 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ con un valor de $\mathbb{S}(\pm\omega_0) = 3.21379 \times 10^{-39} \text{ g}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$. Como se mencionó en el capítulo anterior, la diferencia para estos valores entre el caso completo y simple son de orden muy bajo, sin embargo, el coeficiente de atenuación es $\Gamma = 1790.43 \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, cuya diferencia respecto al coeficiente de atenuación para el caso completo es del orden de 10^2 .

Las Figuras 7.3 y 7.4 son las gráficas para el factor de estructura en equilibrio del agua, en el caso completo y sencillo respectivamente. Para el caso completo, el doblete de Brillouin, simétrico alrededor de $\omega = 0$, alcanza la altura máxima en $\pm\omega_0 = \pm 1.46054 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ con un valor de $\mathbb{S}(\pm\omega_0) = 1.45972 \times 10^{-34} \text{ kg}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$. Su respectivo coeficiente de atenuación es $\Gamma = 1.37783 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^2$. Para el caso simple se obtienen los valores $\pm\omega_0 = \pm 1.44194 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $\mathbb{S}(\pm\omega_0) = 1.49944 \times 10^{-34} \text{ kg}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ y $\Gamma = 1.37606 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^2$. Para el agua, la diferencia de valores entre ambos casos no es grande, sin embargo, en el caso completo aparece el pico de Rayleigh. Las diferencias numéricas para el argón líquido y la aparición del pico de Rayleigh para el agua motivan a no emplear la simplificación $\gamma \approx 1$. La altura del pico de Rayleigh es $\mathbb{S}(0) = 7.27511 \times 10^{-35} \text{ kg}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ y su anchura media $B = 1.42071 \text{ s}^{-1}$.

Para el problema del fluido Newtoniano fuera de equilibrio, el factor de estructura muestra la dependencia con la diferencia de temperatura por unidad de longitud A . Realizando una variación de este parámetro, se estudia que ocurre con el factor de estructura para el argón líquido y el agua. Para este problema, ω_0 se recorre de manera asimétrica para el doblete de Brillouin y en el caso del pico de Rayleigh, su altura máxima ya no se encuentra en $\omega = 0$. Se toma ω_- como el punto donde el pico izquierdo toma su valor máximo, ω_+ para el derecho y ω_R para el pico de Rayleigh. Así, la altura máxima para el pico izquierdo, derecho y de Rayleigh son $\mathbb{S}(\omega_-)$, $\mathbb{S}(\omega_+)$ y $\mathbb{S}(\omega_R)$. Denotando la diferencia de alturas absoluta entre los picos de Brillouin como

$$\Delta\mathbb{S} = |\mathbb{S}(\omega_-) - \mathbb{S}(\omega_+)|,$$

se construye la Tabla 7.1 para el argón líquido fuera de equilibrio y en base sus datos, se construyen la Figuras 7.5 y 7.6. Se muestra que cuando A crece, la altura del pico izquierdo crece y la del pico derecho decrece. Al calcular la

diferencia absoluta entre alturas, se muestra que también es creciente con A . Además, se debe notar que ω_- y ω_+ sufren un corrimiento a la izquierda. De manera similar, tomando $\Gamma(\omega_-)$ para el pico izquierdo, $\Gamma(\omega_+)$ para el pico derecho y

$$\Delta\Gamma = |\Gamma(\omega_-) - \Gamma(\omega_+)|,$$

se construyen la Tabla 7.2 y la Figura 7.7 para el coeficiente de atenuación del sonido. Se muestra la misma situación pero invertida. Cuando A crece, $\Gamma(\omega_-)$ decrece y $\Gamma(\omega_+)$ crece, así como $\Delta\Gamma$ también crece. Esto muestra que si el pico de Brillouin crece en altura, debe decrecer en anchura y por tanto, su coeficiente de atenuación también decrece, y viceversa.

Para el agua fuera de equilibrio, los resultados no se muestran tan explícitamente debido a la resolución del graficador y no hay cambios numéricos en las primeras cifras significativas. Se denota como $\mathbb{S}(\omega_R)$ a la altura máxima del pico de Rayleigh y

$$\mathbb{S}^* = \mathbb{S}(\omega_R) - \mathbb{S}(\omega_R = 0),$$

es el crecimiento en la altura del pico de Rayleigh respecto al caso en equilibrio $A = 0$. Del mismo modo, la anchura media del pico de Rayleigh se denota $B(\omega)$ y su crecimiento es

$$B^* = B(\omega_R) - B(\omega_R = 0).$$

Se construyen las Tablas 7.3, 7.4 y 7.5 y en base a sus datos, se construyen las Figuras 7.8, 7.9, 7.10, 7.11 y 7.12. En ellas se muestra la importancia de las cantidades \mathbb{S}^* y B^* . Ambas cantidades son crecientes con A y muestran que la diferencia está presente 14 cifras significativas después. Lo mismo ocurre con los picos de Brillouin. La diferencia de alturas y coeficiente de atenuación del sonido entre picos está presente 8 significativas después.

En el problema del fluido de Maxwell solo se trabajó con el Tolueno. Para el caso en equilibrio, la Figura 7.13 muestra los picos de Brillouin para el Tolueno. No se encuentra presente el pico de Rayleigh. Los picos de Brillouin encuentran su altura máxima en $\pm\omega_0 = 12771.4\text{s}^{-1}$ con un valor de $\mathbb{S}(\pm\omega_0) = 1.79787 \times 10^{-27} \text{kg}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$. Su coeficiente de atenuación del sonido tiene un valor de $\Gamma = 11.2349\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2$. Para el pico de Rayleigh, su altura tiene un valor $\mathbb{S}(0) = 3.7734 \times 10^{-11} \text{kg}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$, por lo cual es 16 ordenes de magnitud mayor a los picos de Brillouin. Su anchura media es de $B = 2.80387 \times 10^{-14} \text{s}^{-1}$.

Finalmente, para el problema del fluido de Maxwell fuera de equilibrio se combinaron los dos problemas anteriores. Para el doblete de Brillouin se repiten cualitativamente los resultados de problemas anteriores, esto se muestra numéricamente en las Tablas 7.6 y 7.7 y gráficamente en las Figuras 7.14, 7.15 y 7.16. Es el pico de Rayleigh el que sufre cambios radicales. En la Figura 7.17 se muestra como la parte izquierda de este "pico" de Rayleigh adopta valores negativos y su mínimo es decreciente respecto de A , mientras que la parte derecha sigue siendo positiva y mostrando un comportamiento habitual, lo único a destacar de la parte derecha es que el factor de estructura decrece más lentamente conforme A aumenta. Al no tener presente una interpretación física de este cambio, no se procede el estudio de esta línea de Rayleigh.

Para concluir esta tesis, se realizan una serie de observaciones:

1. El valor de k está determinado por la condición de Bragg, la cual a su vez está determinada por la magnitud del vector de onda incidente k_i y el ángulo de dispersión θ . k_i está dado por el inverso de λ_i , la longitud de onda incidente. En la literatura revisada no se indica ningún tipo de condición experimental sobre θ y teóricamente solo se dice que θ es pequeño, sin embargo, no se expresa que tan pequeño es [1], [2].
2. García Colín [3] toma resultados de [2] para la dispersión de luz en el agua, resultados que toma como base para la comprobación experimental de la TIL estocástica. En este estudio, Baysens enumera una serie de complicaciones experimentales y menciona como sus resultados, al compararse por lo predicho en la teoría tienen cierta discrepancia y no puede establecer a que se debe ésta misma. Aunque directamente se verifica cualitativamente lo mostrado por la teoría, esa incertidumbre no permite establecer al experimento de dispersión de luz para un fluido fuera del equilibrio como la comprobación experimental de la TIL estocástica.
3. No existen condiciones claras para la diferencia de temperatura por unidad de longitud A . Es claro que para un fluido [16], [17], [18], [19], [20] sus propiedades termodinámicas varían con la temperatura. Ni en esta tesis ni en [2], donde Baysens emplea $A = 100 \text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$, se ve reflejado este hecho, por lo tanto, los resultados teóricos pueden y deben afinarse aún más tomando en cuenta esta consideración.
4. En esta tesis se mostró que la aproximación $\gamma \approx 1$ no es adecuada por diversas razones. Entre ellas, que aniquila la contribución de A para el problema fuera de equilibrio. Esto contradice a los resultados de Haro

[15] y Beysens [2], donde se escribe el factor de estructura para el fluido fuera de equilibrio tomando dicha aproximación y mostrando su dependencia en A . Más aún, Haro y Beysens muestran la aparición del pico de Rayleigh aún cuando en esta tesis se establece que una condición necesaria para que aparezca es que no se debe tomar la aproximación $\gamma \approx 1$.

5. Es importante mencionar que, en el caso de Haro [15], el factor de estructura se calcula como la suma de tres funciones de correlación independientes, cada una representando uno de los tres picos de Rayleigh-Brillouin. Esto cualitativamente es similar al análisis mostrado por las gráficas y tablas de datos de esta tesis. Sin embargo, por esa vía, se presupone la forma del pico de Rayleigh con la forma de una distribución de Lorentz, lo cual en el caso del fluido de Maxwell fuera de equilibrio no es así.
6. Ningún trabajo previo mostró todos los rasgos para el factor de estructura que si me muestran en esta tesis. Aquí, se mostró la dependencia del factor de estructura respecto a todos los parámetros termodinámicos y experimentales relevantes; el corrimiento que sufren los picos de Brillouin y el pico Rayleigh en las frecuencias para el problema fuera de equilibrio; la dependencia de la altura de los picos de Brillouin y de Γ respecto de A ; los valores negativos que toma el factor de estructura para el problema del fluido de Maxwell fuera de equilibrio; las expresiones explícitas para el factor de estructura para todos los problemas abordados; la simetría esférica y cilíndrica explícitas en los problemas dentro y fuera de equilibrio, respectivamente; y, un procedimiento a seguir para el cálculo del factor de estructura con pasos claros y fundamentados en la aplicación de integrales de trayectoria a la TIL estocástica.
7. No existe información experimental sobre la dispersión de luz para un fluido de Maxwell fuera de equilibrio.

Este trabajo de tesis puede extenderse en dos direcciones. Por un lado, en el tratamiento de problemas no lineales. Como se mencionó a lo largo del trabajo, una suposición que se hizo fue que el fluido no estaba lejos de equilibrio. Esto se logra aplicando diferencias de temperatura pequeñas. Si se quiere alejar al sistema del equilibrio deben aplicarse diferencias de temperaturas mayores. Esto haría que las ecuaciones dinámicas de la TIL dejaran de ser aplicables. La representación de las ecuaciones no lineales en forma de integrales de trayectoria es, hasta donde sé, un problema abierto en el caso de fenómenos de dispersión de luz en fluidos no Newtonianos. Por otro lado, no encontré en la literatura datos experimentales sobre el factor de estructura de fluidos no-newtonianos fuera de equilibrio. Por ello, creo que la realización de la experimentación correspondiente a esos casos es también un problema abierto.

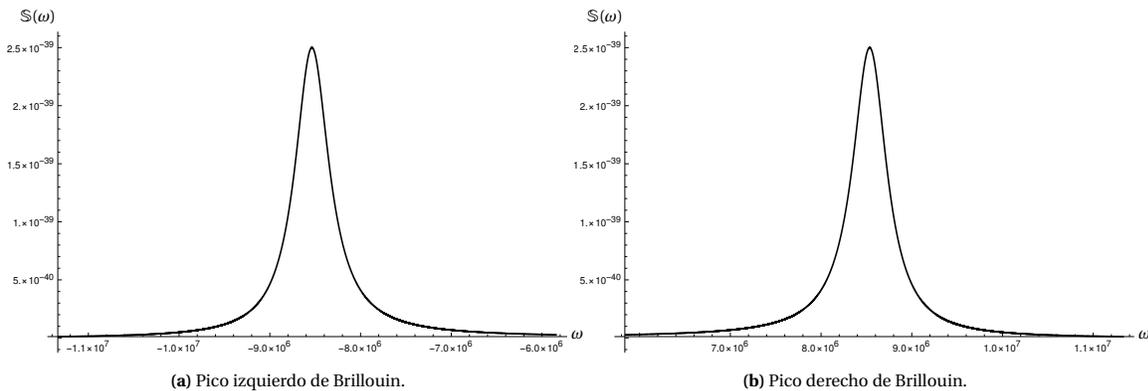


Figura 7.1: Acercamiento a los picos de Brillouin para el argón líquido en equilibrio. Caso completo.

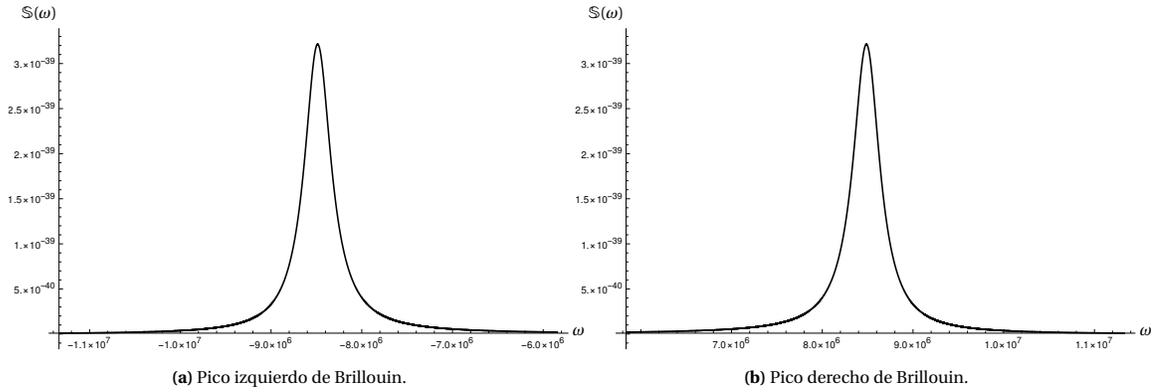


Figura 7.2: Acercamiento a los picos de Brillouin para el argón líquido en equilibrio. Caso simple.

