

T.S-13

R. 327

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE FISICA

DEPARTAMENTO DE FISICA TEORICA

DIVERGENCIAS EN LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE, DIVERGENCIA LOGARITMICA, APLICACION AL PLASMA.



DIRECTOR:

JOSE JAVIER EREY ABALO, Profesor Agregado, Director del Departamento de Fisica Teórica de la Facultad de Fisica de la Universidad de Sevilla.

CO-DIRECTOR:

JOSE LUIS CRUZ SOTO, Profesor Agregado, Director de la Cátedra de Matemáticas de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Córdoba.

MEMORIA presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por el Licenciado en Ciencias JOSE COTRINO BAUTISTA

## MI AGRADECIMIENTO

Al Profesor D. J.J. Brey Abalo por su inestimable ayuda y colaboración.

Al Profesor D. J.L.Cruz Soto por iniciarme en mi dedicación a la investigación.

Al Profesor V.Colomer Viadel y a todos los compañeros del Departamento de Física de la Universidad de Córdoba por cuanto contribuyeron a crear el ambiente necesario para la realización de esta memoria.

DIVERGENCIAS EN LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE.

DIVERGENCIA LOGARITMICA. APLICACION AL PLASMA .

INDICE	PAGINA
1. Introducción. ....	1
1.1 Coeficientes de transporte. ....	2
1.2 Formalismo general. ....	14
2. Divergencias en los coeficientes de transporte. ..	52
2.1 Generalidades. ....	52
2.2 Divergencias explícitas. ....	56
2.3 Divergencias logaritmicas. ....	68
3. Estudio experimental de las divergencias. ....	82
4. Eliminación de las divergencias logaritmicas. ....	100
4.1 Resumación de los términos mas divergentes. ....	100
4.2 Comparación con los resultados de Kawasaki y Oppenheim. ....	118
5. Coeficientes de transporte en un plasma muy ionizado. ....	122
5.1 Expresión del coeficiente de autodifusión. ....	122
5.2 Desarrollo del propagador en corto-largo alcance. ....	132
5.3 Divergencias. ....	142
6. Conclusiones. ....	150
Bibliografía. ....	152

## 1. Introducción.

El objetivo de la presente memoria es el estudio de las divergencias logarítmicas en los coeficientes de transporte, (limitándonos por meras razones de extensión y simplicidad matemática al coeficiente de autodifusión).

A partir de la expresión del coeficiente de autodifusión, libre de divergencias explícitas, se realiza una resumación de los términos más divergentes, en todos los órdenes de la densidad, para obtener una expresión que no presenta divergencia logarítmica. El problema de las divergencias se encuadra en el marco de una teoría cinética bien elaborada como es la desarrollada por De la Rubia y Brey, quienes siguiendo de cerca las ideas de Prigogine, hacen uso de las ventajas matemáticas que representa el uso de los proyectores, para realizar en el espacio de las fases una descripción de la evolución irreversible de los sistemas macroscópicos, que tiene como punto de partida la representación matricial de la ecuación de Liouville introducida por Balescu.

El plan de la presente memoria es el siguiente:

En la Sección 1, exponemos el formalismo general y se hace una revisión de la teoría de los coeficientes de transporte. En la Sección 2 se estudia las divergencias que aparecen en la teoría de los coeficientes de transporte, centrándonos principalmente en las divergencias logarítmicas. En la Sección 3 se presentan los estudios experimentales realizados mediante simulación de ordenador para poner de manifiesto la divergencia logarítmica. En la Sección 4 se procede a resumar las contribuciones más divergentes para eliminar las divergencias logarítmicas. En la Sección 5 se estudia el coeficiente de autodifusión para un plasma multicomponentes, completamente ionizado, poniendo de manifiesto las divergencias que aparecen al considerar potenciales de corto y de largo alcance,

### 1.1 Coeficientes de transporte.

En general las ecuaciones lineales de transporte (como por ejemplo, la ley de Fourier, ley de Fick, etc) son leyes macroscópicas que relacionan el flujo de alguna cantidad (calor, número de partículas, etc) con los gradientes de otra (temperatura, densidad, etc). Las constantes de proporcionalidad son los llamados coeficientes de transporte (conductividad térmica, difusión, etc). Estas leyes describen la etapa final de la aproximación al equilibrio de un sistema originalmente fuera de él, o bien dan cuenta del comportamiento del mismo en un estado estacionario que se mantiene mediante acciones externas sobre el sistema en el que hay un pequeño, pero constante, flujo de alguna cantidad física.

Los coeficientes de transporte se dividen en dos grandes grupos. El primero lo constituyen los denominados coeficientes de transporte mecánicos, correspondientes a una perturbación externa del sistema que puede representarse mediante la adición de un término al hamiltoniano del sistema sin perturbar. Por el contrario, en el segundo grupo, intervienen aquellos coeficientes de transporte que se denominan genericamente coeficientes de transporte térmicos y que están ligados a una perturbación interna del sistema y su consiguiente respuesta a la misma. Como ejemplo, entre los coeficientes del primer grupo podemos citar el de conductividad eléctrica, y entre los pertenecientes al segundo grupo, los coeficientes de viscosidad tangencial y volumétrica, el de conductividad térmica y el de difusión. Este último, y más concretamente el coeficiente de autodifusión, será el objeto de nuestro estudio.

Uno de los problemas fundamentales de la Mecánica Estadística del no equilibrio, es ofrecer una deducción alternativa de las leyes macroscópicas antes señaladas, así como de sus posibles generalizaciones, basadas en el conocimiento de las propiedades microscópicas del sistema.

sistema. En particular, uno de los objetivos de la Mecánica Estadística del no equilibrio, es de determinar el rango de validez de las leyes macroscópicas, esclarecer las correcciones que deben incorporarse a las mismas para ampliar o modificar dicho rango de validez y el predecir valores teóricos para los coeficientes de transporte que dan cuenta adecuadamente de la dependencia de los mismos con respecto a los parámetros de importancia predominante (por ejemplo, temperatura, densidad, etc ) que especifican el estado del sistema.

Durante mucho tiempo la ecuación de Boltzmann constituyó la única fuente para el cálculo de los coeficientes de transporte, esta ecuación obtenida mediante la introducción de argumentos probabilísticos en el problema mecánico, es una ecuación integrodiferencial irreversible para gases diluidos. El restrictivo rango de validez y la introducción "forzada" de argumentos extramecánicos, eran dos objeciones extremadamente fuertes que hacían que la situación del problema no fuese satisfactoria. Con todo, pueden obtenerse expresiones teóricas para los distintos coeficientes de transporte partiendo de dicha ecuación de Boltzmann, válida para gases diluidos. Para ello se supone que el sistema está próximo a un estado en el que se ha establecido el equilibrio en volúmenes que, siendo pequeños con respecto al volumen total del sistema, contienen sin embargo un gran número de partículas; es la denominada hipótesis del equilibrio local. Cada uno de estos pequeños volúmenes tienen su temperatura, densidad y velocidad media locales propias pudiendo ser diferentes estas propiedades en volúmenes próximos. Si se expresa la función de distribución mono-particular como suma de la distribución de equilibrio local mas una pequeña corrección proporcional a los gradientes de las magnitudes locales, se obtiene una versión linearizada de la ecuación de Boltzmann de la que mediante el método de Chapman-Enskog pueden obtenerse expresiones explícitas para los coeficientes de transporte sobre la base de las denominadas soluciones normales de la ecuación de Boltzmann.

Sin embargo, y como ya hemos dicho, la ecuación de Boltzmann no es adecuada para el estudio de sistemas no diluidos en donde juegan un papel significativo las colisiones en que se involucran más de dos partículas.

El año 1963, en que aparece un trabajo fundamental de M.S. Green y R. Piccirelli<sup>(1)</sup>, representa un punto crucial en el desarrollo de la teoría cinética de gases. En este instante los teóricos confían en que el mayor problema de la teoría cinética - la generalización de la ecuación de transporte de Boltzmann a densidades mayores - se puede resolver, principalmente debido a los trabajos de N.N. Bogoliubov,<sup>(2)</sup> G.E. Uhlenbeck, S.T. Choh,<sup>(3)</sup> E.G.D. Cohen<sup>(4)</sup> y M.S. Green<sup>(1), (5)</sup>. El trabajo sería entonces obtener consecuencias de la ecuación de Boltzmann generalizada usando los métodos similares a los desarrollados para el estudio de la ecuación de Boltzmann.

Ahora que se ha probado que algunas de las conclusiones de la ecuación generalizada de Boltzmann no eran correctas la situación teórica es bastante diferente de la que se esperaba en 1963. Daremos a continuación una breve idea de esta situación.

Durante muchos años uno de los problemas más interesantes y complejos en la Teoría Cinética de Gases fue encontrar una generalización de la ecuación de transporte de Boltzmann que pudiera extenderse del rango de la teoría cinética de gases diluidos a aquellos otros de densidades moderadas o altas. El interés en este problema residía no sólo en predecir las propiedades de transporte de gases densos, sino también se esperaba que la generalización de la ecuación de Boltzmann podría suministrar un mayor entendimiento de los problemas conceptuales tales como las paradojas de recurrencia y de reversibilidad que se producen en la derivación de la ecuación de transporte de Boltzmann.<sup>(6)</sup> En 1922 D. Enskog<sup>(7)</sup> propone una ecuación de transporte para gases densos, esta ecuación tiene tres limitaciones: se aplica sólo a gases compuestos de moléculas de esfera-dura, sólo se toman en consideración colisiones binarias, y el gas se supone suficientemen

te próximo al equilibrio de forma que una función de distribución como la función de distribución par de equilibrio pueda usarse para determinar la frecuencia de colisión binaria en el gas. Ahora bien Enskog obtiene esta ecuación usando argumentos similares a los usados por Boltzmann, y su derivación esta sujeta a las mismas dificultades fundamentales.