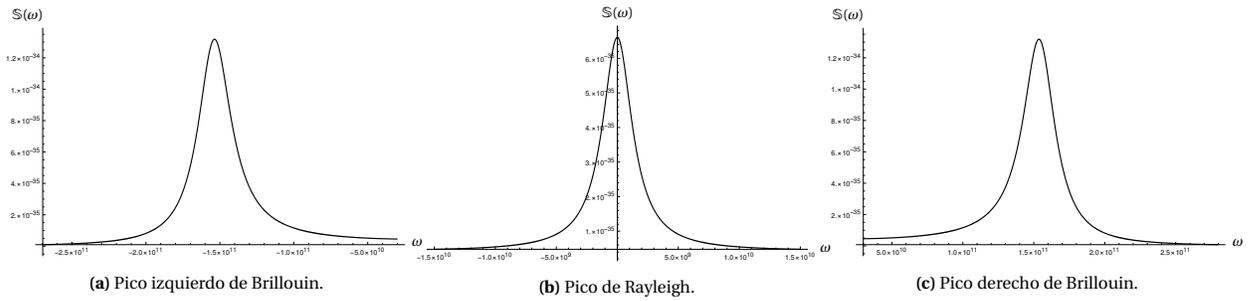


Figura 7.3: Acercamiento a los picos de Rayleigh-Brillouin para el agua en equilibrio. Caso completo.

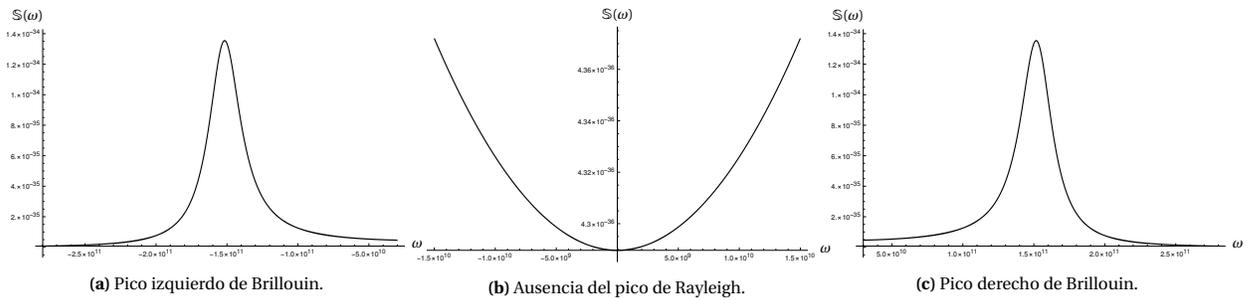


Figura 7.4: Acercamiento a los picos de Brillouin para el agua en equilibrio. Caso simple.

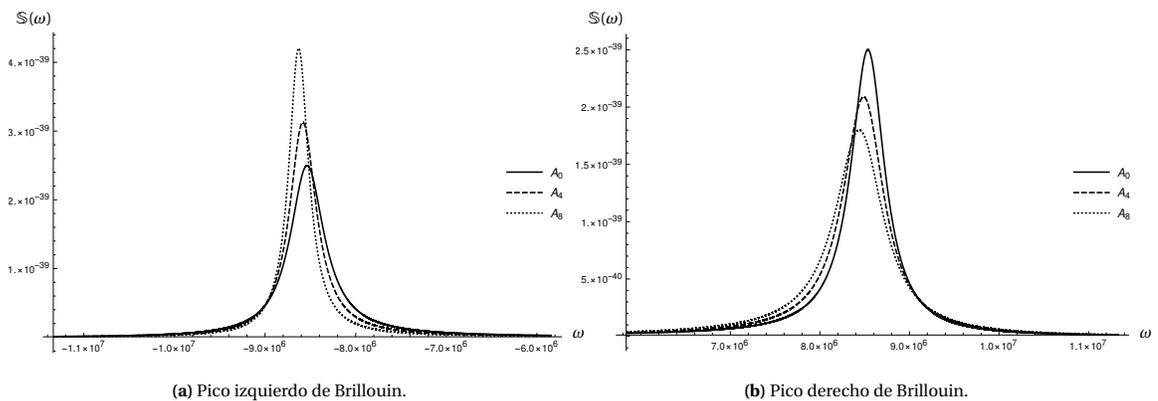


Figura 7.5: Acercamiento a los picos de Brillouin para el argón líquido fuera de equilibrio. $A_0 = 0$, $A_4 = 4\text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $A_8 = 8\text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$.

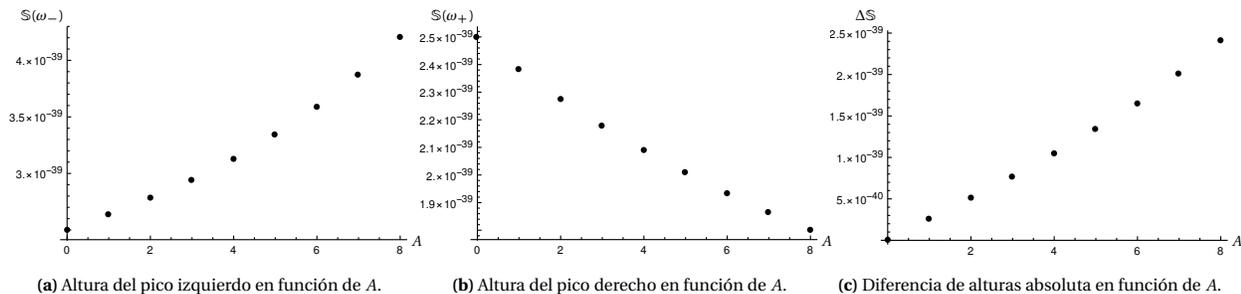


Figura 7.6: Altura de los picos de Brillouin en función de A para el argón líquido fuera de equilibrio.

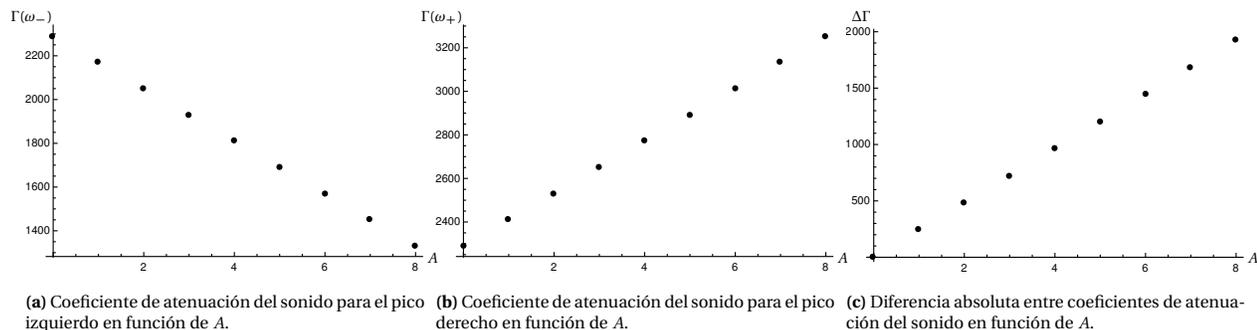


Figura 7.7: Coeficiente de atenuación del sonido de los picos de Brillouin en función de A para el argón líquido fuera de equilibrio.

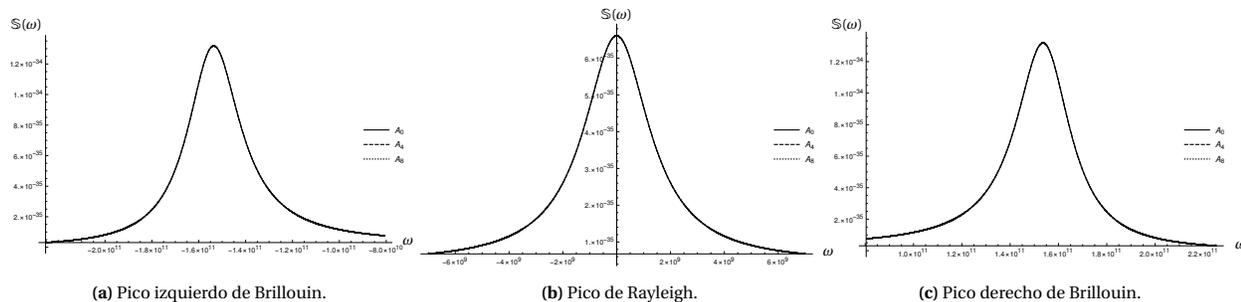


Figura 7.8: Acercamiento a los picos de Rayleigh-Brillouin para el agua fuera de equilibrio. $A_0 = 0$, $A_4 = 40 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$ y $A_8 = 80 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$.

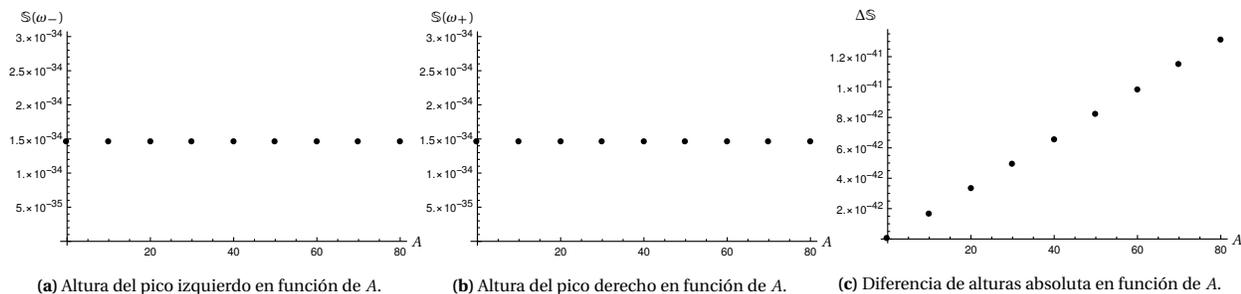


Figura 7.9: Altura de los picos de Brillouin en función de A para el agua fuera de equilibrio.

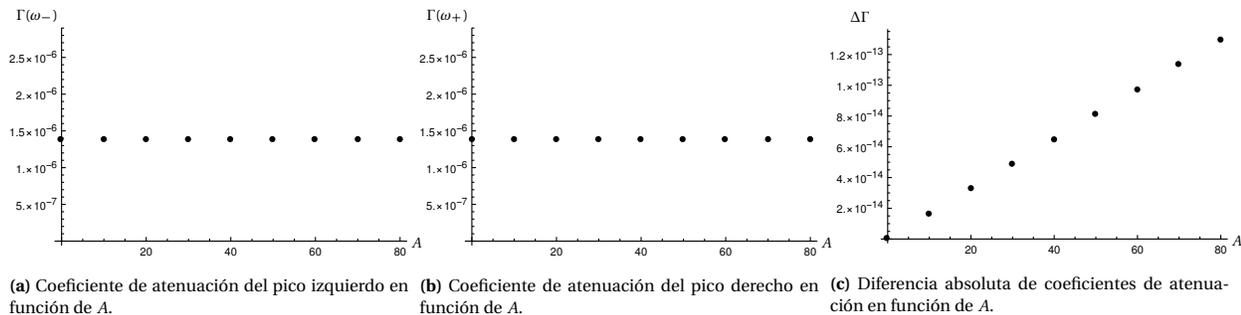


Figura 7.10: Coeficiente de atenuación de los picos de Brillouin en función de A para el agua fuera de equilibrio.

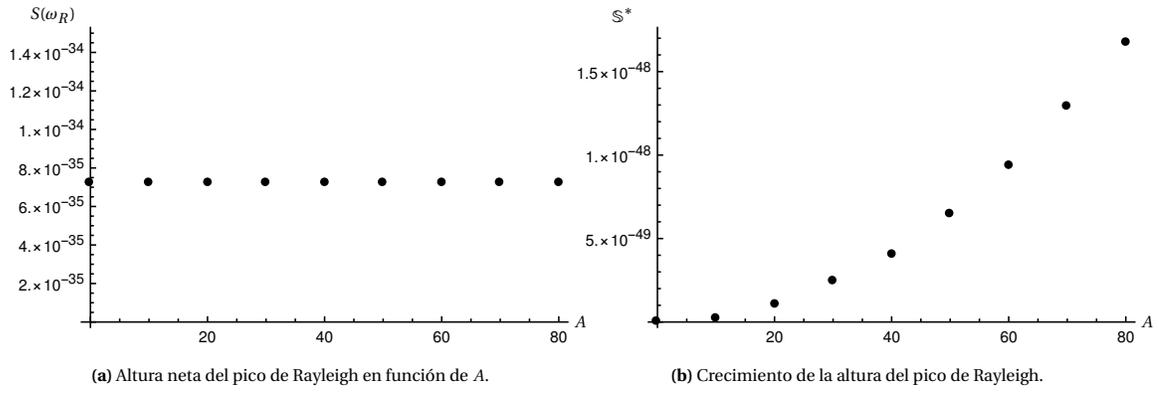


Figura 7.11: Altura del pico de Rayleigh para el agua fuera de equilibrio en función de A .

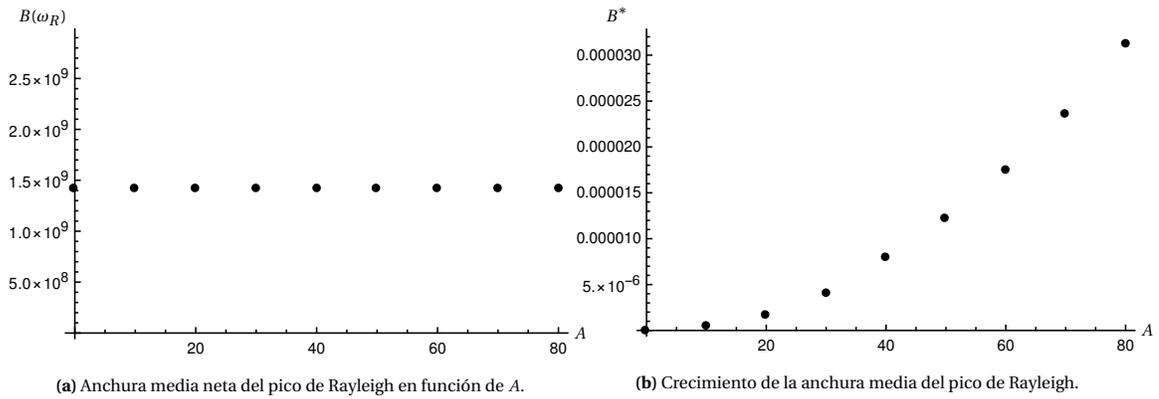


Figura 7.12: Anchura media del pico de Rayleigh para el agua fuera de equilibrio en función de A .

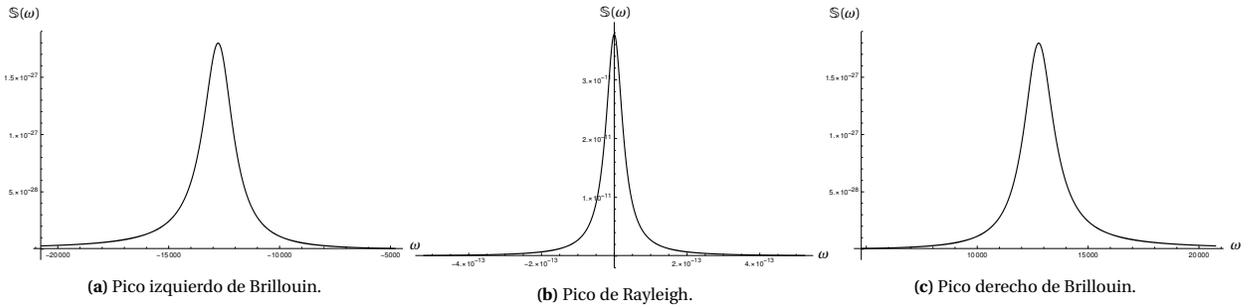


Figura 7.13: Acercamiento a los picos de Rayleigh-Brillouin para el tolueno en equilibrio.

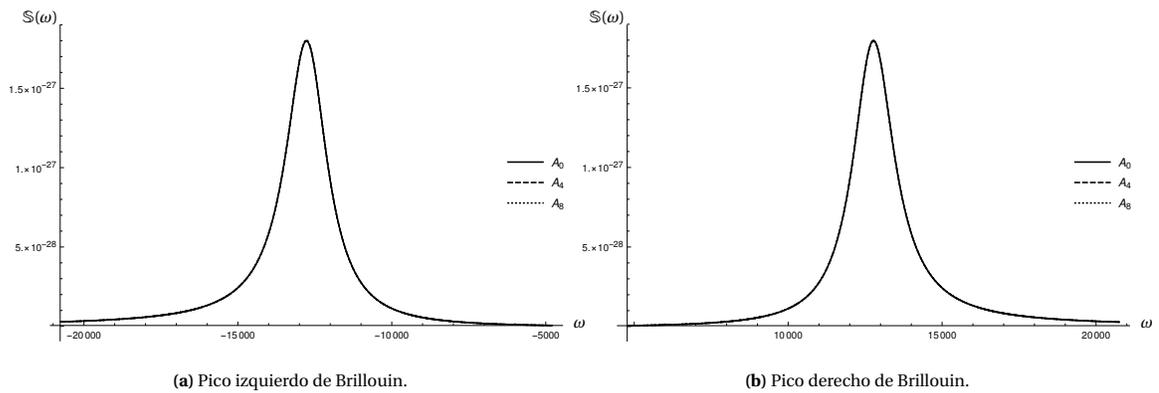


Figura 7.14: Acercamiento a los picos de Brillouin para el tolueno fuera del equilibrio. $A_0 = 0$, $A_4 = 80\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$, $A_8 = 160\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$.

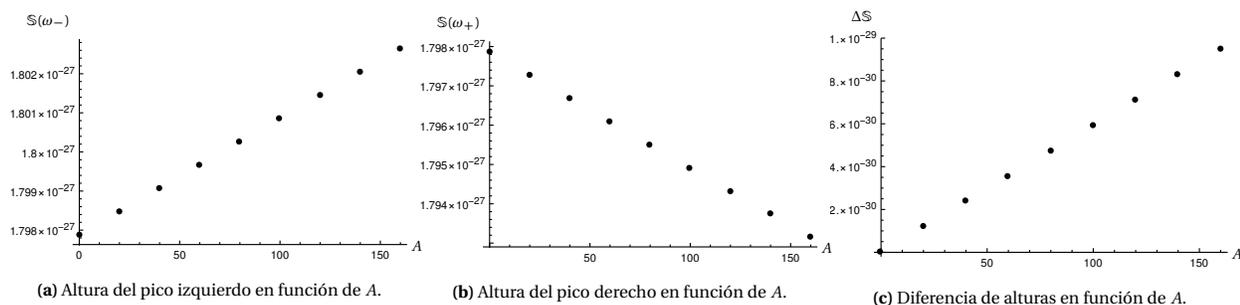


Figura 7.15: Altura de los picos de Brillouin en función de A para el tolueno fuera de equilibrio.

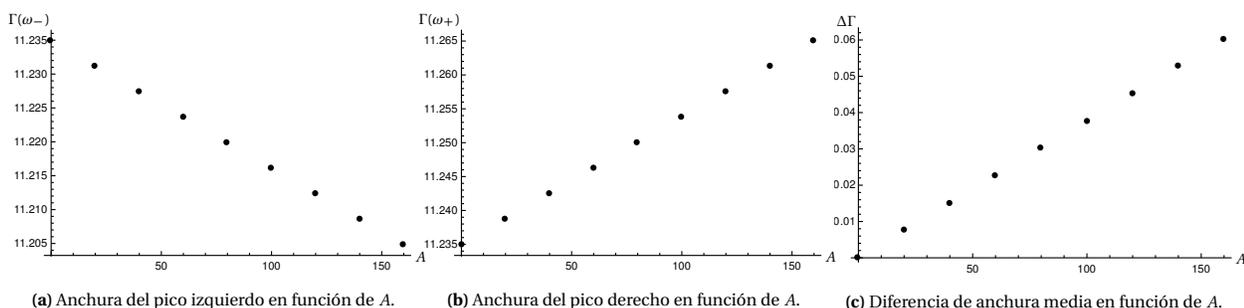


Figura 7.16: Anchura media de los picos de Brillouin respecto al gradiente insertado A para el Tolueno fuera de equilibrio.

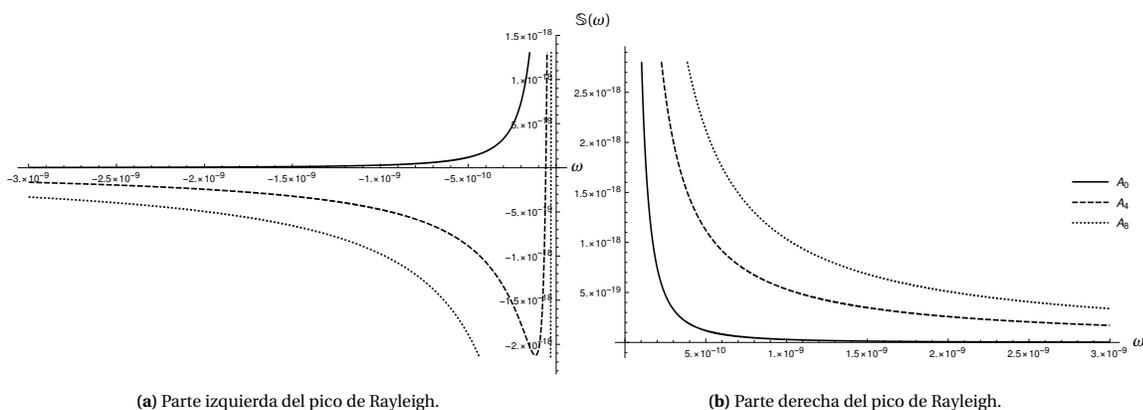


Figura 7.17: Acercamiento al pico de Rayleigh para el tolueno fuera del equilibrio. $A_0 = 0$, $A_4 = 80 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$, $A_8 = 160 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$.

| $A \text{ [K} \cdot \text{cm}^{-1}]$ | $\omega_- \text{ [} 10^6 \text{ s}^{-1}]$ | $\omega_+ \text{ [} 10^6 \text{ s}^{-1}]$ | $\mathcal{S}(\omega_-) \text{ [} 10^{-39} \text{ g}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}]$ | $\mathcal{S}(\omega_+) \text{ [} 10^{-39} \text{ g}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}]$ | $\Delta \mathcal{S} \text{ [} \text{g}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}]$ |
|--------------------------------------|---|---|---|---|--|
| 0.0 | -8.53593 | 8.53593 | 2.49936 | 2.49936 | 0 |
| 1.0 | -8.54775 | 8.52406 | 2.63016 | 2.38159 | 2.48577×10^{-40} |
| 2.0 | -8.55952 | 8.51214 | 2.77626 | 2.27499 | 5.01277×10^{-40} |
| 3.0 | -8.57124 | 8.50016 | 2.94051 | 2.17805 | 7.62453×10^{-40} |
| 4.0 | -8.58291 | 8.48813 | 3.12648 | 2.08953 | 1.03694×10^{-39} |
| 5.0 | -8.59452 | 8.47605 | 3.33878 | 2.00838 | 1.3304×10^{-39} |
| 6.0 | -8.60609 | 8.46392 | 3.58342 | 1.93372 | 1.6497×10^{-39} |
| 7.0 | -8.61761 | 8.45173 | 3.86838 | 1.86481 | 2.00357×10^{-39} |
| 8.0 | -8.62907 | 8.43949 | 4.20449 | 1.80101 | 2.40348×10^{-39} |

Tabla 7.1: Argón líquido fuera del equilibrio: altura máxima de los picos de Brillouin y diferencia entre alturas absoluta respecto a A .

| A [$\text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$] | ω_- [10^6s^{-1}] | ω_+ [10^6s^{-1}] | $\Gamma(\omega_-)$ [$\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^2$] | $\Gamma(\omega_+)$ [$\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^2$] | $\Delta\Gamma$ [$\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^2$] |
|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|--|--|
| 0.0 | -8.53593 | 8.53593 | 2289.56 | 2289.56 | 0 |
| 1.0 | -8.54775 | 8.52406 | 2169.42 | 2409.77 | 240.357 |
| 2.0 | -8.55952 | 8.51214 | 2049.34 | 2530.06 | 480.714 |
| 3.0 | -8.57124 | 8.50016 | 1929.34 | 2650.41 | 721.071 |
| 4.0 | -8.58291 | 8.48813 | 1809.41 | 2770.84 | 961.426 |
| 5.0 | -8.59452 | 8.47605 | 1689.55 | 2891.33 | 1201.78 |
| 6.0 | -8.60609 | 8.46392 | 1569.77 | 3011.9 | 1442.13 |
| 7.0 | -8.61761 | 8.45173 | 1450.05 | 3132.53 | 1682.48 |
| 8.0 | -8.62907 | 8.43949 | 1330.4 | 3253.23 | 1922.83 |

Tabla 7.2: Argón líquido fuera del equilibrio: coeficiente de atenuación del sonido de los picos de Brillouin y diferencia entre coeficientes absoluta respecto a A .

| A [$\text{K}\cdot\text{m}^{-1}$] | ω_- [10^{11}s^{-1}] | ω_+ [10^{11}s^{-1}] | $\mathbb{S}(\omega_-)$ [$10^{-34}\text{kg}^3\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$] | $\mathbb{S}(\omega_+)$ [$10^{-34}\text{kg}^3\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$] | $\Delta\mathbb{S}$ [$\text{kg}^3\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$] |
|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|---|---|
| 0.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.45972 | 1.45972 | 0 |
| 10.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.45972 | 1.45972 | 1.63916×10^{-42} |
| 20.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.45972 | 1.45972 | 3.27832×10^{-42} |
| 30.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.45972 | 1.45972 | 4.91748×10^{-42} |
| 40.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.45972 | 1.45972 | 6.55664×10^{-42} |
| 50.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.45972 | 1.45972 | 8.19581×10^{-42} |
| 60.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.45972 | 1.45972 | 9.83497×10^{-42} |
| 70.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.45972 | 1.45972 | 1.14741×10^{-41} |
| 80.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.45972 | 1.45972 | 1.31133×10^{-41} |

Tabla 7.3: Agua fuera del equilibrio: altura máxima de los picos de Brillouin y diferencia entre alturas absoluta respecto a A .

| A [$\text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$] | ω_- [10^6s^{-1}] | ω_+ [10^6s^{-1}] | $\Gamma(\omega_-)$ [$10^{-6} \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^2$] | $\Gamma(\omega_+)$ [$10^{-6} \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^2$] | $\Delta\Gamma$ [$\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^2$] |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--|--|
| 0.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.37783 | 1.37783 | 0 |
| 10.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.37783 | 1.37783 | 1.61999×10^{-14} |
| 20.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.37783 | 1.37783 | 3.23998×10^{-14} |
| 30.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.37783 | 1.37783 | 4.85998×10^{-14} |
| 40.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.37783 | 1.37783 | 6.47997×10^{-14} |
| 50.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.37783 | 1.37783 | 8.09996×10^{-14} |
| 60.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.37783 | 1.37783 | 9.71995×10^{-14} |
| 70.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.37783 | 1.37783 | 1.13399×10^{-13} |
| 80.0 | -1.46054 | 1.46054 | 1.37783 | 1.37783 | 1.29599×10^{-13} |

Tabla 7.4: Agua fuera del equilibrio: coeficiente de atenuación del sonido de los picos de Brillouin y diferencia entre coeficientes absoluta respecto a A .