En el trabajo de N.N. Bogoliubov,<sup>(2)</sup> publicado en 1947, se consigue un progreso en la derivación de la ecuación de Boltzmann generalizada, al demostrarse que tanto la ecuación de Boltzmann como la generalizada para densidades mayores, pueden derivarse de la ecuación de Liouville, y demuestra que tan lejos como la dependencia temporal se considere, la función de distribución de dos o mas partículas depende funcionalmente de la función de distribución de una partícula brevemente después el gas se desarrolla a partir de algún estado inicial. Además Bogoliubov necesita una condición de frontera para la función de distribución de  $s$  partículas para  $s > 1$ ; debe suponer que la función de distribución de  $s$  partículas puede factorizar en un producto de  $s$  funciones de una partícula si se tienen en cuenta todas las posibles trayectorias de la partícula suficientemente lejos en el pasado, siguiendo la dinámica del sistema de  $s$  partículas tratado aisladamente del resto de las partículas en el gas.

La hipótesis funcional y condición de factorización de Bogoliubov son aun mas intuitivas y misteriosas que las utilizadas por Boltzmann, sin embargo, estas condiciones presentan algunas ventajas. Primero, ellas permiten a Bogoliubov obtener la ecuación de Boltzmann y mas tarde Choh, y Uhlenbeck<sup>(3)</sup> obtienen la primera corrección a ella, directamente de la ecuación de Liouville. Segundo, estas hipótesis pueden establecerse como propiedades de las funciones de distribución de  $s$  partículas, que pueden entonces verificarse de forma mas directa por los métodos conocidos de la Mecánica Estadística mas fácilmente que lo son las hipótesis de Boltzmann.



Fue éste último punto el que trataron separadamente M. Green<sup>(1), (5)</sup> y E.G.D. Cohen<sup>(4), (9)</sup> y sus colaboradores. Ellos realizaron un procedimiento que simplificaba grandemente el método de Bogoliubov adaptando la técnica de desarrollo en cluster de la Mecánica Estadística del equilibrio al caso del no equilibrio. Ahora bien, el desarrollo en cluster sugiere una hipótesis más natural de factorización --- que el estado inicial del gas es tal que la función de distribución de  $s$  partículas inicial, factoriza en un producto de  $s$  funciones de distribución, de una partícula, para todas las fases de las partículas suficientemente alejadas. Usando el método de desarrollo en cluster y la hipótesis de factorización inicial, Green y Cohen y sus colaboradores obtienen una ecuación generalizada de Boltzmann donde el operador general de colisión tiene un desarrollo en potencias de la densidad donde los términos sucesivos se determinan por la dinámica de grupos aislados de dos, tres, ... partículas, respectivamente, y que difiere del desarrollo de Bogoliubov en un "término de corrección" que posee un desarrollo en la densidad. Todos estos desarrollos son muy similares en la forma a los desarrollos del virial de las propiedades termodinámicas de equilibrio. Mas específicamente, Green y Cohen consideran la función de distribución de una partícula  $F_1(x_1, t)$ , donde  $x_1 = (r_1, p_1)$  con  $r_1$  y  $p_1$  la posición y la cantidad de movimiento de una partícula cualquiera del gas, etiquetada con el número "1" y normalizada tal que  $F_1(x_1, t) dx_1$  es el número promedio de partículas en el gas en la región  $dr_1$  alrededor de  $r_1$  y  $dp_1$  alrededor de  $p_1$  en el instante  $t$ .

Una ecuación, la llamada primera ecuación de la jerarquía, sigue directamente de la ecuación de Liouville y de la definición de  $F_1$  como <sup>(ε)</sup>

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \vec{\nabla}_{r_1} F_1 = \int dx_2 \theta_{12} F_2(x_1, x_2, t) \quad (1.1)$$

donde  $F_2$  es la función de distribución de dos partículas, obtenida por integración de la distribución de  $N$  partículas que aparecen en la ecuación de Liouville sobre todas las partículas excepto dos, y  $\Theta_{12}$  está dado por:

$$\Theta_{12} = \frac{\partial \phi(r_{12})}{\partial \vec{r}_1} \left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) \quad (1.2)$$

donde  $\phi(r_{12})$  es el potencial par intermolecular, supuesto función de la distancia relativa  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ . Usando la primera ecuación de la jerarquía y el método del desarrollo en cluster para evaluar  $F_2$ , Green y Cohen obtienen una ecuación para  $F_1$  de la forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \nabla_{\vec{q}_1} F_1 = & J_{\perp}(F_1, F_1) + K_{\perp}(F_1, F_1, F_1) + L_{\perp}(F_1, F_1, F_1, F_1) + \dots \\ & + \epsilon_2(F_1, F_1) + \epsilon_3(F_1, F_1, F_1) + \epsilon_4(F_1, F_1, F_1, F_1) + \dots \end{aligned} \quad (1.3)$$

Donde  $J_{\perp}$ ,  $K_{\perp}$ ,  $L_{\perp}$ , ... son, respectivamente operadores de colisión de dos, tres, cuatro, ... cuerpos, en un intervalo de tiempo de duración  $t$ , y  $\epsilon_2$ ,  $\epsilon_3$ ,  $\epsilon_4$ , ... son los términos de corrección de la condición inicial que dependen explícitamente de las propiedades de los valores iniciales de funciones de distribución de dos, tres, cuatro, ... partículas, es decir,  $F_2(x_1, x_2, 0)$ ,  $F_3(x_1, x_2, x_3, 0)$ , etc. La evaluación de la ecuación anterior requiere sólo que se pueda aplicar el desarrollo en cluster para descomponer la función de distribución de  $N$  partículas,  $F_N(x_1, \dots, x_N, 0)$  y del operador de desplazamiento temporal de  $N$  partículas  $S_{-t}^{(N)}(x_1, \dots, x_N)$ , un operador que sustituye las fases  $x_1, \dots, x_N$  de las  $N$  partículas por los valores  $x_1(-t), \dots, x_N(-t)$  en el instante  $t$  anterior. Un desarrollo en cluster típico de  $S_{-t}^{(N)}(x_1, \dots, x_N)$  está dado en función de los operadores de desplazamiento temporal de menor orden  $S_{-t}^{(s)}(x_1, \dots, x_s)$  que engloba sólo la dinámica de  $s$  partículas interactuando con cada otra y no con las  $N-s$  partículas en el gas (4), como por ejemplo,

$$S_{-t}^{(N)}(x_1, \dots, x_N) = S_{-t}^{(1)}(x_1) S_{-t}^{(N-1)}(x_2, \dots, x_N) + \sum_{j=2}^N \left[ S_{-t}^{(2)}(x_1, x_j) - S_{-t}^{(1)}(x_1) S_{-t}^{(1)}(x_j) \right] \cdot S_{-t}^{(N-2)}(x_2, \dots, x_{j-1}, x_{j+1}, \dots, x_N) + \dots \quad (1.4)$$

Similaremente,  $F_N(x_1, \dots, x_N, 0)$  tiene la expresi3n:

$$F_N(x_1, \dots, x_N, 0) = F_1(x_1, 0) F_{N-1}(x_2, \dots, x_N, 0) + \sum_{j=2}^N (F_2(x_1, x_j, 0) - F_1(x_1, 0) F_1(x_j, 0)) F_{N-2}(x_2, \dots, x_{j-1}, x_{j+1}, \dots, x_N, 0) + \dots \quad (1.5)$$

La ecuaci3n generalizada de Boltzmann de Bogoliubov sigue de la ecuaci3n (1.3) si puede demostrarse que (a) los t3rminos de correcci3n de la condici3n inicial  $\epsilon_2, \epsilon_3, \dots$  se anulan rapidamente para  $t \gg t_d$ , donde  $t_d$  es la duraci3n promedio de una colisi3n binaria, y (b) las integrales de colisi3n  $J_t, K_t, L_t, \dots$ , alcanzan valores asint3ticos  $J_\infty, K_\infty, L_\infty, \dots$ , tambi3n cuando  $t \gg t_d$ . Este es uno de los logros reales de la aproximaci3n de Green-Cohen; ellos consiguen obtener la ecuaci3n de Boltzmann junto con su generalizaci3n para altas densidades en forma de un desarrollo del virial, ya que pueden probar que el estado inicial del gas se olvida y que la din3mica de los peque1os grupos de part3culas son tales que las integrales de colisi3n alcanzan formas asint3ticas en su comportamiento temporal. Si estas propiedades pueden probarse, entonces la 3nica hip3tesis de que depende la ecuaci3n de Boltzmann generalizada es simplemente que el estado inicial del gas es tal que las part3culas son estadisticamente independientes unas de otras. Se ve as3 que esta suposici3n es mas natural que las originales de Boltzmann.