| A [$\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$] | ω_R [s^{-1}] | $\mathcal{S}(\omega_R)$ [$10^{-35} \text{kg}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$] | \mathcal{S}^* [$\text{kg}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$] | $B(\omega_R)$ [10^9s^{-1}] | B^* [s^{-1}] |
|--|--------------------------------|---|--|--|---------------------------|
| 0.0 | 0 | 7.27511 | 0 | 1.42071 | 0 |
| 10.0 | 26.1257 | 7.27511 | 2.13821×10^{-50} | 1.42071 | 4.76837×10^{-7} |
| 20.0 | 52.2514 | 7.27511 | 1.06911×10^{-49} | 1.42071 | 1.66893×10^{-6} |
| 30.0 | 78.3771 | 7.27511 | 2.45894×10^{-49} | 1.42071 | 4.05312×10^{-6} |
| 40.0 | 104.503 | 7.27511 | 4.0626×10^{-49} | 1.42071 | 7.86781×10^{-6} |
| 50.0 | 130.629 | 7.27511 | 6.52155×10^{-49} | 1.42071 | 1.21593×10^{-5} |
| 60.0 | 156.754 | 7.27511 | 9.40813×10^{-49} | 1.42071 | 1.74046×10^{-5} |
| 70.0 | 182.88 | 7.27511 | 1.29362×10^{-48} | 1.42071 | 2.36034×10^{-5} |
| 80.0 | 209.006 | 7.27511 | 1.6785×10^{-48} | 1.42071 | 3.12328×10^{-5} |

Tabla 7.5: Agua fuera del equilibrio: Parámetros para el pico de Rayleigh respecto a A .

| A [$\text{K}\cdot\text{m}^{-1}$] | ω_- [s^{-1}] | ω_+ [s^{-1}] | $\mathcal{S}(\omega_-)$ [$10^{-27}\text{kg}^3\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$] | $\mathcal{S}(\omega_+)$ [$10^{-27}\text{kg}^3\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$] | $\Delta\mathcal{S}$ [$10^{-30}\text{kg}^3\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$] |
|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|--|--|
| 0.0 | -12771.4 | 12771.4 | 1.79787 | 1.79787 | 0 |
| 20.0 | -12771.4 | 12771.4 | 1.79846 | 1.79728 | 1.1856 |
| 40.0 | -12771.5 | 12771.3 | 1.79906 | 1.79668 | 2.3712 |
| 60.0 | -12771.5 | 12771.3 | 1.79965 | 1.79609 | 3.5568 |
| 80.0 | -12771.6 | 12771.2 | 1.80024 | 1.7955 | 4.7424 |
| 100.0 | -12771.6 | 12771.2 | 1.80084 | 1.79491 | 5.928 |
| 120.0 | -12771.7 | 12771.1 | 1.80143 | 1.45972 | 7.11361 |
| 140.0 | -12771.7 | 12771.1 | 1.80203 | 1.45972 | 8.29923 |
| 160.0 | -12771.7 | 12771.1 | 1.80262 | 1.45972 | 9.48485 |

Tabla 7.6: Tolueno fuera del equilibrio: altura máxima de los picos de Brillouin y diferencia entre alturas absoluta respecto a A .

| A [$\text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$] | ω_- [10^6s^{-1}] | ω_+ [10^6s^{-1}] | $\Gamma(\omega_-)$ [$\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^2$] | $\Gamma(\omega_+)$ [$\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^2$] | $\Delta\Gamma$ [$\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^2$] |
|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|--|--|
| 0.0 | -12771.4 | 12771.4 | 11.2349 | 11.2349 | 0 |
| 20.0 | -12771.4 | 12771.4 | 11.2311 | 11.2386 | 0.00753138 |
| 40.0 | -12771.5 | 12771.3 | 11.2273 | 11.2424 | 0.0150628 |
| 60.0 | -12771.5 | 12771.3 | 11.2236 | 11.2462 | 0.0225942 |
| 80.0 | -12771.6 | 12771.2 | 11.2198 | 11.2499 | 0.0301255 |
| 100.0 | -12771.6 | 12771.2 | 11.216 | 11.2537 | 0.0376569 |
| 120.0 | -12771.7 | 12771.1 | 11.2123 | 11.2575 | 0.0451883 |
| 140.0 | -12771.7 | 12771.1 | 11.2085 | 11.2612 | 0.0527197 |
| 160.0 | -12771.7 | 12771.1 | 11.2047 | 11.265 | 0.0602511 |

Tabla 7.7: Tolueno fuera del equilibrio: coeficiente de atenuación del sonido de los picos de Brillouin y diferencia entre coeficientes absoluta respecto a A .

| Símbolo | Parámetro |
|-------------------------------|--|
| \vec{a} | Vector general de variables aleatorias |
| $\tilde{\rho}, \tilde{T}$ | Fluctuación de la densidad y la temperatura |
| ρ_0, T_0 | Densidad y temperatura promedio |
| \vec{u} | Velocidad baricéntrica |
| $\mathbb{S}(\vec{k}, \omega)$ | Factor de estructura |
| I_{if}^α | Espectro de dispersión de luz para un fluido monoatómico |
| \hat{n}_i, \hat{n}_s | Dirección de polarización incidente y dispersada |
| \vec{k} | Cambio en el vector de onda dado por la condición de Bragg |
| ω | Frecuencia angular |
| t | Tiempo |
| \underline{H} | Matriz de Langevin |
| \underline{Q} | Matriz de correlación del ruido o magnitud del ruido |
| η, ζ | Viscosidad cortante y viscosidad volumétrica |
| κ_T, D_T | Conductividad térmica y difusividad térmica |
| C_p | Capacidad calorífica a presión constante |
| C_v | Capacidad calorífica a volumen constante |
| c_T | Velocidad del sonido |
| k_B | Constante de Boltzmann |
| Γ | Coefficiente de atenuación del sonido |
| A | Diferencia de temperatura por unidad de longitud |
| t_r | Tiempo de relajación |
| T_H | Temperatura caliente |
| T_C | Temperatura fría |
| L | Longitud o espesor del sistema |

Tabla 7.8: Notación para el Capítulo 6.

Fluctuaciones y funciones de correlación en el tiempo

En el experimento, el campo incidente es lo suficientemente débil para asumir que el sistema responde linealmente ante él. El problema básico consiste en describir la respuesta de un sistema en equilibrio ante este campo, o de manera más precisa, los cambios que presenta el campo debido a la interacción con el sistema. Cuando dos sistemas están débilmente acoplados (como en el caso de la radiación débilmente acoplada a la materia), basta con conocer como un sistema se comporta en ausencia del acoplamiento para poder describir la forma en que un sistema responde respecto al otro. Esto permite escribir la respuesta de un sistema en relación con otro en términos de las funciones de correlación en el tiempo de las variables dinámicas.

Las funciones de correlación se han vuelto muy útiles en el estudio de la física estadística y espectroscopia en los últimos años. Proporcionan un método conciso para expresar en qué grado dos propiedades dinámicas están correlacionadas en el tiempo.

Se considera una propiedad A que dependa de la posición y momento de todas las partículas del sistema. En virtud del movimiento térmico, la posición y momento de las partículas se encuentran en cambio constante en el tiempo. lo cual puede parecer aleatorio y así, la propiedad $A(t)$ parecerá un patrón de ruido.

Es claro que para un experimento, la medición de la propiedad de bulto A para un sistema en equilibrio es simplemente el promedio en el tiempo

$$\mathbf{A}(t_0, T) = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t) dt \quad (\text{A.1})$$

con t_0 el instante en el tiempo cuando inicia la medición y T es el tiempo de medición de la propiedad A . El promedio es significativo cuando T es grande comparado con el tiempo de la fluctuación. El experimento ideal es aquel en el que A es promediado en un tiempo de medición infinito

$$\mathbf{A}(t_0) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t) dt. \quad (\text{A.2})$$

En general, $A(t) \neq A(t+\tau)$ para tiempos t y $t+\tau$, con τ un tiempo distinto de cero. Cuando τ es muy pequeño comparado con el tiempo en que ocurre una fluctuación, $A(t+\tau)$ tendrá un valor muy cercano a $A(t)$. Cuando τ crece la desviación de $A(t+\tau)$ respecto de $A(t)$ es más probable que sea distinta de cero. De este modo, se puede decir que el valor $A(t+\tau)$ está correlacionado con $A(t)$ cuando τ es pequeño. Pero esta correlación se pierde cuando τ se vuelve grande comparado con el tiempo de las fluctuaciones. De esta manera se siguen las aproximaciones

$$\langle A \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j, \quad (\text{A.3})$$

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j A_{j+n}, \quad (\text{A.4})$$

donde A_j es el valor de A al inicio del j -ésimo intervalo de los N intervalos que esta dividido el tiempo de medición T . La aproximación mejora para el tiempo infinito con los intervalos $\Delta t \rightarrow 0$. A continuación se muestra como la función de correlación en el tiempo varía con el tiempo. Para una señal de ruido de $A(t)$ se nota que varios términos $A_j A_{j+n}$ son negativos, consecuentemente en la suma incluirá términos que se cancelarán mutuamente. Considerando el caso de $\langle A(0)A(0) \rangle$ se tiene la suma

$$\sum_j A_j A_j = \sum_j A_j^2. \quad (\text{A.5})$$

Como todos los términos $A_j^2 \geq 0$ se espera que la suma total sea grande. Esto implica que

$$\sum_j A_j^2 \geq \sum_j A_j A_{j+n}, \quad (\text{A.6})$$

o de forma equivalente

$$\langle A(0)^2 \rangle \geq \langle A(0)A(\tau) \rangle. \quad (\text{A.7})$$

Esto último indica que la función de autocorrelación se mantiene el mismo valor para todos los valores de τ , que es el caso en que A es una constante de movimiento, o decae desde su valor inicial. De aquí en adelante, se espera que la función de autocorrelación de una propiedad A no conservada decae de su valor inicial $\langle A^2 \rangle$. Para tiempos τ grandes comparados con el tiempo de fluctuación de A , se espera que $A(t)$ y $A(t + \tau)$ no estén correlacionados. Entonces se tiene

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle A(0)A(\tau) \rangle = \langle A(0) \rangle \langle A(\tau) \rangle = \langle A \rangle^2. \quad (\text{A.8})$$

De este modo, se entiende que la función de autocorrelación decae desde su valor inicial $\langle A^2 \rangle$ hasta su valor final $\langle A \rangle^2$.

En muchas aplicaciones, la función de autocorrelación decae como una exponencial, de modo que

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle = \langle A \rangle^2 + [\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2] \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_r}\right) \quad (\text{A.9})$$

donde τ_r es el tiempo de relajación, el cual representa el tiempo de decaimiento de la propiedad A . Definiendo la fluctuación de la propiedad A como

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle, \quad (\text{A.10})$$

es fácil demostrar que

$$\langle \delta A(0)\delta A(\tau) \rangle = \langle A(0)A(\tau) \rangle - \langle A \rangle^2, \quad (\text{A.11})$$

y

$$\langle \delta A^2 \rangle = \langle \delta A(0)\delta A(0) \rangle = [\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2]. \quad (\text{A.12})$$

Combinando estas últimas cuatro expresiones se obtiene

$$\langle \delta A(0)\delta A(\tau) \rangle = \langle \delta A^2 \rangle \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_r}\right). \quad (\text{A.13})$$

No todas las fluctuaciones decaen exponencialmente. Frecuentemente se requiere un parámetro que tipifique la escala de tiempo para el decaimiento de las correlaciones, de este modo se define

$$\tau_c \equiv \int_0^\infty \frac{\langle \delta A(0)\delta A(\tau) \rangle}{\langle \delta A^2 \rangle} d\tau. \quad (\text{A.14})$$

Para el decaimiento exponencial, $\tau_c = \tau_r$.

| Símbolo | Parámetro |
|--------------|---|
| A | Propiedad que se mide del sistema |
| \mathbf{A} | Propiedad A de bulto |
| t | Tiempo |
| τ | Tiempo distinto a t |
| T | Tiempo de medición |
| t_0 | Tiempo inicial de la medición |
| N | Número total de intervalos en los que está dividido T |
| j | j -ésimo intervalo de los N intervalos de T |
| τ_r | Tiempo de relajación del decaimiento exponencial |
| τ_c | Tiempo de decaimiento |

Tabla A.1: Notación para el Apéndice A.

Funciones de correlación temporales y la densidad espectral

De acuerdo con el teorema ergódico de Birkhoff, los promedios en el tiempo y en el ensamble son equivalentes si el sistema es ergódico. La teoría sobre el ensamble y los resultados experimentales son consistentes y por lo tanto, esta equivalencia se tiene dada. De este modo, esta sección se dedica a los promedios en el ensamble de los sistemas tanto clásicos como cuánticos.

Una propiedad A es una función del estado $\bar{\Gamma}_t$ del sistema, es decir, de la especificación de sus f posiciones generalizadas ($\bar{r}_1(t), \dots, \bar{r}_f(t)$) y sus f momentos generalizados ($\bar{p}_1(t), \dots, \bar{p}_f(t)$) correspondientes a las f partículas del sistema. De este modo se tiene $A(t) = A(\bar{\Gamma}_t)$. Ejemplos de estas propiedades son temperatura y la densidad en una región del sistema. Una propiedad del sistema evolucionará en el tiempo a menos que sea una constante.

La función de correlación temporal en el ensamble de la propiedad A se define como

$$\langle A^*(0)A(t) \rangle \equiv \int \rho(\bar{\Gamma}_0) A(\bar{\Gamma}_0) A(\bar{\Gamma}_t) d\Gamma_0, \quad (\text{B.1})$$

donde el producto $A(\bar{\Gamma}_0)A(\bar{\Gamma}_t)$ depende del tiempo y del estado $\bar{\Gamma}_0$ y $\rho(\bar{\Gamma}_0)d\Gamma_0$ es la probabilidad de encontrar el sistema en el estado inicial $\bar{\Gamma}_0$.