Si estas propiedades de los t3rminos de la condici3n inicial e integral de colisi3n pueden ser probadas, entonces la

ecuación de Boltzmann generalizada tendría la forma, para  $t \gg t_d$ ,

$$\frac{\partial F_1(x_1, t)}{\partial t} + \vec{J}_1 \cdot \vec{\nabla}_{x_1} F_1(x_1, t) = J_\infty (F_1(x_1, t) F_1(x_2, t)) +$$

$$+ K_\infty (F_1(x_1, t) F_1(x_2, t) F_1(x_3, t)) + \dots \quad (1.6)$$

Usando el procedimiento de Chapman-Enskog, podría obtenerse las ecuaciones hidrodinámicas de Navier-Stokes a partir de la ec. (1.6), junto con expresiones para los coeficientes de transporte en función del potencial intermolecular. Estos coeficientes de transporte podrían también obtenerse en la forma de desarrollos del virial tales como

$$\mu/\mu_0 = 1 + a_1^{(\mu)} (n\sigma^3) + a_2^{(\mu)} (n\sigma^3)^2 + \dots \quad (1.7)$$

donde  $\mu$  es un coeficiente de transporte, tal como el coeficiente de viscosidad tangencial o conductividad térmica o difusión;  $\mu_0$  es el valor de la ecuación de Boltzmann para baja densidad;  $n$  es el valor de la densidad del gas; y  $\sigma$  es una longitud característica del alcance de las fuerzas intermoleculares.

En la tesis de Choh<sup>(3)</sup>, este método se desarrolló para obtener una expresión general de  $a_1^{(\mu)}$  en función de la dinámica de tres cuerpos, pero no se realizó su evaluación. Durante los años siguientes se conocieron suficientes <sup>datos</sup> de la dinámica de tres cuerpos como para calcular  $a_1^{(\mu)}$  para un modelo simple. Después del trabajo de Choh y Uhlenbeck, K.S. Green<sup>(4)</sup> pudo formular el cálculo de  $a_1^{(\mu)}$  como un cálculo conteniendo integrales de colisión, pero de una forma considerablemente más complicada que las que aparecen en el cálculo de  $\mu_0$ .

Los resultados hasta ahora descritos, hacían pensar que, al menos en principio, se podría expresar los distintos coeficientes de transporte para gases moderadamente densos, como un desarrollo en serie de potencias de la densidad. En otras palabras, si tuviésemos una ecuación cinética generalizada que retuviese las interacciones de dos, tres, cuatro y más cuerpos del sistema, un coeficiente de transporte genérico  $\mu$  podría desarrollarse en la forma

$$\mu = \mu_0 + c_1 \mu_1 + c_2 \mu_2 + \dots \quad (1.8)$$

donde  $\mu_0$  sería el resultado obtenido a partir de la ecuación de Boltzmann,  $\mu_1$  el resultado de Choh y Uhlenbeck,  $\mu_2$  envolvería la dinámica de cuatro partículas y así sucesivamente. No obstante, bástenos decir que los métodos anteriormente descritos, basados en la resolución de la correspondiente ecuación cinética, vienen denominándose en conjunto métodos cinéticos de obtención de coeficientes de transporte.

Otro punto de vista completamente diferente del método cinético, es el método denominado "método de las funciones de correlación temporal" o método de la respuesta lineal. Este método tiene su origen en un trabajo de Einstein sobre el movimiento browniano <sup>(10)</sup>, pero en su versión moderna se debe a K.S. Green, <sup>(11)</sup> R. Kubo, H. Mori, J.A. McLennan, y R. Zwanzig <sup>(12)</sup>. Básicamente, el método de la función de correlación temporal proporciona un método para obtener las ecuaciones hidrodinámicas directamente de la ecuación de Liouville sin el paso intermedio de obtener una ecuación cinética, y conduce a expresiones generales de los coeficientes de transporte en función de las propiedades microscópicas del fluido. Por ejemplo los coeficientes de transporte en las ecuaciones linealizadas de Navier-Stokes, tales como el coeficiente de viscosidad tangencial ( $\eta$ ), conductividad térmica ( $\lambda$ ), o auto difusión ( $D$ ), pueden

expresarse en función de las funciones de correlación temporal como

$$\mu = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\lim_{V \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N}{V} = n}{C_\mu \int_0^t dt \langle J_\mu(z) J_\mu(0) \rangle} \quad (1.9)$$

donde  $\mu = \eta, \lambda$  o  $D$ ;  $C_\mu$  es una constante;  $J_\mu$  es una corriente microscópica de cantidad de movimiento, energía, o partículas;  $J_\mu(0)$  es el valor de esta corriente para algún instante inicial  $t = 0$ ;  $J_\mu(z)$  es el valor para un instante  $z$  posterior; El símbolo  $\langle \dots \rangle$  representa un promedio sobre el conjunto de equilibrio. Para un sistema clásico de  $N$  partículas con fuerzas centrales pares, las corrientes microscópicas para  $\eta, \mu$  y  $D$  están dadas por

$$J_\eta = \sum_{i=1}^N \frac{P_{ix} P_{iz}}{m} - \sum_{i < j} r_{ij,x} \frac{\sigma \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij,y}} \quad (1.10 a)$$

$$J_\lambda = \sum_{i=1}^N \frac{P_{ix}}{m} \left( \frac{P_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) - h \right) - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij,x} \frac{\vec{P}_i}{m} \cdot \frac{\sigma \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij,y}} \quad (1.10 b)$$

y

$$J_D = \frac{P_{1x}}{m} \quad (1.10 c)$$

Aquí  $\vec{P}_i$  es la cantidad de movimiento de la partícula  $i$ -ésima y sus componentes con respecto a un sistema de coordenadas laboratorio son  $P_{ix}, P_{iy}, P_{iz}$ ;  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ ,  $\phi(r_{ij})$  es el potencial par; y  $h$  es la entalpia de equilibrio por partícula. Para el caso del coeficiente de autodifusión se sigue el movimiento de una partícula test, que nosotros etiquetamos con el número 1.

Existen varias formas de obtener las ecuaciones hidrodinámicas y las formulas de la función de correlación temporal de la ecuación de Liouville, uno de estos métodos mas interesantes es el que se basa en el punto de vista del método de Chapman-Enskog<sup>(13)</sup>. En el procedimiento usual de Chapman-Enskog<sup>(6)</sup> se supone que poco después del estado inicial, el gas está encerrado en un estado de equilibrio local, y se usa entonces la ecuación de Boltzmann para calcular la desviación del equilibrio local como un desarrollo en los gradientes de las variables hidrodinámicas. Este procedimiento<sup>da</sup> de desarrollos, en los flujos de cantidad de movimiento y de energía en potencias de los gradientes, de las variables hidrodinámicas. Los coeficientes en estas expresiones son los coeficientes de transporte, que aparecen como integrales que contienen el operador de colisión de Boltzmann.

Exactamente el mismo procedimiento puede ser aplicado a la ecuación de Liouville. Se supone que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio local, la función de distribución de  $N$  partículas se expresa como una función de distribución de equilibrio local mas una corrección, y se usa la ecuación de Liouville para calcular la desviación de la función de distribución de equilibrio local. Los flujos hidrodinámicos pueden calcularse como desarrollos en función de los gradientes de variables hidrodinámicas con coeficientes que son expresiones de la función de correlación temporal para los coeficientes de transporte. Como en el caso de la ecuación de Boltzmann, este procedimiento produce una jerarquia de ecuaciones hidrodinámicas: ecuaciones de Euler, Navier-Stokes, Burnett, ... donde, en los flujos hidrodinámicos, se tienen en cuenta términos de orden cero, primero, segundo, ... en los gradientes de las variables hidrodinámicas. Por tanto, de nuevo se pueden obtener soluciones normales, ahora para la ecuación de Liouville, y encontrar una expresión para el término de corrección. Reteniendo únicamente los primeros términos en el desarrollo respecto de los gradientes, se puede ya obtener expresiones completa-

mente generales para los coeficientes de transporte. Estas expresiones contienen la dinámica de las  $N$  partículas del sistema y pueden aplicarse, por tanto, a cualquier sistema independientemente de su densidad.

Sin embargo, esta misma generalidad hace que las expresiones de los distintos coeficientes de transporte, obtenidas por el método de la función de correlación temporal, sean puramente formales por cuanto se necesitaría resolver el problema de  $N$  cuerpos, que es tanto como resolver la propia ecuación de Liouville, para poder llegar a resultados explícitos. Se hace, pues, necesario desarrollar métodos de aproximación que permitan evaluar las funciones de correlación temporal. Es preciso señalar en este sentido la gran elegancia con que Zwanzig<sup>(14)</sup> obtuvo, mediante la introducción de la transformada de Laplace, un desarrollo del tipo (1.6) a partir del desarrollo en la densidad del operador resolvente, transformado del operador de evolución del sistema. En su esquema, que contempla el uso sistemático del desarrollo en colisiones binarias, se aproxima el problema dinámico del sistema completo sucesivamente por la evolución de grupos aislados de partículas en número creciente, pero siempre pequeño comparado con el número total de partículas del sistema. De este modo el pasar de un término del desarrollo (1.8) al siguiente se concreta en fijar la atención sobre una partícula más, obteniéndose de esta forma de nuevo la misma situación a la que se llegaba siguiendo el método cinético. Naturalmente se planteaba el problema de estudiar la evolución de un número pequeño de partículas, pero se pensaba que dicha cuestión era meramente un problema técnico, sin que se dudase de la validez general de ambos métodos, o lo que es lo mismo de la existencia del desarrollo (1.8). Los dos métodos vistos son perfectamente consistentes y ambos métodos dan desarrollos del virial de los coeficientes de transporte para todos o al menos los primeros términos divergen.