La densidad espectral (o espectro de potencia) $I_A(\omega)$ de una función de correlación en el tiempo $\langle A(0)A(t) \rangle$ se define como

$$I_A(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle A^*(0)A(t) \rangle \exp[-i\omega t], \quad (\text{B.2})$$

con A^* el complejo conjugado de A .

De este modo, $\langle A^*(0)A(t) \rangle$ y $I_A(\omega)$ son la transformada de Fourier de la otra y la determinación experimental de una es suficiente para la determinación de la otra. De hecho, $I_A(\omega)$ es muy frecuentemente medida directamente en el experimento. Se debe notar que el valor cuadrático medio de la propiedad A se encuentra haciendo $t = 0$ de modo que se procede de la siguiente manera

$$\langle |A|^2 \rangle = \langle |A(0)|^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega I_A(\omega). \quad (\text{B.3})$$

De esta última expresión se interpreta que $I_A(\omega)d\omega$ es la cantidad de $|A|^2$ en el intervalo de frecuencia $(\omega, \omega + d\omega)$. Esto se ilustra a continuación:

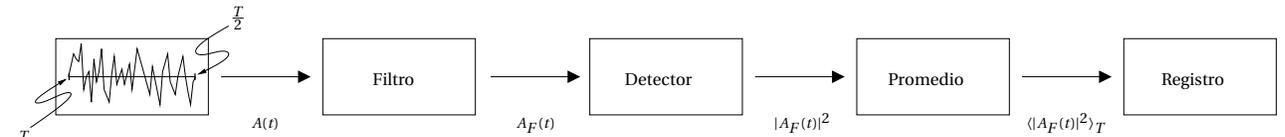


Figura B.1: Esquema del proceso de registro de la magnitud A .

Una función $A(t)$ medida sobre el intervalo $(-\frac{T}{2}, \frac{T}{2})$ siempre puede expresarse en términos de sus componentes de Fourier como

$$A(t) = \frac{1}{\sqrt{T}} \sum_n A_n \exp i\omega_n t, \quad (\text{B.4})$$

donde $\omega_n = \frac{2\pi}{T}n$ y $\{A_n\}$ son los coeficientes de Fourier. Al pasar por el filtro, algunas frecuencias de A_T son filtradas, con un conjunto de coeficientes F_n y permitiendo que varios de ellos sean nulos, la señal filtrada de A_T es

$$A_F(t) = \frac{1}{\sqrt{T}} \sum_n F_n A_n \exp i\omega_n t. \quad (\text{B.5})$$

La salida del detector debe ser proporcional al cuadrado de la función

$$|A_F(t)|^2 = \frac{1}{T} \sum_{n,n'} F_{n'} F_n A_{n'}^* A_n \exp i(\omega_n - \omega_{n'}) t, \quad (\text{B.6})$$

y al promediar

$$\langle |A_F(t)|^2 \rangle_T = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} \frac{dt}{T} \sum_{n,n'} F_{n'} F_n A_{n'}^* A_n \exp i(\omega_n - \omega_{n'}) t. \quad (\text{B.7})$$

Recordando que

$$\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} dt \exp i(\omega_n - \omega_{n'}) t = T \delta_{nn'},$$

se realiza la integración sobre t en la ecuación (B.7), quedando así

$$\langle |A_F(t)|^2 \rangle_T = \frac{1}{T} \sum_n F_n^2 |A_n|^2. \quad (\text{B.8})$$

Por otro lado la función de correlación en el tiempo es

$$\langle A^*(t) A(t+\tau) \rangle_T = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} dt A^*(t) A(t+\tau), \quad (\text{B.9})$$

aplicando la expresión en series de Fourier dada por (B.4), se tiene

$$\langle A^*(t) A(t+\tau) \rangle_T = \frac{A_{n'}^* A_n}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} \frac{dt}{T} \exp i(\omega_n - \omega_{n'}) t \exp i\omega_n \tau, \quad (\text{B.10})$$

y fácilmente integrando

$$\langle A^*(t) A(t+\tau) \rangle_T = \sum_n \frac{|A_n|^2}{T} \exp i\omega_n \tau. \quad (\text{B.11})$$

Multiplicando la ecuación (B.11) por $\exp -i\omega_n \tau$ e integrando sobre τ de $-\frac{T}{2}$ a $\frac{T}{2}$ se tiene

$$|A_m|^2 = \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} d\tau \langle A^*(t) A(t+\tau) \rangle_T \exp -i\omega_n \tau = 2\pi I_A^T(\omega_m), \quad (\text{B.12})$$

donde $I_A^T(\omega_m)$ viene dada por la definición (B.2).

Sustituyendo la expresión (B.12) en (B.8) se obtiene una relación entre la densidad espectral y el promedio filtrado sobre T

$$\langle |A_F(t)|^2 \rangle_T = \frac{2\pi}{T} \sum_n F_n^2 I_A^T(\omega_n). \quad (\text{B.13})$$

La última ecuación puede escribirse de otra forma. La separación entre dos frecuencias adyacentes es $\Delta\omega_n = \omega_{n+1} - \omega_n = \frac{2\pi}{T}$, de modo que la última ecuación ahora se expresa como

$$\langle |A_F(t)|^2 \rangle_T = \sum_n \Delta\omega_n F_n^2 I_A^T(\omega_n). \quad (\text{B.14})$$

Cuando $T \rightarrow \infty$, $\Delta\omega_n \rightarrow 0$ y la última ecuación puede escribirse en forma de una integral

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle |A_F(t)|^2 \rangle_T = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega I_A(\omega) |F(\omega)|^2, \quad (\text{B.15})$$

donde

$$I_A(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} I_A^T(\omega_n)$$

es la densidad espectral de A determinada por el promedio sobre un tiempo infinito y

$$F(\omega) = \begin{cases} 1 & \omega_0 \leq \omega \leq \omega_0 + \Delta\omega \\ 0 & \end{cases}$$

la función filtro para una banda delgada de frecuencias. Así, por aproximación en series de Taylor alrededor de ω_0 se obtiene

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle |A_F(t)|^2 \rangle_T = I_A(\omega_0) \Delta\omega. \quad (\text{B.16})$$

De esta forma, a partir del promedio en el tiempo de $|A_F(t)|^2$ se obtiene la densidad espectral $I_A(\omega_0)$ y configurando el filtro para valores diferentes de ω_0 , se determina el espectro de la fluctuación de A . De esta definición se observa que $I_A(\omega_0) \Delta\omega$ se puede interpretar como cantidad de $|A_T|^2$ que pasa por el filtro, lo cual es equivalente a lo que se mostró en la ecuación (B.3).

El desarrollo y resultados anteriores son generales. Si la magnitud $A(t) = E(t)$ es el campo eléctrico de una onda de luz dispersada, el filtro es un interferómetro y si el detector es un fotomultiplicador, de acuerdo con la ecuación (B.16) la salida es

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle |E_F(t)|^2 \rangle_T = I_E(\omega_0) \Delta\omega, \quad (\text{B.17})$$

donde $I_E(\omega_0)$ es la densidad espectral del campo eléctrico y ω_0 es definido por el filtro. Si el filtro es afinado para todas las frecuencias, siguiendo la ecuación (B.12) se tiene

$$I_E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle E^*(t) E(t+\tau) \rangle \exp i\omega\tau, \quad (\text{B.18})$$

donde $I_E(\omega)$ se determina como una función de la frecuencia, es decir, se determina directamente del experimento y por lo tanto, la función de correlación del campo eléctrico se determina con la transformada inversa de Fourier. Es claro que de la ecuación (B.18) y la descripción del experimento que el espectro de dispersión de luz es determinado a partir de funciones de autocorrelación del campo eléctrico, de este modo, el objetivo de la teoría de dispersión de la luz es mostrar que tan importantes son las propiedades físicas que son extraídas de las funciones de correlación en el tiempo medidas del medio de dispersión.

| Símbolo | Parámetro |
|----------------------------------|---|
| $A(t)$ | Función o propiedad del sistema |
| $A_F(t)$ | Función o propiedad filtrada del sistema |
| T | Tiempo de medición de la propiedad A |
| $\langle A_F(t) ^2 \rangle_T$ | Promedio sobre T de la magnitud al cuadrado de la propiedad filtrada $A_F(t)$ |
| t | Tiempo |
| τ | Tiempo distinto a t |
| f | Número de partículas que componen el sistema |
| $\{\vec{r}_f\}$ | Posiciones generalizadas de las f partículas |
| $\{\vec{p}_f\}$ | Momentos generalizados de las f partículas |
| $\bar{\Gamma}_t$ | Función de estado del sistema al tiempo t |
| $\rho(\bar{\Gamma}_0) d\Gamma_0$ | Probabilidad de encontrar el sistema en el estado inicial $\bar{\Gamma}_0$ |
| $I_A(\omega)$ | Densidad espectral o espectro de potencia de la propiedad A |
| A_n | Coefficientes de Fourier |
| F_n | Coefficientes de filtro |
| ω | Frecuencia angular |
| E | Campo eléctrico |

Tabla B.1: Notación para el Apéndice B.

Deducción del campo eléctrico dispersado

Se tienen los campos incidentes \vec{E}_i, \vec{D}_i (desplazamiento eléctrico) y \vec{H}_i (campo magnético) y los campos dispersados \vec{E}_s, \vec{D}_s y \vec{H}_s , los cuales están relacionados entre sí por

$$\vec{E} = \vec{E}_i + \vec{E}_s, \quad (\text{C.1})$$

$$\vec{H} = \vec{D}_i + \vec{D}_s, \quad (\text{C.2})$$

$$\vec{H} = \vec{H}_i + \vec{H}_s. \quad (\text{C.3})$$

Los campos dispersados deben obedecer las ecuaciones de Maxwell en el vacío

$$\nabla \times \vec{E}_s = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}_s}{\partial t}, \quad (\text{C.4})$$

$$\nabla \times \vec{H}_s = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}_s}{\partial t}, \quad (\text{C.5})$$

$$\nabla \cdot \vec{H}_s = 0, \quad (\text{C.6})$$

$$\nabla \cdot \vec{D}_s = 0. \quad (\text{C.7})$$

Tomando el rotacional en la ecuación (C.4) y sustituyendo (C.5), se tiene

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}_s = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}_s}{\partial t^2}. \quad (\text{C.8})$$

El vector de desplazamiento total y el campo eléctrico total están relacionados por la constante dieléctrica del material, es decir

$$\vec{D} = \underline{\epsilon} \vec{E} = (\epsilon_0 \underline{I} + \delta \underline{\epsilon}) (\vec{E}_i + \vec{E}_s) = \epsilon_0 \underline{I} \vec{E}_i + \delta \underline{\epsilon} \vec{E}_i + \epsilon_0 \underline{I} \vec{E}_s + \delta \underline{\epsilon} \vec{E}_s, \quad (\text{C.9})$$

como $\vec{D}_i = \epsilon_0 \vec{E}_i$ y $\delta \underline{\epsilon} \vec{E}_s \approx 0$ (se desprecia por ser de segundo orden), entonces

$$\vec{D}_s = \delta \underline{\epsilon} \vec{E}_i + \epsilon_0 \vec{E}_s, \quad (\text{C.10})$$

o

$$\vec{E}_s = \frac{1}{\epsilon_0} \vec{D}_s - \frac{1}{\epsilon_0} \delta \underline{\epsilon} \vec{E}_i. \quad (\text{C.11})$$

Sustituyendo la ecuación (C.11) en (C.8), empleando la identidad vectorial

$$\nabla \times \nabla \times \vec{A} = -\nabla^2 \vec{A} + \nabla (\nabla \cdot \vec{A}),$$

y recordando ecuación (C.7), la ecuación (C.8) adquiere la forma

$$\nabla^2 \vec{D}_s - \frac{\epsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}_s}{\partial t^2} = -\nabla \times \nabla \times (\delta \underline{\epsilon} \vec{E}_i). \quad (\text{C.12})$$

La ecuación (C.12) se simplifica empleando el vector de Hertz $\vec{\pi}$ el cual cumple con

$$\vec{D}_s = \nabla \times \nabla \times \vec{\pi}. \quad (\text{C.13})$$

Sustituyendo (C.13) en (C.12), factorizando el operador $\nabla \times \nabla \times$, se tiene la ecuación

$$\nabla^2 \vec{\pi} - \frac{\epsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{\pi}}{\partial t^2} = -\delta \underline{\epsilon} \vec{E}_i, \quad (\text{C.14})$$

la cual es una ecuación de onda inhomogénea con término fuente $\delta\epsilon\vec{E}_i$. La solución formal a esta ecuación es

$$\vec{\pi}(\vec{R}, t) = \frac{1}{4\pi} \int d^3r \frac{\delta\epsilon(\vec{r}, t')}{|\vec{R} - \vec{r}|} \vec{E}_i(\vec{r}, t'), \quad (\text{C.15})$$

donde se tiene el tiempo retardado

$$t' = t - \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} |\vec{R} - \vec{r}|. \quad (\text{C.16})$$

En el detector, $\vec{D}_s = \epsilon_0 \vec{E}_s$, aplicando el operador $\nabla \times \nabla \times$ y sustituyendo la ecuación (2.2) en (C.15) se tiene

$$\vec{E}_s(\vec{R}, t) = \nabla \times \nabla \times \left[\frac{E_0}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \delta\epsilon(r, t') \hat{n}_i \exp i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t') \right]. \quad (\text{C.17})$$

Por aproximación en serie de potencias, se tiene que

$$|\vec{R} - \vec{r}| \simeq R - \vec{r} \cdot \hat{k}_f + \dots, \quad (\text{C.18})$$

y por tanto

$$t' \simeq t - \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} (R - \vec{r} \cdot \hat{k}_f + \dots) \quad (\text{C.19})$$

Por otra parte

$$\frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \simeq \frac{1}{R} - \frac{1}{2R^2} \vec{r} \cdot \hat{k}_f + \dots \quad (\text{C.20})$$