## 1.2 Formalismo general.

### 1.2.1 Representación matricial de la ecuación de Liouville.

Consideremos un sistema constituido por  $N$  partículas idénticas, de masa  $m$ , sin estructura interna, que están contenidas en una caja de volumen  $V$ . El estado dinámico de cada una de las partículas vendrá especificado por las variables  $\vec{X} = \{ \vec{r}_j, \vec{p}_j \}$  donde  $\vec{r}_j$  es el vector de posición y  $\vec{p}_j$  la cantidad de movimiento de la partícula  $j$ . Aceptaremos que las partículas interactúan entre sí mediante pares de fuerzas centrales y aditivas que derivan de un potencial  $\phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ . El hamiltoniano del sistema puede entonces escribirse en la aproximación clásica y no relativista en la forma

$$H = \sum_1^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \lambda \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (1.11)$$

donde  $\lambda$  es un parámetro testigo adimensional, que utilizaremos para poner de manifiesto el orden en el potencial de interacción de cada término en los desarrollos perturbativos que efectuaremos y que se podrá hacer formalmente igual a la unidad al final de nuestros cálculos.

El sistema viene descrito estadísticamente en el espacio de las fases  $\Gamma$ , por medio de su función de distribución

$$f_N(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; t)$$

que suponemos normalizada a la unidad

$$\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N f_N(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; t) = 1 \quad (1.12)$$

y que satisface la ecuación de Liouville

$$i\partial_t f_N = L f_N = (L^0 + \lambda L') f_N \quad (1.13)$$

Los diferentes símbolos utilizados están definidos por

$$L^0 = \sum_j L_j^0 \quad L^1 = \sum_{1 \leq i < j \leq N} L_{ij}^1 \quad (1.14)$$

$$L_j^0 = -i \frac{p_j^y}{m} \frac{\partial}{\partial r_{jy}} \quad L_{ij}^1 = \frac{t}{m} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{\partial \vec{r}_i} \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \right) \quad (1.15)$$

Puesto que las partículas son idénticas, es físicamente correcto suponer que la función de distribución  $f_N$  es una función simétrica de las variables  $\vec{X}_i$ .

Definimos las funciones de distribución reducidas

$$f_s(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_s; t)$$

en la forma usual

$$f_s(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_s; t) = \frac{N!}{(N-s)!} \int d\vec{X}_{s+1} d\vec{X}_{s+2} \dots d\vec{X}_N f_N(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N; t) \quad (1.16)$$

$$s = 1, 2, \dots, N$$

de manera que cumplirán la relación de normalización

$$\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; t) = \frac{N!}{(N-s)!} \quad (1.17)$$

La evolución temporal de estas funciones de distribución reducidas viene regida por la jerarquía de ecuaciones acopladas BBGKY que se deducen directamente mediante integración de la ecuación de Liouville

$$i\partial_t f_0 = 0$$

$$(i\partial_t - L_1^0) f_1(\vec{x}_1; t) = \lambda \int d\vec{x}_2 L_{12}^1 f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; t)$$

$$(i\partial_t - L_1^0 - L_2^0) f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; t) = \lambda L_{12}^1 f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; t) + \\ + \lambda \int d\vec{x}_3 (L_{13}^1 + L_{23}^1) f_3(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3; t)$$

.....

$$(i\partial_t - \sum_j^s L_j^0) f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; t) = \lambda \sum_{1 \leq i < j \leq s} L_{ij}^1 f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; t) + \\ + \lambda \sum_{r=1}^s \int d\vec{x}_{s+1} L_{r, s+1}^1 f_{s+1}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{s+1}; t) \quad (1.19)$$

Establecemos a continuación un postulado que puede entenderse como una definición de sistemas mecánicos que presentan un "buen" comportamiento estadístico (15).

"Las funciones de distribución reducidas  $f_s$ , con  $s$  finito, tienden en el límite termodinámico ( $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ ,  $N/V = n = \text{cte}$ ) a funciones finitas, independientes de  $N$  y separadamente".

Este postulado es en realidad de naturaleza matemática pues desde un punto de vista físico parece natural que para un sistema grande, la ampliación del mismo no cambia el entorno local de un grupo de  $s$  partículas, que es quien define el comportamiento de  $f_s$ . Claro está, este razonamiento será válido únicamente si el alcance de las fuerzas intermoleculares es mucho menor que las dimensiones del sistema.

En lo que sigue, supondremos siempre que hemos tomado el límite termodinámico y efectuaremos la descripción del sistema mediante el "vector función de distribución  $\vec{f}$ ", entendido éste como el conjunto de funciones de distribución reducidas

$$\vec{f} = \left\{ f_0, f_1(\vec{x}_1; t), f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; t), \dots \right\} = \left\{ f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; t) \right\} \quad (1.19)$$

En este caso, el conjunto de ecuaciones de la jerarquía BBGKY (1.18), puede sustituirse por la ecuación de Liouville matricial

$$i\partial_t \vec{f} = \mathcal{L} \vec{f} = (\mathcal{L}^0 + \lambda \mathcal{L}^1) \vec{f} \quad (1.20)$$

Donde los distintos elementos de matriz de los operadores matriciales  $\mathcal{L}^0$  y  $\mathcal{L}^1$  pueden obtenerse fácilmente por comparación directa con el conjunto de ecuaciones (1.18). En efecto, para la componente  $s$  del vector función de distribución, obtenemos a partir de (1.20) la siguiente ecuación de evolución

$$i\partial_t f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; t) = \sum_{r=0}^{\infty} \langle (s) | \mathcal{L}^0 + \lambda \mathcal{L}^1 | (r) \rangle f_r(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_r; t) \quad (1.21)$$

que comparada con la correspondiente ecuación (1.18) nos da los siguientes elementos de matriz de los operadores  $\mathcal{L}^0$  y  $\mathcal{L}^1$

$$\langle (0) | \mathcal{L}^0 | (r) \rangle = \langle (0) | \mathcal{L}^1 | (r) \rangle = 0 \quad \forall r \quad (1.22)$$

$$\langle (s) | \mathcal{L}^0 | (r) \rangle = \delta_{rs} \left( \sum_i L_i^0 \right) \quad s > 0 \quad (1.23)$$

$$\langle (r) | \mathcal{L}^1 | (r) \rangle = \delta_{rs} \int d\vec{x}_2 L_{12}^1 \quad (1.24)$$

$$\langle (s) | \mathcal{L}^1 | (r) \rangle = \delta_{rs} \left( \sum_{i < j=1} L_{ij}^1 \right) = \delta_{rs} \int d\vec{x}_{s+1} \left( \sum_{i=1}^s L_{i, s+1}^1 \right) \quad (1.25)$$

Estas últimas ecuaciones ponen de manifiesto un hecho importante que será utilizado posteriormente. En efecto, obsérvese que mientras que  $\mathcal{L}^0$  es diagonal en el número de partículas

$f^1$  sin embargo tiene dos partes diferentes entre si en este sentido, ya que mientras una de ellas es diagonal en el número de partículas, la otra no lo es ( ec. (1.26) ).

En lo que sigue, denominaremos a (1.20), "ecuación matricial de Liouville".

### 1.2.2 Dinámica de correlaciones. Representación diagramática.

Admitiremos ahora que cualquier función de distribución reducida  $f_s$  puede ser unívocamente descompuesta en una suma de términos correspondientes a cada una de las posibles particiones del conjunto de las  $s$  partículas en conjuntos disjuntos. En definitiva, estamos admitiendo la descomposición, por el momento formal

$$f_1(\vec{x}_1) = P_1(\vec{x}_1) \quad (1.26)$$

$$f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = P_2(\vec{x}_1/\vec{x}_2) + P_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \quad (1.27)$$

$$f_3(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) = P_3(\vec{x}_1/\vec{x}_2, \vec{x}_3) + P_3(\vec{x}_1/\vec{x}_2, \vec{x}_3) + P_3(\vec{x}_2/\vec{x}_1, \vec{x}_3) + P_3(\vec{x}_3/\vec{x}_1, \vec{x}_2) + P_3(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) \quad (1.28)$$

... etc

La idea de esta descomposición es la misma que la que conduce al bien conocido desarrollo en cluster. Sin embargo, debe notarse que aquí no se presupone nada sobre posibles propiedades de factorización de cada uno de los términos.

A estas nuevas funciones les exigiremos el ser invariantes bajo una permutación de dos partículas que estén en el mismo subconjunto, y también en la permutación de subconjuntos completos. De esta forma queda asegurada la completa simetría de las

funciones  $f_s$ .

En general, escribiremos la descomposición introducida en la forma

$$f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s) = \sum_{M_s} P_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; M_s) = \sum_{M_s} P_s(M_s) \quad (1.29)$$

esta nomenclatura supone la numeración arbitraria de las posibles particiones de  $(x_1, \dots, x_s)$  siendo  $M_s$  el número asignado a la partición correspondiente. En particular asignaremos el índice  $M_s = 0_s$  a la máxima partición del conjunto, o sea a la  $(\vec{x}_1/\vec{x}_2/\dots/\vec{x}_s)$  y el  $M_s = C_s$  a la partición trivial  $(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_s)$ .

Introduciendo (1.29) en (1.21) obtenemos

$$\sum_s i \partial_t P_s(M_s) = \sum_{r=0}^{\infty} \langle (s) | \mathcal{L}^r | (r) \rangle \sum_{M_r} P_r(M_r) \quad (1.30)$$

Vamos ahora a agrupar las distintas contribuciones a la evolución de  $f_s$  mediante una regla bien definida, de forma que cada uno de estos grupos resulte asociado a la evolución de un  $p_s(M_s)$  perfectamente determinado. Como resultado de tal proceso, la ecuación (1.30) se convierte en un conjunto de ecuaciones de evolución para cada una de las  $p_s(M_s)$  pudiéndose escribir formalmente

$$i \partial_t P_s(M_s) = \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{M_r} \langle (s), M_s | \mathcal{L} | (r), M_r \rangle P_r(M_r) \quad (1.31)$$

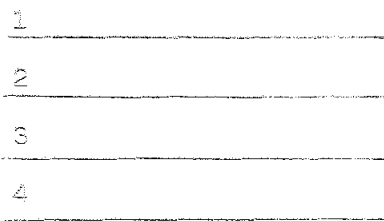
Definimos ahora las "paternas de correlación dinámicas" (p.c.d.) como las soluciones de (1.31) sujetas a condiciones iniciales arbitrarias.

Para hallar los distintos elementos de matriz que aparecen en (1.31) nos guiamos del siguiente razonamiento: Imaginemos en un instante inicial, el estado del sistema como resultado de una

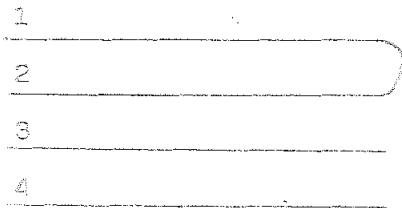
preparación que ha creado diversos tipos de p.c.d. entre las partículas. El sistema se deja evolucionar desde este momento y lo hará de acuerdo con las siguientes ideas fundamentales

- a) El movimiento libre, sin interacciones, representado por  $\mathcal{L}^0$  no puede cambiar el estado de correlación de un grupo de partículas.
- b) Es el operador  $\mathcal{L}^1$  el que altera el estado de correlación de un conjunto de partículas, toda vez que es él quien da cuenta desde un punto de vista mecánico de los procesos de interacción entre ellas.

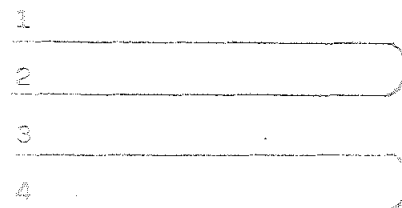
Para distinguir y aclarar este proceso utilizaremos un método gráfico, representaremos cualquiera de las  $p_s ( \mathbb{N}_s )$  mediante  $s$  líneas superpuestas, asociadas de forma biunívoca a las  $s$  partículas. Las líneas correspondientes a partículas que pertenezcan al mismo subconjunto en la partición  $\mathbb{N}_s$  del conjunto  $(x_1^{\rightarrow}, \dots, x_s^{\rightarrow})$  se unen entre sí mediante arcos situados a la derecha del gráfico. Así, por ejemplo, en la figura 1.1 hemos representado algunas de las paternas correspondientes a  $s = 4$



$$P_4([0_4]) = P_4(\vec{x}_1/\vec{x}_2/\vec{x}_3/\vec{x}_4)$$



$$P_4(\vec{x}_1 \vec{x}_2 / \vec{x}_3 / \vec{x}_4)$$



$$P_4(\vec{x}_1 \vec{x}_2 / \vec{x}_3 \vec{x}_4)$$

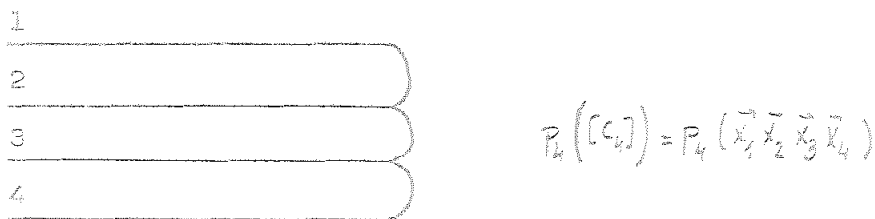


FIG. 1.1

De acuerdo con la primera de las ideas físicas anteriores, se exige que sea

$$\langle (s), \Gamma_s | L^0 | r, \Gamma_r \rangle = \delta_{\Gamma_s, \Gamma_r} \left( \sum_{j=0}^s L_j^0 \right) \quad (1.32)$$

ya que, como apuntábamos anteriormente, la acción de  $L^0$  no puede modificar el estado de correlación entre las partículas y es diagonal en el número de las mismas. Este operador no será representado, por tanto, en los diagramas.

Para representar a los elementos de matriz de  $L'$  se introducen los dos "vértices de interacción" de las figuras 1.2 y 1.3 asociados cada uno de ellos al operador indicado

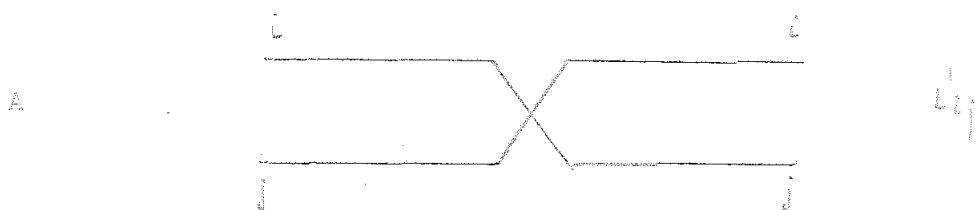


FIG.: 1.2

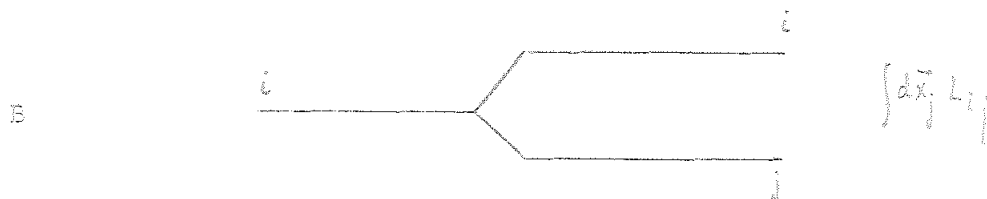


FIG.: 1.3



Obsérvese ahora, que según lo anteriormente expuesto, un vértice del primer tipo, al ir asociado con una colisión de las partículas  $i$  y  $j$ , crea una correlación entre las mismas. Lo mismo ocurre con una interacción del segundo tipo, pero en este caso la partícula  $j$  es eliminada en el estado resultante. Dicho de otro modo, aunque la partícula  $j$  resulta correlacionada con la  $i$ , esta correlación no cuenta pues la partícula  $j$  no es considerada dentro del grupo de partículas cuya evolución se sigue (no aparece en  $f_s$ ).

Por simple inspección ocular podemos entonces estudiar cuales son las partículas que están correlacionadas entre sí de las que aparecen a la izquierda del diagrama y asignar cada diagrama a la derivada respecto del tiempo del  $p_s(N_s)$  correspondiente.

Un estudio exhaustivo de estas cuestiones, así como sus aplicaciones a casos concretos puede encontrarse en las referencias (15) y (16) por lo que nosotros no entramos aquí en mas detalles aunque si señalaremos que de esta forma el formalismo aparece entonces como una auténtica dinámica de correlaciones que en el transcurso del tiempo van creando, destruyendo y preparando entre las partículas del sistema.

Añadiremos ahora una condición adicional a la definición de la p.c.d. Imponemos que en el límite termodinámico se cumple la condición de normalización (compatible con (1.16))

$$N^{-S} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_S p_S(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_S; 0_S) = 1 \quad (1.33)$$

$$N^{-S} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_S p_S(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_S; N_S \neq 0_S) = 0 \quad (1.34)$$

$$N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V = n = \text{cte}$$

El hecho de trabajar en el límite termodinámico, juntamente con la linealidad de nuestras ecuaciones, permite asegurar que si en un instante dado la descomposición en p.c.d. coincide con la usual en clusters, dicha identidad se conserva en el transcurso del tiempo. Podemos, por tanto, identificar cada una de las p.c.d. con los distintos sumandos del desarrollo en cluster y en particular

$$P_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; 0_s) = \prod_{i=1}^s f_1(\vec{x}_i) \quad (1.35)$$

$$P_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; C_s) = g_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s) \quad (1.36)$$

siendo  $f_1(\vec{x}_1)$  la función de distribución monoparticular de la partícula  $i$  y  $g_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s)$  la función de correlación de  $s$  partículas.

### 1.2.3 Proyectores de vacío y de correlación. Ecuaciones generales de evolución.

Introducimos ahora dos operadores  $V$  y  $C$  que cumplen las condiciones

$$\begin{aligned} V+C &= I \\ V^2 &= V, \quad C^2 = C \\ CV &= VC = 0 \end{aligned} \quad (1.37)$$

siendo  $I$  el operador identidad. Estos dos operadores permiten descomponer  $\vec{f}$  del modo siguiente

$$\vec{f} = I \vec{f} = (V+C) \vec{f} = V \vec{f} + C \vec{f} = \vec{f}_V + \vec{f}_C \quad (1.38)$$

donde a  $\vec{f}_V$  lo llamamos "componente vacía" del vector función de distribución y que por definición va a ser

$$V \vec{f} = \vec{f}_V = \{ P_s(0_s) \} \quad (1.39)$$

Esta ~~relación~~ define al propio tiempo el operador de vacío V. A partir de (1.38) y teniendo en cuenta (1.39), resulta que la "componente correlacionada"  $\vec{f}_c$  del vector función de distribución será

$$c \vec{f} = \vec{f}_c = \{ p_s(N_s); N_s \neq 0_s \} \quad (1.40)$$

De la definición de V y C, parece evidente que, dado que el operador  $\mathcal{L}^0$  no cambia el estado de vacío o correlación, ha de ser

$$[\mathcal{L}^0, C] = [\mathcal{L}^0, V] = 0 \quad (1.41)$$

Utilizando las definiciones (1.39) y (1.40) es inmediato escribir los elementos de matriz de los operadores V y C en la representación de p.c.d.

$$\langle (s), N_s | V | (r), N_r \rangle = \delta_{r,s} \delta_{N_s, 0_s} \delta_{N_s, N_r} \quad (1.42)$$

$$\langle (s), N_s | C | (r), N_r \rangle = \delta_{r,s} \delta_{N_s, N_r} (1 - \delta_{N_s, 0_s}) \quad (1.43)$$

Siguiendo las ideas de Zwanzig,<sup>(17)</sup> hacemos ahora actuar los operadores de proyección V y C sobre la representación matricial de la ecuación de Liouville, para obtener

$$i\partial_{\pm} c \vec{f} = i\partial_{\pm} \vec{f}_c = c \partial_{\pm} \vec{f} = c \partial_{\pm} \vec{f}_c + c \partial_{\pm} \vec{f}_V \quad (1.44)$$

$$i\partial_{\pm} V \vec{f} = i\partial_{\pm} \vec{f}_V = V \partial_{\pm} \vec{f} = V \partial_{\pm} \vec{f}_c + V \partial_{\pm} \vec{f}_V \quad (1.45)$$

habiéndose admitido formalmente la conmutación de los proyectores V y C con la operación de derivación temporal ( para mas detalles ver referencia (18) ).