Expresando la fluctuación en términos de su expansión en series de Fourier

$$\delta\epsilon(r, t') = \sum_p \delta\epsilon_p(r) \exp i\Omega_p t', \quad (\text{C.21})$$

donde

$$\Omega_p = \frac{2\pi}{T} p. \quad (\text{C.22})$$

Las únicas frecuencias Ω_p que tienen una contribución a la suma son aquellas que tipifican los movimientos naturales de rotación y de traslación del sistema cuyos valores típicos son más pequeños que 10^{13}s^{-1} los cuales son menores a los valores de la frecuencia del campo incidente, es decir que $\omega_i \gg \Omega_p$ para todos los valores relevantes de Ω_p . Considerando (C.18) y (C.20) a primer orden y sustituyendo (C.19) y (C.21) en la ecuación (C.17) se tiene

$$\vec{E}_s(\vec{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} \nabla \times \nabla \times \sum_p \int d^3r \exp i\vec{k}_i \cdot \vec{r} \exp i(\Omega_p - \omega_i) \left[t - \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} (R - \vec{r} \cdot \hat{k}_f) \right] \delta\epsilon_p \hat{n}_i. \quad (\text{C.23})$$

Definiendo

$$\omega_p = \omega_i - \Omega_p \quad \text{y} \quad \vec{k}_p = \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} \omega_f \hat{k}_f \quad (\text{C.24})$$

la ecuación (C.23) se escribe como

$$\vec{E}_s(\vec{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} \nabla \times \nabla \times \sum_p \int d^3r \exp[-i\omega_p t] \exp[ik_p R] \exp[i(\vec{k}_i - \vec{k}_p) \cdot \vec{r}] \delta\epsilon_p \hat{n}_i, \quad (\text{C.25})$$

pero definiendo

$$\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_p \quad (\text{C.26})$$

y notando que solo $\exp[i(\vec{k}_i - \vec{k}_p) \cdot \vec{r}] \delta\epsilon_p$ depende de \vec{r} , se obtiene

$$\vec{E}_s(\vec{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_p \exp i(k_p R - \omega_p t) \nabla \times \nabla \times \int d^3r \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r}) \delta\epsilon_p \hat{n}_i. \quad (\text{C.27})$$

No se debe olvidar la ecuación (C.27) es una ecuación de onda y por lo tanto, su polarización es

$$\hat{n}_p = \frac{\nabla \times \nabla \times \int d^3r \exp i(\vec{q}_p \cdot \vec{r}) \delta \underline{\epsilon}_p \hat{n}_i}{|\nabla \times \nabla \times \int d^3r \exp i(\vec{q}_p \cdot \vec{r}) \delta \underline{\epsilon}_p \hat{n}_i|} \quad (\text{C.28})$$

donde \hat{n}_p es perpendicular a \hat{k}_p . De este modo, por simple observación geométrica

$$\vec{E}_s(\vec{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_p \exp i(k_p R - \omega_p t) \vec{k}_p \times \vec{k}_p \times \int d^3r \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r}) \delta \underline{\epsilon}_p \hat{n}_i. \quad (\text{C.29})$$

A continuación se reescribe la ecuación

$$\vec{E}_s(\vec{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} \exp i(k_f R - \omega_i t) \vec{k}_f \times \vec{k}_f \times \int d^3r \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r}) \delta \underline{\epsilon} \hat{n}_i, \quad (\text{C.30})$$

que es la ecuación para el campo eléctrico dispersado dada en términos de \vec{R} y t . En este último paso se empleó la expansión en series de Fourier dada por

$$\delta \underline{\epsilon}(r, t) = \sum_p \delta \underline{\epsilon}_p(r) \exp i\Omega_p t, \quad (\text{C.31})$$

y se tiene $\Omega_p \ll \omega_i$ de tal modo que

$$k_p \simeq \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} \omega_i = k_i \simeq k_f \Rightarrow \vec{k}_f = k_i \hat{k}_f \quad \text{y} \quad \vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_f.$$

Finalmente, para obtener la magnitud del campo eléctrico dispersado, que es justamente la expresión (2.4), basta con multiplicar escalarmente la ecuación (C.30) por \hat{n}_f

$$E_s(\vec{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi R \epsilon_0} \exp(i k_f R) \int_V d^3r \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega_i t) \left[\hat{n}_f \cdot \left(\vec{k}_f \times \left(\vec{k}_f \times (\delta \underline{\epsilon} \cdot \hat{n}_i) \right) \right) \right]. \quad (\text{C.32})$$

| Símbolo | Parámetro |
|---------------------------------|---|
| $\vec{E}, \vec{E}_i, \vec{E}_s$ | Campo eléctrico total, incidente y dispersado |
| $\vec{D}, \vec{D}_i, \vec{D}_s$ | Desplazamiento eléctrico total, incidente y dispersado |
| $\vec{H}, \vec{H}_i, \vec{H}_s$ | Campo magnético total, incidente y dispersado |
| \vec{R}, \vec{r} | Vectores de posición, siguen la convención de la Figura 2.2 |
| t, t' | Tiempo y tiempo retardado |
| c | Velocidad de la luz en el vacío |
| ω_i, ω_f | Frecuencia angular incidente y dispersada |
| \vec{k}_i, \vec{k}_f | Vector de onda incidente y dispersado |
| \hat{n}_i, \hat{n}_f | Vector de polarización incidente y dispersado |
| Ω_p, p | Frecuencia angular de Fourier y su contador |
| $\underline{\epsilon}$ | Tensor dieléctrico del material |
| \vec{A} | Vector cualquiera, solo se emplea para mostrar la identidad vectorial |
| $\vec{\pi}$ | Vector de Hertz, no confundir con el número π |

Tabla C.1: Notación para el Apéndice C.

Deducción de las ecuaciones de conservación

Sea ρ_k la densidad de masa local de la k -ésima componente y V_0 un volumen arbitrario del fluido, se tiene que la masa de la componente k es

$$\int_{V_0} \rho_k dV, \quad (D.1)$$

y el flujo total

$$\oint \rho_k \vec{u}_k \cdot d\vec{\sigma}, \quad (D.2)$$

donde $d\sigma$ es el diferencial de superficie y \vec{u}_k es la velocidad de la k -ésima componente. La rapidez de cambio con que disminuye la masa en V_0 es, en ausencia de fuentes, igual al flujo neto que sale hacia el exterior

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_0} \rho_k dV = \oint \rho_k \vec{u}_k \cdot d\vec{\sigma} = \int_{V_0} \nabla \cdot (\rho_k \vec{u}_k) dV, \quad (D.3)$$

sin embargo, esto se cumple para todo V_0 arbitrario, por tanto se tiene

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \vec{u}_k) = 0, \quad (D.4)$$

la cual es la ecuación de continuidad para la componente k .

Se define la velocidad baricéntrica como

$$\vec{u} = \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^r \rho_k \vec{u}_k, \quad (D.5)$$

con

$$\rho = \sum_{k=1}^r \rho_k. \quad (D.6)$$

Realizando la sumatoria sobre todas las componentes k en la ecuación (B.4) y empleando las definiciones (B.5) y (B.6) se tiene

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0, \quad (D.7)$$

la cual es la ecuación de conservación de masa total para un fluido sin fuentes externas. Recordando la definición de derivada total, se obtiene trivialmente su forma alterna

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \vec{u} = 0. \quad (D.8)$$

Definiendo \vec{J}_k como flujo de difusión de la k -ésima componente con respecto al movimiento baricéntrico como

$$\vec{J}_k = \rho_k (\vec{u}_k - \vec{u}), \quad (D.9)$$

se tiene que su divergencia es

$$\nabla \cdot \vec{J}_k = \nabla \cdot (\rho_k \vec{u}_k) - \rho_k \nabla \cdot \vec{u} - \vec{u} \cdot \nabla \rho_k. \quad (D.10)$$

Sustituyendo la ecuación (D.10) en (D.4) se tiene que

$$\nabla \cdot \vec{J}_k = -\frac{\partial \rho_k}{\partial t} - \rho_k \nabla \cdot \vec{u} - \vec{u} \cdot \nabla \rho_k, \quad (D.11)$$

pero

$$\frac{d\rho_k}{dt} = \frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \rho_k, \quad (D.12)$$

entonces, arreglando términos en (B.11) se tiene la expresión

$$\frac{d\rho_k}{dt} + \nabla \cdot \vec{J}_k = -\rho_k \nabla \cdot \vec{u}. \quad (D.13)$$

Definiendo

$$c_k = \frac{\rho_k}{\rho}, \quad (\text{D.14})$$

y tomando en cuenta que,

$$\frac{d\rho_k}{dt} = c_k \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{dc_k}{dt}, \quad (\text{D.15})$$

se reescribe la ecuación (D.13)

$$-\nabla \cdot \vec{J}_k - \rho_k \nabla \cdot \vec{u} = c_k \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{dc_k}{dt}, \quad (\text{D.16})$$

pero por la ecuación de continuidad (D.8) se tiene

$$-\nabla \cdot \vec{J}_k - \rho_k \nabla \cdot \vec{u} = -\rho_k \nabla \cdot \vec{u} + \rho \frac{dc_k}{dt}, \quad (\text{D.17})$$

por lo tanto se tiene la ecuación de conservación para la k -ésima componente

$$\rho \frac{dc_k}{dt} + \nabla \cdot \vec{J}_k = 0. \quad (\text{D.18})$$

La ecuación del movimiento también es fácil de obtener. Sea $\rho \vec{u}$ el momento total referido al sistema baricéntrico. Su rapidez de cambio en un volumen V_0 es igual, por la segunda ley de Newton, al flujo de esta cantidad a través de la superficie más la fuerza neta que el fluido ejerce sobre la superficie que encierra dicho volumen. Esto es

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_0} \rho \vec{u} dV = \oint \underline{\tau} \cdot d\vec{\sigma}, \quad (\text{D.19})$$

donde $\underline{\tau} \cdot d\vec{\sigma}$ es el flujo de momento y $\underline{\tau}$ es un tensor de segundo orden.

Para un gas ideal, $\underline{\tau}$ tiene dos contribuciones: la fuerza neta actuando sobre la la superficie que encierra V_0 y el flujo neto de momento $\rho \vec{u} \vec{u}$, de tal modo que la fuerza neta es

$$F_T = \sum_k \oint p_k \cdot d\vec{\sigma} = \sum_k \int_{V_0} \nabla p_k dV, \quad (\text{D.20})$$

donde p_k es la k -ésima presión, y así

$$\underline{\tau} = p \underline{I} + \rho \vec{u} \vec{u}, \quad (\text{D.21})$$

con \underline{I} el tensor unitario y

$$p = \sum_k p_k. \quad (\text{D.22})$$

De tal modo se obtiene, insertando las fuerzas externas, la expresión

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{u}) + \nabla \cdot \underline{\tau} = \sum_k \rho_k \vec{F}_{k(EXT)}, \quad (\text{D.23})$$

pero desarrollando el primer término del lado izquierdo

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{u}) = \rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad (\text{D.24})$$

y empleando la ecuación de continuidad (D.7), se tiene

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{u}) = \rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - [\nabla \cdot (\rho \vec{u})] \vec{u}, \quad (\text{D.25})$$

o de manera equivalente

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{u}) = \rho \frac{d\vec{u}}{dt} - \rho \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} - [\nabla \cdot (\rho \vec{u})] \vec{u}. \quad (\text{D.26})$$

Por otra parte, de la expresión (D.21) se tiene

$$\nabla \cdot \underline{\tau} = \nabla p + \rho \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} + [\nabla \cdot (\rho \vec{u})] \vec{u}, \quad (\text{D.27})$$

así, sustituyendo las ecuaciones (D.26) y (D.27) en (D.23) y arreglando términos se obtiene

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = -\nabla p + \sum_k \rho_k \vec{F}_{k(ext)}, \quad (D.28)$$

la cual es la segunda ley de Newton.

Para fluidos viscosos $\underline{\tau}$, la segunda ley de Newton es más complicada, esto se debe a que $\underline{\tau}$ tiene la siguiente forma

$$\underline{\tau} = p\underline{I} + \rho\vec{u}\vec{u} + \underline{\tau}^V. \quad (D.29)$$

El tensor $\underline{\tau}^V$ es la contribución de los esfuerzos viscosos y su forma es fácil de establecer. Para fluidos isotrópicos y a primer orden en las derivadas de \vec{u} , el tensor más general $\underline{\tau}^V$ que puede construirse es

$$\tau_{ij}^V = a \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + b \nabla \cdot \vec{u} \delta_{ij}, \quad (D.30)$$

donde a y b no dependen de \vec{u} pero si de otras variables de estado de equilibrio, éstas son

$$b = \zeta - \frac{2}{3}\eta, \quad (D.31)$$

y

$$a = 2\eta, \quad (D.32)$$

donde η es la viscosidad cortante y ζ la viscosidad volumétrica. Entonces, se obtiene

$$\underline{\tau}^V = 2\eta \left(\underline{D} - \frac{1}{3} \nabla \cdot \vec{u} \underline{I} \right) + \zeta [\nabla \cdot \vec{u}] \underline{I}, \quad (D.33)$$

con

$$\underline{D} = (\nabla u)^s, \quad (D.34)$$

o en su forma tensorial

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (D.35)$$

El tensor $\underline{\tau}^V$ es el llamado tensor de Navier-Newton. Su traza es

$$\text{Tr}(\underline{\tau}^V) = 2\eta(\nabla \cdot \vec{u} - \nabla \cdot \vec{u}) + 3\zeta \nabla \cdot \vec{u} = 3\zeta \nabla \cdot \vec{u}. \quad (D.36)$$

Para un fluido viscoso

$$\nabla \cdot \underline{\tau} = \nabla p + \rho \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} + [\nabla \cdot (\rho \vec{u})] \vec{u} + \nabla \cdot \underline{\tau}^V, \quad (D.37)$$

de tal forma que en este caso la ecuación (D.23) adopta la forma

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - [\nabla \cdot (\rho \vec{u})] \vec{u} + \nabla p + \rho \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} + [\nabla \cdot (\rho \vec{u})] \vec{u} + \nabla \cdot \underline{\tau}^V = \sum_k \rho_k \vec{F}_{k(ext)}, \quad (D.38)$$

la cual de forma más compacta es

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} + \nabla \cdot \underline{\tau}^V = -\nabla p + \sum_k \rho_k \vec{F}_{k(ext)}. \quad (D.39)$$

Definiendo el tensor

$$\underline{\tau}' = p\underline{I} + \underline{\tau}^V, \quad (D.40)$$

y teniendo en cuenta que

$$\sum_k \rho_k \vec{F}_{k(ext)} = \rho \vec{F}_{(ext)}, \quad (D.41)$$

se tiene finalmente la ecuación de conservación de momento total es

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} + \nabla \cdot \underline{\tau}' = \rho \vec{F}_{(ext)}. \quad (D.42)$$

Para obtener la ecuación de conservación de energía se procede multiplicando escalarmente la ecuación de ímpetu total por \vec{u} , de tal forma que se obtiene

$$\rho \vec{u} \cdot \frac{d\vec{u}}{dt} + \vec{u} \cdot [\nabla \cdot \underline{\tau}'] = \rho \vec{u} \cdot \vec{F}_{(ext)}, \quad (D.43)$$

pero los términos del lado izquierdo se pueden escribir como

$$\rho \vec{u} \cdot \frac{d\vec{u}}{dt} = \rho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} u^2 \right), \quad (D.44)$$

y

$$\vec{u} \cdot [\nabla \cdot \underline{\tau}'] = \nabla \cdot (\vec{u} \cdot \underline{\tau}') - \underline{\tau}' : \nabla \vec{u}, \quad (D.45)$$

donde el signo $:$ expresa la doble contracción entre dos tensores. De esta manera se tiene la ecuación

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} u^2 \right) + \nabla \cdot (\vec{u} \cdot \underline{\tau}') - \underline{\tau}' : \nabla \vec{u} = \rho \vec{u} \cdot \vec{F}_{(ext)}, \quad (D.46)$$

ahora se debe trabajar con el primer término de la izquierda.