Integrando formalmente (1.44) y substituyendo después en (1.45) se obtiene

$$\vec{f}_c(t) = -i \int_0^t dt' \exp(-i\mathcal{L}t') \mathcal{L} \vec{f}_V(t-t') + \exp(-i\mathcal{L}t) \vec{f}_c(0) \quad (1.46)$$

$$i\partial_t \vec{f}_V(t) = V \vec{f}_V(t) - i \int_0^t dt' V \exp(-i\mathcal{L}t') \mathcal{L} \vec{f}_V(t-t') + V \exp(-i\mathcal{L}t) \vec{f}_c(0) \quad (1.47)$$

Con objeto de introducir un desarrollo perturbativo en  $\lambda$ , es decir, en el potencial de interacción, efectuamos ahora la transformación de Laplace de las ecuaciones anteriores. Definimos la transformada de Laplace de una función  $f(t)$ , en la forma usual

$$\tilde{f}(z) = \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^\infty dt \exp(-izt) f(t) \quad (1.48)$$

donde  $z$  es una variable compleja. La fórmula de inversión es

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_C dz \exp(-izt) \tilde{f}(z) \quad (1.49)$$

siendo  $C$  un contorno en el plano complejo, paralelo al eje real y por encima de todas las singularidades de  $\tilde{f}(z)$

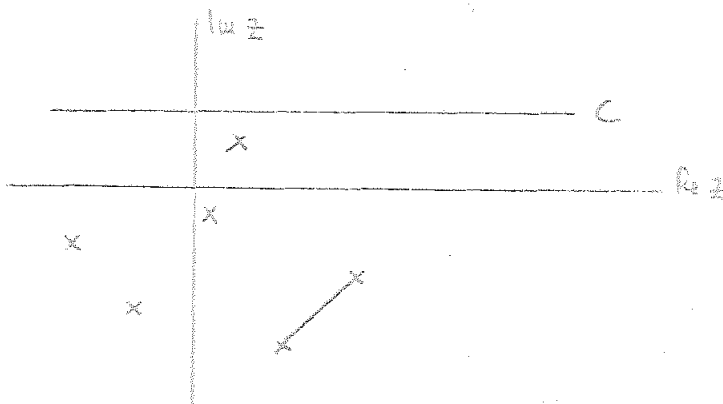


FIG.: 1.4

Se obtiene entonces directamente a partir de (1.46) y (1.47)

$$\vec{f}_c(z) = - (C \mathcal{L} - z)^{-1} (C \mathcal{L} \vec{f}_V(z) + i f_c(0)) \quad (1.50)$$

$$z \vec{f}_V(z) - i f_V(0) = V \mathcal{L} \vec{f}_V(z) - V \mathcal{L} (C \mathcal{L} - z)^{-1} C \mathcal{L} \vec{f}_V(z) + \\ + V \mathcal{L} \frac{1}{i(C \mathcal{L} - z)} f_c(0) \quad (1.51)$$

que mediante la introducción del operador resolvente irreducible

$$R_I(z) = (C \mathcal{L} - z)^{-1} \quad (1.52)$$

puede escribirse como

$$\vec{f}_c(z) = - R_I(z) C \mathcal{L} \vec{f}_V(z) - i R_I(z) f_c(0) \quad (1.53)$$

$$z \vec{f}_V(z) - i f_V(0) = V \mathcal{L} \vec{f}_V(z) - V \mathcal{L} R_I(z) C \mathcal{L} \vec{f}_V(z) - i V \mathcal{L} R_I(z) f_c(0) \quad (1.54)$$

Si tenemos en cuenta la idempotencia de los operadores V y C y que además

$$C \mathcal{L} \vec{f}_V(z) = C (\mathcal{L}^0 + \lambda \mathcal{L}^1) V \vec{f}_V(z) = C \lambda \mathcal{L}^1 \vec{f}_V(z) \quad (1.55)$$

podemos escribir (1.53) y (1.54) en la forma

$$\vec{f}_c(z) = - \tilde{\mathcal{G}}(z) \vec{f}_V(z) - i \tilde{\mathcal{P}}(z) f_c(0) \quad (1.56)$$

$$z \vec{f}_V(z) - i f_V(0) = V \mathcal{L} \vec{f}_V(z) - \tilde{\mathcal{E}}(z) \vec{f}_V(z) + i \tilde{\mathcal{D}}(z) f_c(0) \quad (1.57)$$

donde se han introducido los siguientes operadores fundamentales de la teoría

- 1) Operador de creación irreducible:

$$\tilde{G}(z) = R_I(z) C R' V \quad (1.58)$$

que en la ecuación ( 1,56 ) para la parte correlacionada  $f_C(z)$  actúa sobre la parte vacía  $f_V(z)$ . Representa por tanto la contribución del vacío a las correlaciones. Dicho de otra manera, tiene en cuenta el hecho físico de que entre las partículas que están inicialmente sin correlacionar pueden aparecer correlaciones debido a las interacciones que tienen lugar en el transcurso del tiempo.

2) Operador de propagación irreducible:

$$\tilde{P}(z) = R_I(z) C \quad (1.59)$$

que en la propia ecuación para  $f_C(z)$ , actúa sobre las correlaciones existentes en el instante inicial. Representa así la propagación de las correlaciones iniciales del sistema.

3) Operador de destrucción irreducible:

$$\tilde{D}(z) = V \lambda z' R_I(z) C \quad (1.60)$$

que en la ecuación para la parte vacía  $f_V$  actúa sobre la parte correlacionada  $f_C(z)$ . Representa, por tanto, la posibilidad de que partículas que inicialmente están correlacionadas, dejen de estarlo en el transcurso del tiempo.

4) Operador de colisión irreducible:

$$\tilde{P}(z) = V \lambda z' R_I(z) C \lambda R' V \quad (1.61)$$

este es el operador básico de toda las teorías estadísticas de los procesos irreducibles.

Estos operadores, pueden desarrollarse en serie de potencias de  $\lambda$  (potencial de interacción) mediante el uso de la identidad entre operadores

$$A^{-1} - B^{-1} = B^{-1} (B - A) A^{-1} \quad (1.62)$$

Tomando  $A = C \mathcal{L} - z$  y  $B = C \mathcal{L}^0 - z$ , se obtiene así por iteración (admitida la convergencia del desarrollo)

$$R_z(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n R_0(z) (-C \mathcal{L}^1 R_0(z))^n \quad (1.63)$$

donde hemos introducido el operador "resolvente no perturbado"

$$R_0(z) = (C \mathcal{L}^0 - z)^{-1} \quad (1.64)$$

que, teniendo en cuenta que  $R_z(z)$  aparece siempre con un proyector de correlaciones  $C$  a su derecha, puede considerarse simplemente como

$$R_0(z) = (\mathcal{L}^0 - z)^{-1}$$

Señalaremos, aunque sólo sea de pasada, que la denominación de irreducibles dada a nuestros operadores, obedece al hecho de que en sus desarrollos en serie de potencias del potencial de interacción, mediante (1.63) entre cada dos operadores  $\mathcal{L}^1$  aparece siempre un operador de correlaciones  $C$  que asegura la no existencia en dichos desarrollos de estados intermedios que sean apor-tación al vacío.

En la práctica deben calcularse elementos de matriz de estos operadores entre los estados inicial y final, caracterizados por un número dado de partículas ( $s$ ) y una partición dada ( $\mathcal{P}_s$ ). Las contribuciones se representan diagramáticamente mediante una cadena constituida por las dos clases de vértices definidos en las figuras 1.2 y 1.3, que conectan los estados inicial y final. Desde el punto de vista diagramático, el carácter irreducible de los operadores definidos se traduce en el hecho de que cualquier diagrama que represente una contribución de uno cualquiera de estos operadores no puede tener ningún estado intermedio tal que, al cortar mentalmente dicho diagrama por una línea vertical, aparezcan a la derecha del "corte" tantas partes desconectadas como líneas de partículas cruce la recta de "corte".