Retomando la ecuación de continuidad (D.7), se multiplica por $\frac{u^2}{2}$, quedando

$$\frac{u^2}{2} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{u^2}{2} \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0, \quad (D.47)$$

de esta forma, se pueden insertar estos términos en cualquier ecuación, por ejemplo

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} u^2 \right) = \rho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} u^2 \right) + \rho \vec{u} \cdot \nabla \left(\frac{1}{2} u^2 \right) = \rho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} u^2 \right) + \rho \vec{u} \cdot \nabla \left(\frac{1}{2} u^2 \right) + \frac{u^2}{2} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{u^2}{2} \nabla \cdot (\rho \vec{u}), \quad (D.48)$$

la cual ahora se puede escribir como

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} u^2 \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho u^2 \right) + \nabla \cdot \left(\frac{1}{2} \rho u^2 \vec{u} \right), \quad (D.49)$$

de este modo la ecuación (D.46) se reescribe como

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho u^2 \right) = -\nabla \cdot \left(\vec{u} \cdot \underline{\tau}' + \frac{1}{2} \rho u^2 \vec{u} \right) + \underline{\tau}' : \nabla \vec{u} + \rho \vec{u} \cdot \vec{F}_{(ext)} \quad (D.50)$$

que es la ecuación de conservación de la energía. Se debe notar que la energía cinética no se conserva.

Ahora, se tiene la hipótesis de que las fuerzas externas son conservativas, es decir que se derivan de un potencial de tal modo que

$$\vec{F}_{(ext)} = -\nabla \psi, \quad (D.51)$$

así

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \psi) = \rho \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad (D.52)$$

empleando la ecuación de continuidad (D.8) y el hecho de que el potencial solo depende explícitamente la posición queda

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \psi) = -\psi \nabla \cdot (\rho \vec{u}). \quad (D.53)$$

Por otro lado, se tiene que

$$\nabla \cdot (\psi \rho \vec{u}) = \psi \nabla \cdot (\rho \vec{u}) + \rho \vec{u} \cdot \nabla \psi = \psi \nabla \cdot (\rho \vec{u}) - \rho \vec{u} \cdot \vec{F}_{(ext)}, \quad (D.54)$$

expresión que al sustituirse en la ecuación (D.53) y acomodando términos, queda

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \psi) + \nabla \cdot (\psi \rho \vec{u}) = -\rho \vec{u} \cdot \vec{F}_{(ext)}. \quad (D.55)$$

Sumando está última expresión a la ecuación (D.50) se tiene

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho u^2 + \rho \psi \right) + \nabla \cdot \left(\psi \rho \vec{u} + \vec{u} \cdot \underline{\tau}' + \frac{1}{2} \rho u^2 \vec{u} \right) = \underline{\tau}' : \nabla \vec{u}, \quad (\text{D.56})$$

pero, definiendo

$$\phi = \frac{1}{2} u^2 + \psi, \quad \vec{J} = \rho \phi \vec{u} + \vec{u} \cdot \underline{\tau}', \quad (\text{D.57})$$

se tiene la ecuación (D.56) en una forma más compacta

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) + \nabla \cdot \vec{J} = \underline{\tau}' : \nabla \vec{u}, \quad (\text{D.58})$$

la cual no es una ecuación de conservación. Si se parte de la hipótesis de que la energía total $\epsilon(\vec{r}, t)$ se conserva, entonces

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_0} \rho \epsilon dV = \oint \vec{J}_\epsilon \cdot d\vec{\sigma}, \quad (\text{D.59})$$

por lo tanto

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \epsilon) + \nabla \cdot \vec{J}_\epsilon = 0. \quad (\text{D.60})$$

Pero la energía total se expresa

$$\epsilon = \phi + e = \frac{1}{2} u^2 + \psi + e, \quad (\text{D.61})$$

donde e es la energía interna. Por otro lado, el flujo de energía total es

$$\vec{J}_\epsilon = \rho \epsilon \vec{u} + \underline{\tau}' \cdot \vec{u} + \vec{J}_q, \quad (\text{D.62})$$

donde \vec{J}_q es el flujo de calor.

Para generalizar la primera ley, la suma de la energía interna y mecánica se conserva si se toma en cuenta el flujo de calor, de este modo, restando la ecuación (D.58) de la ecuación de conservación de energía total (D.62), se tiene

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho e) + \nabla \cdot (\rho e \vec{u} + \vec{J}_q) = -\underline{\tau}' : \nabla \vec{u}, \quad (\text{D.63})$$

la cual es la ecuación que expresa la rapidez de cambio en la energía interna.

El término de la derecha se puede escribir como

$$\underline{\tau}' : \nabla \vec{u} = p \nabla \cdot \vec{u} + \underline{\tau}^V : \nabla \vec{u}, \quad (\text{D.64})$$

y del miembro de la izquierda

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho e) + \nabla \cdot (\rho e \vec{u}) = \rho \frac{\partial e}{\partial t} + e \frac{\partial \rho}{\partial t} + e \nabla \cdot (\rho \vec{u}) + \rho \vec{u} \cdot \nabla e = \rho \left[\frac{\partial e}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla e \right] + e \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) \right] = \rho \frac{de}{dt}, \quad (\text{D.65})$$

de tal modo que la ecuación (D.63) se escribe

$$\rho \frac{de}{dt} = -\nabla \cdot \vec{J}_q - p \nabla \cdot \vec{u} - \underline{\tau}^V : \nabla \vec{u}. \quad (\text{D.66})$$

Definiendo q como la cantidad de calor agregada al sistema por unidad de masa de manera que cumpla

$$\rho \frac{dq}{dt} + \nabla \cdot \vec{J}_q = 0, \quad (\text{D.67})$$

permite escribir la última expresión como

$$\rho \frac{de}{dt} - \rho \frac{dq}{dt} - \frac{p}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = -\underline{\tau}^V : \nabla \vec{u}, \quad (\text{D.68})$$

pero, recordando

$$\rho = \frac{1}{v}, \quad \frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{v^2} \frac{dv}{dt}, \quad -\frac{p}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = p \rho \frac{dv}{dt}, \quad (\text{D.69})$$

se tiene finalmente

$$\frac{de}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{dv}{dt} - v \underline{\tau}^V : \nabla \vec{u} \quad (\text{D.70})$$

que es la ley de conservación de energía para un fluido viscoso donde $\underline{\tau}^V : \nabla \vec{u}$ es la disipación de energía debido al trabajo realizado por unidad de volumen para vencer las fuerzas viscosas.

| Símbolo | Parámetro |
|-------------------------------------|---|
| \vec{r} | Posición |
| t | Tiempo |
| ρ, ρ_k | Densidad y densidad de la k -ésima componente |
| \vec{u}, \vec{u}_k | Velocidad baricéntrica y velocidad baricéntrica de la k -ésima componente |
| \vec{p}, \vec{p}_k | Presión y presión de la k -ésima componente |
| $\vec{F}_{(ext)}, \vec{F}_{k(ext)}$ | Fuerza externa y fuerza externa de la k -ésima componente |
| V | Volumen |
| $\vec{\sigma}$ | Superficie normal |
| $\underline{\tau}$ | Tensor de esfuerzos |
| $\underline{\tau}^V$ | Tensor de esfuerzos viscosos |
| \underline{I} | Matriz unitaria |
| η | Viscosidad cortante |
| ζ | Viscosidad volumétrica |
| ψ | Potencial |
| ϵ | Energía total por unidad de volumen |
| e | Energía interna por unidad de volumen |
| q | Calor por unidad de masa |
| \vec{J}_ϵ | Flujo de energía total |
| \vec{J}_q | Flujo de calor |

Tabla D.1: Notación para el Apéndice D.

APÉNDICE E

Forma de la producción de entropía

Se parte del análogo de la ecuación de Gibbs fuera del equilibrio

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{de}{dt} + p \frac{dv}{dt}, \quad (\text{E.1})$$

o usando que $v = \frac{1}{\rho}$ y multiplicando por ρ

$$\rho T \frac{ds}{dt} = \rho \frac{de}{dt} - \frac{p}{\rho} \frac{d\rho}{dt}. \quad (\text{E.2})$$

Sustituyendo la ecuación (D.66) en esta última expresión

$$\rho T \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \vec{J}_q - p \nabla \cdot \vec{u} - \underline{\tau}^V : \nabla \vec{u} - \frac{p}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \quad (\text{E.3})$$

y por la ecuación de continuidad (D.8)

$$\rho T \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \vec{J}_q - \underline{\tau}^V : \nabla \vec{u}. \quad (\text{E.4})$$

Si $\vec{J}_s = \vec{J}_q T^{-1}$, entonces

$$\nabla \cdot \vec{J}_q = T \nabla \cdot \vec{J}_s + \vec{J}_s \nabla T = T \nabla \cdot \vec{J}_s + \frac{\vec{J}_q}{T} \nabla T \quad (\text{E.5})$$

sustituyendo este término en la ecuación (C.4) y dividiendo entre T , se tiene

$$\rho \frac{ds}{dt} + \nabla \cdot \vec{J}_s = -\frac{\vec{J}_q}{T^2} \nabla T - \frac{1}{T} (\underline{\tau}^V : \nabla \vec{u}). \quad (\text{E.6})$$

Recordando

$$\underline{\tau}^V = \dot{\underline{\tau}}^V + \frac{1}{3} \text{Tr}(\underline{\tau}) \underline{I} = \dot{\underline{\tau}}^V + \tau \underline{I}, \quad (\text{E.7})$$

la última expresión queda finalmente

$$\rho \frac{ds}{dt} + \nabla \cdot \vec{J}_s = -\frac{\vec{J}_q}{T^2} \nabla T - \frac{\dot{\underline{\tau}}^V}{T} : (\overset{\circ}{\nabla} \vec{u})^s - \frac{\tau}{T} \nabla \cdot \vec{u}. \quad (\text{E.8})$$

Comparando la ecuación (E.8) con la ecuación (3.9), se obtiene que la producción de entropía es

$$\rho = -\frac{\vec{J}_q}{T^2} \nabla T - \frac{\dot{\underline{\tau}}^V}{T} : (\overset{\circ}{\nabla} \vec{u})^s - \frac{\tau}{T} \nabla \cdot \vec{u}. \quad (\text{E.9})$$

| Símbolo | Parámetro |
|--|---|
| s, ρ | Entropía por unidad de volumen y producción de entropía |
| p, e | Magnitud de la presión y Energía interna por unidad de volumen |
| \vec{u}, ρ, T | Velocidad baricéntrica, densidad y temperatura |
| \vec{J}_q, \vec{J}_s | Flujo de calor y de entropía |
| $\underline{\tau}^V, \dot{\underline{\tau}}^V$ | Tensor de esfuerzos viscosos y tensor de esfuerzos viscosos sin traza |

Tabla E.1: Notación para el Apéndice E.

Acoplamiento de las ecuaciones constitutivas y de conservación

Como $\underline{\tau}' = p\underline{I} + \underline{\tau}^V$, se tiene que

$$\nabla \cdot \underline{\tau}' = \nabla p + \nabla \cdot \underline{\tau}^V, \quad (\text{E.1})$$

recordando la definición (D.33), la divergencia de $\underline{\tau}^V$ es

$$\nabla \cdot \underline{\tau}^V = 2\eta \nabla^2 \vec{u} - \left(\frac{2}{3} \eta - \zeta \right) \nabla (\nabla \cdot \vec{u}), \quad (\text{E.2})$$

y dado que p es una función de ρ y T , se tiene que

$$\nabla p = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \nabla \rho + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \nabla T, \quad (\text{E.3})$$

sin olvidarse de los siguientes términos.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = \frac{1}{\rho \kappa_T} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho = \frac{\beta}{\kappa_T} \quad (\text{E.4})$$

Sustituyendo este conjunto de ecuaciones momento (3.13) se obtiene

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = -\frac{1}{\rho \kappa_T} \nabla \rho - \frac{\beta}{\kappa_T} \nabla T + 2\eta \nabla^2 \vec{u} - \left(\frac{2}{3} \eta - \zeta \right) \nabla (\nabla \cdot \vec{u}), \quad (\text{E.5})$$

la cual es la ecuación de Navier-Stokes expresada en términos de \vec{u} , T y ρ .