Así un diagrama como el de la figura 1.5 es irreducible de acuerdo con la regla anterior, mientras que el diagrama de la figura 1.6 no podrá representar nunca una contribución a ningún operador irreducible, dado que el estado intermedio señalado por la línea de puntos representa una aportación a un estado de vacío,

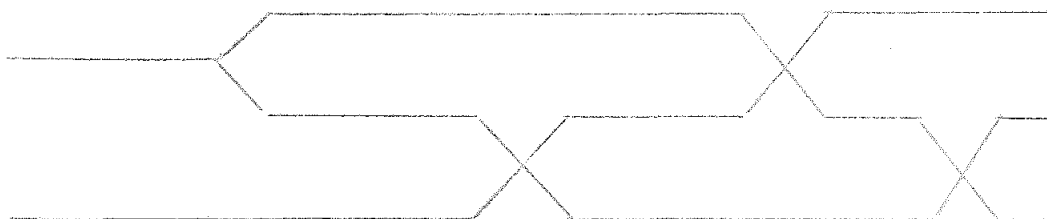


FIG.: 1.5

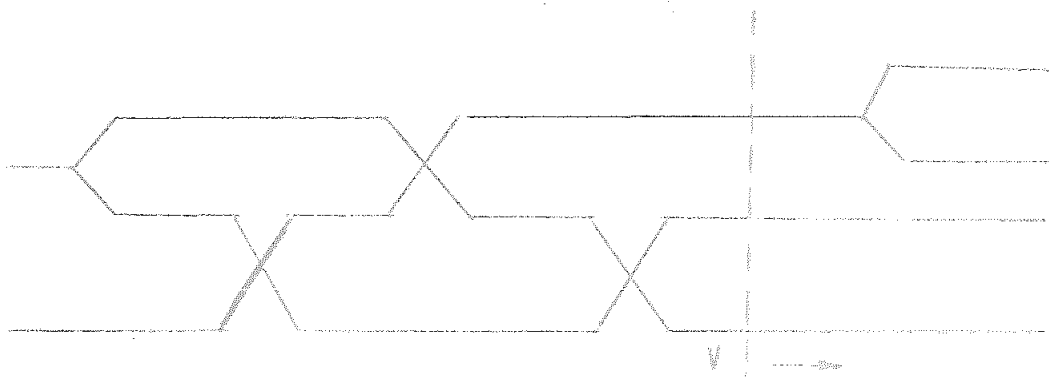


FIG.: 1.6



Tomando la transformada inversa de Laplace y haciendo uso del teorema de convolución en las ecuaciones (1.56) y (1.57) obtenemos

$$\vec{f}_c(t) = - \int_0^t dt' \mathcal{G}(t-t') \vec{f}_c(t') - i \mathcal{P}(t) \vec{f}_c(0) \quad (1.66)$$

$$i \partial_t \vec{f}_v(t) = v \mathcal{L} \vec{f}_v(t) - \int_0^t dt' \mathcal{G}(t-t') \vec{f}_v(t') - i \mathcal{S}(t) \vec{f}_v(0) \quad (1.67)$$

que son las denominadas ecuaciones maestras. Estas ecuaciones, si bien son totalmente equivalentes a la ecuación de Liouville en el límite termodinámico, conservando en particular su carácter irreversible, ponen de manifiesto como la evolución temporal de un sistema de muchas partículas puede entenderse como una auténtica dinámica de correlaciones.

No entraremos aquí en la particularización de nuestras ecuaciones para ningún modelo ni en la discusión del origen de las correlaciones que en ella aparecen, dado que sobre estos y otros temas existe abundantes publicaciones que en gran parte han sido elaboradas en el seno del Departamento de Mecánica Estadística de la Universidad de Sevilla. ( Ver referencias ( 18 )-( 29 ) ).

Vamos a pasar ahora de nuestras soluciones generales de evolución (1.66) y (1.67) válidas en todo instante a sus formas asintóticas para tiempos grandes.

Para realizar tal paso al límite es conveniente analizar un poco la naturaleza del sistema en consideración e introducir

siguiendo las ideas de Bogoliubov las distintas escalas de tiempo. Consideremos solamente aquí potenciales de alcance limitado de tal forma que al potencial  $\phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$  pueda asociarse una cierta longitud característica  $l_c$  midiendo el alcance del potencial y caracterizando al proceso de colisión. Otra longitud importante en los sistemas inhomogéneos es su longitud hidrodinámica  $l_H$  que caracteriza la inhomogeneidad del sistema; podemos definirla como la distancia en la que la función de distribución de una partícula cambia de un modo significativo, o sea

$$l_H \approx \max \frac{f_1(\vec{x}_1; t)}{|\nabla f_1(\vec{x}_1; t)|} \quad (1.68)$$

como se ve es una medida muy directa de la velocidad de variación de las propiedades locales.

Introduciendo una cierta velocidad media  $\bar{v}$  de las partículas a estas longitudes pueden asociarse unos tiempos de colisión e hidrodinámico

$$t_c = \frac{l_c}{\bar{v}} \quad t_H = \frac{l_H}{\bar{v}} \quad (1.69)$$

La denominada "aproximación hidrodinámica" consiste en suponer una gran separación entre las dos escalas de tiempo, admitiendo que se cumple

$$l_H \gg l_c \quad \Leftrightarrow \quad t_H \gg t_c \quad (1.70)$$

esta condición se cumple en muchas situaciones reales, tales como todos los experimentos hidrodinámicos en donde los gradientes son esencialmente macroscópicos mientras que el rango de las fuerzas es del orden de unos pocos Å.

Por otro lado es conveniente señalar que nos restringimos al caso de correlaciones iniciales de origen molecular de tal

forma que sea válido el desarrollo en  $\lambda$  del término de destrucción y que siga existiendo en el sistema el "mecanismo" capaz de crear y destruir correlaciones del mismo tipo de las existentes en el instante inicial. Es fácil ver, por tanto, que el término de destrucción de orden  $\lambda^2$ , que puede escribirse

$$D^2(\vec{x}_1, \vec{v}_1; t) = \frac{1}{2\pi} \int dz \exp(-izt) \int d\vec{x}_2 \int d\vec{v}_2 \frac{1}{L^3 - \frac{1}{2}z} g_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; 0) \quad (1.71)$$

donde  $g_2$  es la función de correlación de dos partículas, tiende a cero para  $t \gg t_c$ .

En general admitimos que existen una gran clase de sistemas para los que

$$\begin{aligned} S(t) &\rightarrow 0 \\ \langle S(t) \rangle &\rightarrow 0 \\ \langle S^2(t) \rangle &\rightarrow 0 \\ \langle S^3(t) \rangle &\rightarrow 0 \end{aligned} \quad \text{para } t \gg t_c \quad (1.72)$$

Es en este punto particular donde se introduce la irreversibilidad en el formalismo.

La hipótesis (1.72), que puede tomarse como definiendo unas buenas condiciones iniciales y un buen potencial de interacción ponen de manifiesto la asimetría física entre los operadores  $V$  y  $C$ . En efecto, la posibilidad de poder hacer la hipótesis (1.72) se basa en la irreducibilidad de nuestros operadores (1.58) - (1.61), pues los operadores de proyección  $C$  que en ellos aparecen nos aseguran que no existe ningún estado intermedio de vacío, dicho de otro modo, esto nos asegura siempre la existencia

en los propagadores de términos del tipo  $t_c^{-1}$  frente a los cuales podemos despreciar los  $t_H^{-1}$ . Si hubiese un estado de vacío tendría asociada una singularidad  $z_j$  con  $\text{Im } z_j \sim t_H^{-1}$  que rompería nuestros razonamientos.

La hipótesis (1.72) tiene, por otro lado, un claro contenido físico. Para fijar ideas centremos en el término de colisión para la evolución de la función de distribución de una partícula  $f_1(\vec{x}_1; t)$ . Durante su movimiento la partícula 1 sufre colisiones diversas con todas las demás partículas del medio. En el límite termodinámico cuando el número de partículas del medio se vuelve muy grande, la posibilidad de que la partícula 1 interactúe dos veces con el mismo conjunto de partículas en diferentes instantes  $t$  y  $t + \tau$  se hace despreciablemente pequeño para  $\tau \gg t_c$ . Para  $\tau \gg t_c$  hay una probabilidad muchísimo mayor de que interactúe con un conjunto distinto y no correlacionado de partículas. Es evidente que en este caso el operador de colisión se hace nulo debido a la condición de irreducibilidad.

Por tanto, con todo lo dicho y dentro de las aproximaciones señaladas para tiempos suficientemente grandes comparados con el tiempo de colisión las ecuaciones (1.66) y (1.67) pueden escribirse en la forma

$$\dot{f}_c^{\rightarrow}(t) = - \int_0^{\infty} d\tau \mathcal{G}(\tau) f_V^{\rightarrow}(t-\tau) \tag{1.73}$$

$$i\partial_t \vec{f}_V(t) = V \vec{f}_V(t) - \int_0^{\infty} d\tau \mathcal{G}(\tau) f_V^{\rightarrow}(t-\tau) \tag{1.74}$$

Observese cómo para tiempos mayores que el tiempo de colisión, se tiene una ecuación cerrada de evolución para la parte vacía, mientras que la parte correlacionada  $f_c(t)$  evoluciona acoplada al vacío, de acuerdo con la hipótesis central de la teoría de Bogoliubov.