Por otro lado, de nuevo recordando que $\underline{\tau}' = p\underline{I} + \underline{\tau}^V$ y la definición de $\underline{\tau}^V$, se desarrolla el término

$$\underline{\tau}' : (\nabla \vec{u})^s = p \nabla \cdot \vec{u} + \underline{\tau}^V : (\nabla \vec{u})^s = p \nabla \cdot \vec{u} + 2\eta \left(\overset{\circ}{\nabla} \vec{u} \right)^s : \left(\overset{\circ}{\nabla} \vec{u} \right)^s - \zeta (\nabla \cdot \vec{u})^2 \quad (\text{E.6})$$

y se toma la divergencia en la ecuación de Fourier (3.17) para obtener

$$\nabla \cdot \vec{J}_q = -\kappa_T \nabla^2 T. \quad (\text{E.7})$$

Como e es una función de ρ y T , al tomarse la derivada total respecto al tiempo se obtiene

$$\frac{de}{dt} = \left(\frac{\partial e}{\partial \rho} \right)_T \frac{d\rho}{dt} + \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_\rho \frac{dT}{dt}, \quad (\text{E.8})$$

donde

$$\left(\frac{\partial e}{\partial \rho} \right)_T = -\frac{1}{\rho^2} \left(T \frac{\beta}{\kappa_T} + p \right) \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_\rho = C_p. \quad (\text{E.9})$$

Así, sustituyendo este nuevo conjunto de ecuaciones en la ecuación de conservación de la energía (3.14), reescribiendo y empleando la ecuación de continuidad (3.3) se obtiene la ecuación generalizada de Fourier

$$\frac{dT}{dt} = D_T \nabla^2 T - \frac{\beta T}{\rho C_p \kappa_T} \nabla \cdot \vec{u} - \frac{2\eta}{\rho C_p} \left(\overset{\circ}{\nabla} \vec{u} \right)^s : \left(\overset{\circ}{\nabla} \vec{u} \right)^s + \frac{\zeta}{\rho C_p} (\nabla \cdot \vec{u})^2, \quad (\text{E.10})$$

donde

$$D_T = \frac{\kappa_T}{\rho C_p}$$

es la difusividad térmica.

Así, estas son las cinco ecuaciones diferenciales constitutivas acopladas no lineales en términos de ρ , \vec{u} y T que describen la evolución temporal de un fluido real

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \vec{u} = 0, \quad (\text{E.11})$$

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = -\frac{1}{\rho \kappa_T} \nabla \rho - \frac{\beta}{\kappa_T} \nabla T + 2\eta \nabla^2 \vec{u} - \left(\frac{2}{3} \eta - \zeta \right) \nabla (\nabla \cdot \vec{u}), \quad (\text{E.12})$$

y

$$\frac{dT}{dt} = D_T \nabla^2 T - \frac{\beta T}{\rho C_p \kappa_T} \nabla \cdot \vec{u} - \frac{2\eta}{\rho C_p} \left(\overset{\circ}{\nabla} \vec{u} \right)^s : \left(\overset{\circ}{\nabla} \vec{u} \right)^s + \frac{\zeta}{\rho C_p} (\nabla \cdot \vec{u})^2. \quad (\text{E.13})$$

Cerca del equilibrio, es conveniente linealizar estas ecuaciones. Para ello, se definen las fluctuaciones alrededor de los valores de equilibrio ρ_0 , \vec{u}_0 y T_0 de cada una de las variables ρ , \vec{u} y T como $\tilde{\rho} = \rho - \rho_0$, $\tilde{\vec{u}} = \vec{u} - \vec{u}_0$ y $\tilde{T} = T - T_0$, con $\vec{u}_0 = 0$, y además se supone que

$$\begin{aligned} \vec{u} \cdot \nabla \tilde{\rho} \simeq 0 &\Rightarrow \frac{d\tilde{\rho}}{dt} = \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} \\ \vec{u} \cdot \nabla \tilde{\vec{u}} \simeq 0 &\Rightarrow \frac{d\tilde{\vec{u}}}{dt} = \frac{\partial \tilde{\vec{u}}}{\partial t} \\ \vec{u} \cdot \nabla \tilde{T} \simeq 0 &\Rightarrow \frac{d\tilde{T}}{dt} = \frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} \end{aligned}$$

por ser de segundo orden en las fluctuaciones. Aplicando estas definiciones y despreciando los términos de segundo orden en las fluctuaciones, a saber

$$\begin{aligned} \tilde{\rho} \nabla \cdot \vec{u} \simeq 0, \quad \tilde{\rho} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \simeq 0, \quad \tilde{\rho} \nabla \tilde{T} \simeq 0, \quad \tilde{\rho} \nabla^2 \vec{u} \simeq 0, \quad \tilde{\rho} \nabla (\nabla \cdot \vec{u}) \simeq 0, \quad \tilde{\rho} \frac{\partial T}{\partial t} \simeq 0, \quad \tilde{\rho} \nabla^2 \tilde{T} \simeq 0, \\ \left(\overset{\circ}{\nabla} \vec{u} \right)^s : \left(\overset{\circ}{\nabla} \vec{u} \right)^s \simeq 0, \quad \text{y} \quad (\nabla \cdot \vec{u})^2 \simeq 0, \end{aligned}$$

las ecuaciones (E.11), (E.12) y (E.13) adquieren su forma lineal

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} + \rho_0 \nabla \cdot \vec{u} = 0, \quad (\text{E.14})$$

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0 \kappa_T} \nabla \tilde{\rho} - \frac{\beta}{\kappa_T} \nabla \tilde{T} + 2\eta \nabla^2 \vec{u} - \left(\frac{2}{3} \eta - \zeta \right) \nabla (\nabla \cdot \vec{u}), \quad (\text{E.15})$$

y

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} = D_T \nabla^2 \tilde{T} - \frac{\beta T_0}{\rho_0 C_p \kappa_T} \nabla \cdot \vec{u}. \quad (\text{E.16})$$

Estas son las ecuaciones hidrodinámicas que forman parte de los fundamentos de la termodinámica irreversible lineal.

| Símbolo | Parámetro |
|--|--|
| \vec{r} | Posición |
| t | Tiempo |
| s | Entropía por unidad de volumen |
| e | Energía interna por unidad de volumen |
| p | Magnitud de la presión |
| \vec{u} | Velocidad baricéntrica |
| ρ | Densidad |
| T | Temperatura |
| $\bar{\rho}$ | Fluctuación de la densidad |
| \bar{T} | Fluctuación de temperatura |
| ρ_0 | Densidad promedio |
| T_0 | Temperatura promedio |
| η | Viscosidad cortante |
| ζ | Viscosidad volumétrica |
| κ_T | Conductividad térmica |
| C_p | Capacidad calorífica a presión constante |
| D_T | Difusividad térmica |
| \vec{J}_q | Flujo de calor |
| $\underline{\underline{\tau}}^V$ | Tensor de esfuerzos viscosos |
| $\underline{\underline{\hat{\tau}}}^V$ | Tensor de esfuerzos viscosos sin traza |
| \underline{I} | Matriz unitaria |
| ϱ | Producción de entropía |

Tabla E.1: Notación para el Apéndice E.

La distribución de Lorentz

La función de distribución de Lorentz es

$$f(x) = I \left[\frac{(\Gamma k^2)^2}{(x - x_0)^2 + (\Gamma k^2)^2} \right]. \quad (\text{G.1})$$

Para el caso $I = 1$, $x_0 = 0$ y $(\Gamma k^2)^2 = 1$ (Figura 6.1), la distribución de Lorentz es

$$f(x) = \frac{1}{1 + x^2}. \quad (\text{G.2})$$

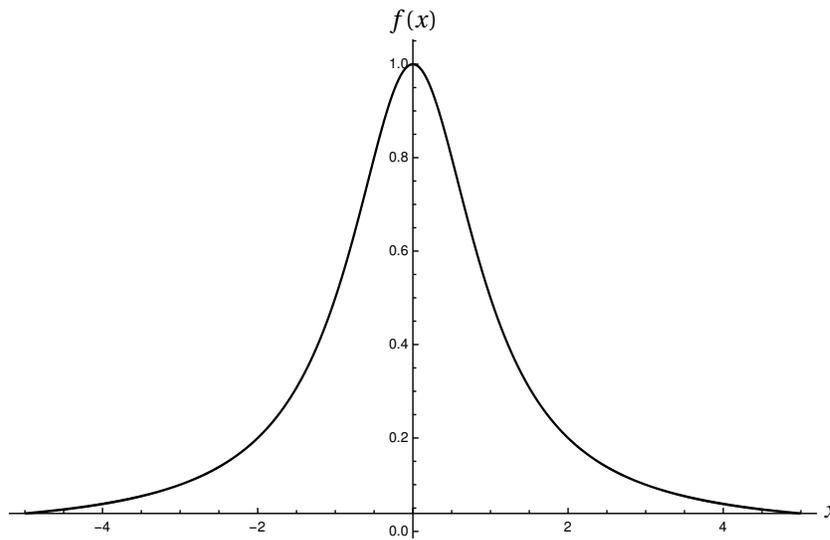


Figura G.1: Ejemplo de la distribución de Lorentz.

Es clara la interpretación. La constante I es la altura máxima que alcanza el pico y Γk^2 es el ancho medio a la altura media del pico. De este modo es claro, tratándose de una distribución, que debe estar dada en términos de ciertos parámetros, de tal modo que en general una distribución es

$$f(x) = f(x, x_0, I, \Gamma k^2). \quad (\text{G.3})$$

Bibliografía

- [1] Bruce J. Berne and Robert Pecora
Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics
John Wiley & Sons, Inc. New York, 1976
- [2] Sow-Hsin Chen, Benjamin Chu and Ralph Nossal
Scattering Techniques Applied to Supramolecular and Nonequilibrium Systems
Plenum Press. New York, 1981
- [3] Leopoldo García-Colín Scherer y Patricia Goldstein Menache
La física de los Procesos Irreversibles
El Colegio Nacional. México, D.F., 2003
- [4] Joel Keizer
Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes
Springer-Verlag Inc. New York, 1989
- [5] Horacio S. Wio
Path Integrals for Stochastic Processes An Introduction
World Scientific Publishing Co Pte Ltd. 2013
- [6] Sac Nicté Xiomara Serrano Medina
Estudio sobre el efecto de las dimensiones de un ducto sobre la producción de entropía en fluidos viscoelásticos oscilantes.
- [7] Lars Onsager
Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I
American Physical Society. Phys. Rev. Volume **37** Issue **4** Pages **405-426**. 1931
- [8] Lars Onsager
Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II
American Physical Society. Phys. Rev. Volume **38** Issue **12** Pages **2265-2279**. 1931
- [9] Onsager, L. and Machlup, S.
Fluctuations and Irreversible Processes
American Physical Society. Phys. Rev. Volume **91** Issue **6** Pages **1505-1512**. 1953
- [10] Machlup, S. and Onsager, L.
Fluctuations and Irreversible Process. II. Systems with Kinetic Energy
American Physical Society. Phys. Rev. Volume **91** Issue **6** Pages **1512-1515**. 1953
- [11] Ronald Forrest Fox and George E. Uhlenbeck
Contributions to Non-Equilibrium Thermodynamics. I. Theory of Hydrodynamical Fluctuations
The American Institute of Physics. The Physics of Fluids. Volume **13** Issue **8** Pages **1893-1902**. 1970
- [12] Ronald Forrest Fox and George E. Uhlenbeck
Contributions to Nonequilibrium Thermodynamics. II. Fluctuation Theory for the Boltzmann Equation
The American Institute of Physics. The Physics of Fluids. Volume **13** Issue **12** Pages **2881-2890**. 1970
- [13] A. J. McKane and F. Vazquez
Fluctuation dissipation theorems and irreversible thermodynamics
American Physical Society. Phys. Rev. E. Volume **91** Issue **046116** Pages **1-11**. 2001
- [14] A. J. McKane and F. Vazquez
Path integrals and fluctuations in irreversible thermodynamics
American Physical Society. Phys. Rev. E. Volume **70** Issue **046135** Pages **1-9**. 2004
- [15] M. López de Haro, J.A. del Río and F. Vazquez
Light-scattering spectrum of a viscoelastic fluid subjected to an external temperature gradient
Revista Mexicana de Física. Volume **38** Issue **1** Pages **230-237**. 2002

- [16] M. J. Holmes, N. G. Parker and M. J. W. Povey
Temperature dependence of bulk viscosity in water using acoustic spectroscopy
Journal of Physics: Conference Series
- [17] J. A. Cowan and R. N. Ball
Temperature Dependence of Bulk Viscosity in Liquid Argon
Canadian Journal of Physics. Volume **50** Pages **1881-1886**. 2002
- [18] V. M. Shulga, F. G. Eldarov, Yu. A. Atanov and A. A. Kuyumchev
Thermal Conductivity and Heat Capacity of Liquid Toluene at Temperatures Between 255 and 400 K and at Pressures up to 1000 MPa
Plenum Publishing Corporation. International Journal of Thermophysics. Volume **7** Issue **6** Pages **1147-1161**. 1986
- [19] Maria L. V. Ramires, Carlos A. Nieto de Castro, Richard A. Perkins, Yuchi Nagasaka, Akira Nagashima, Marc J. Assael and William A. Wakeham
Reference Data for the Thermal Conductivity of Saturated Liquid Toluene Over a Wide Range of Temperatures
J. Phys. Chem. Ref. Data. Volume **29** Issue **2** Pages **133-139**. 2000
- [20] Robert D. Goodwin
Toluene Thermophysical Properties from 178 to 800 K at Pressures to 1000 Bar J. Phys. Chem. Ref. Data. Volume **18** Issue **4** Pages **1565-1636**. 1989