#### 1.2.4 Teorema de factorización.

La ecuación matricial de Liouville para las funciones de distribución

$$i \theta_z \vec{f}(t) = \mathcal{L} \vec{f}(t) = (\mathcal{L}^0 + \lambda \mathcal{L}^1) \vec{f}(t)$$

puede escribirse en transformada de Laplace

$$z \vec{f}(z) - i \vec{f}(0) = \mathcal{L} \vec{f}(z)$$

o sea

$$\vec{f}(z) = - \frac{i}{z - z} \vec{f}(0) = -i R(z) \vec{f}(0)$$

Introduciendo el operador resolvente no perturbado

$$R_0(z) = \frac{1}{\mathcal{L}^0 - z}$$

teniendo en cuenta la identidad entre operadores, ya señalada,

$$A^{-1} - B^{-1} = B^{-1} (B - A) A^{-1}$$

y tomando  $A = \mathcal{L} - z$  y  $B = \mathcal{L}^0 - z$  obtenemos por iteración, admitida la convergencia, del desarrollo

$$R(z) = \sum_{n=0}^{\infty} R_0(z) [-\lambda \mathcal{L}^1 R_0(z)]^n \quad (1.75)$$

Tomando transformada inversa de Laplace y, aplicando el teorema de convolución generalizado, obtenemos a partir de (1.75)

$$\begin{aligned}
 R(t) &= \frac{1}{2\pi} \oint_C dz \exp(-izt) R(z) = i \exp(-itd) = \\
 &= i U_0(t) + \sum_{m=1}^{\infty} \int_0^t db_1 \int_0^{b_1} db_2 \dots \int_0^{b_{m-1}} db_m i U_0(t-b_1) (-\lambda d') i U_0(b_1-b_2) \\
 &\quad \times (-\lambda d') \dots i U_0(b_{m-1}-b_m) (-\lambda d') i U_0(b_m) = \\
 &= i U_0(t) + i U_0(t) \sum_{m=1}^{\infty} (-i\lambda)^m \int_0^t db_1 \dots \int_0^{b_{m-1}} db_m d'(b_1) \dots d'(b_m) \quad (1.76)
 \end{aligned}$$

donde

$$U_0(z) = \exp(-izd^0)$$

y

$$d'(z_i) = U_0(-z_i) d' U_0(z_i)$$

Este es un punto muy importante. En  $d'(z_i)$  sólo aparecen los propagadores de las partículas que intervienen en la interacción todos los demás se anulan por conmutar con  $d'$ .

La expresión (1.76) pone de manifiesto la ordenación temporal de las interacciones, pues la integral se extiende a un recinto definido por

$$t \geq z_1 \geq z_2 \geq \dots \geq z_m \geq 0 \quad (1.77)$$

También podríamos haber procedido de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
 R(t) &= \frac{1}{2\pi} \oint_C dz \exp(-izt) R(z) = i \exp(-itd) \\
 &= \exp[(-it)(L_D + L_D')] = i U(t)
 \end{aligned}$$

siendo  $L_D$ , por definición, diagonal en el número de partículas,

o sea,

$$\langle (s) | \mathcal{L}_D | (r) \rangle = \delta_{r,s} \langle (s) | \mathcal{L} | (r) \rangle$$

mientras que, también por definición,  $\mathcal{L}'_{ND}$  es tal que sus únicos elementos de matriz no nulos son aquellos que conectan un estado de  $(s+1)$  partículas con un estado de  $s$  partículas. Esta descomposición del operador  $\mathcal{L}$ , se corresponde con los dos tipos de vértices que introdujimos en la representación matricial. Así, al operador  $\mathcal{L}'_{ND}$  le corresponden los vértices de tipo B que son los que introducen una partícula adicional y por lo tanto un factor densidad. En otras palabras, los elementos de matriz de  $\mathcal{L}'_{ND}$  son operadores de la forma

$$\int dx_j L'_{ij}$$

por el contrario,  $\mathcal{L}_D$  no introduce, por definición, ningún factor densidad y, sus elementos de matriz son operadores  $L'_{ij}$  o suma de términos de flujo libre  $L_i^0$ .

Teniendo en cuenta la relación entre operadores

$$e^{t(A+B)} = e^{tA} + \int_0^t dt_1 e^{(t-t_1)A} B e^{(A+B)t_1}$$

con  $A = -i\mathcal{L}_D$  y  $B = -i\lambda\mathcal{L}'_{ND}$  obtenemos por iteración (admitida la convergencia del desarrollo)

$$R(t) = i\mathcal{U}(t) = i\mathcal{U}_D(t) + \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{m-1}} dt_m i\mathcal{U}_D(t-t_1) (-\lambda\mathcal{L}'_{ND}) \cdot i\mathcal{U}_D(t_1-t_2) (-\lambda\mathcal{L}'_{ND}) \dots i\mathcal{U}_D(t_{m-1}-t_m) (-\lambda\mathcal{L}'_{ND}) \mathcal{U}_D(t_m)$$

donde  $U_D(t)$  representa el operador de evolución temporal

$$U_D(t) = \exp(-itD_D)$$

Consideremos una contribución al elemento de matriz  $\langle e|RU\rangle|m\rangle$  que cumpla las siguientes condiciones:

a) Al analizar la secuencia de colisiones  $k^1(z_1), \dots, k^l(z_m)$  existen dos instantes,  $z_i$  y  $z_j$  (suponemos  $z_i > z_j$ ), tales que todas las interacciones que tienen lugar en el intervalo de tiempo que definen están caracterizadas por efectuarse separadamente en dos grupos de partículas  $\{a\}$  y  $\{\beta\}$ . Es decir, entre  $z_j$  y  $z_i$  las  $\{a\}$  partículas interactúan entre si y también las  $\{\beta\}$  entre si, pero en ningún caso las  $\{a\}$  con las  $\{\beta\}$ .

b) Las interacciones entre las  $\{a\}$  se efectúan todas después de las interacciones entre las  $\{\beta\}$ .

Denominamos a esta contribución TIPO F, un ejemplo en representación diagramática sería

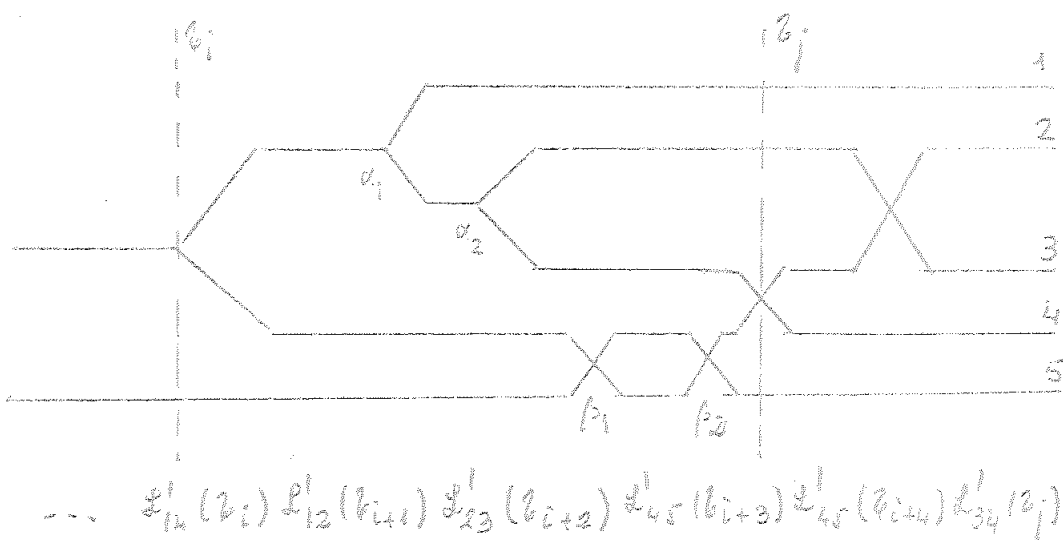


FIG.: 1.7



Suonemos por razones de generalidad en nuestros razonamientos que existen  $p$  interacciones entre las partículas  $\{a\}$  y  $q$  interacciones entre las  $\{b\}$ .

Aplicando (1.76) para una contribución de este tipo

$$\begin{aligned}
 F(t) = & i \mathcal{N}_0(t) (-i\lambda)^m \int_0^t dz_1 \dots \int_0^{z_1} dz_{i-1} \int_0^{z_{i-1}} dz_{i+1} \dots \int_0^{z_{i+p}} dz_{i+p+1} \dots \\
 & \dots \int_0^{z_{i+p+q}} dz_j \dots \int_0^{z_{n-1}} dz_n \mathcal{L}'(z_1) \dots \mathcal{L}'(z_{i-1}) \mathcal{L}'_{a_1}(z_i) \dots \\
 & \dots \mathcal{L}'_{a_p}(z_{i+p}) \mathcal{L}'_{b_1}(z_{i+p+1}) \dots \mathcal{L}'_{b_q}(z_{i+p+q}) \mathcal{L}'(z_j) \\
 & \dots \mathcal{L}'(z_n) \tag{1.79}
 \end{aligned}$$

Esta expresión podemos escribirla de la siguiente forma

$$F(t) = A(t, z_i) C(z_i, z_j) B(z_j) \tag{1.80}$$

donde A, B y C son operadores definidos como

$$A(t, z_i) = i \mathcal{N}_0(t) (-i\lambda)^i \int_0^t dz_1 \int_0^{z_1} dz_2 \dots \int_0^{z_{i-1}} dz_i \mathcal{L}'(z_i) \dots \mathcal{L}'(z_i) \tag{1.81}$$

$$B(z_j) = -i\lambda \mathcal{L}'(z_j) (-i\lambda)^{m-j} \int_0^{z_j} dz_{j+1} \dots \int_0^{z_{n-1}} dz_n \mathcal{L}'(z_{j+1}) \dots \mathcal{L}'(z_n) \tag{1.82}$$

$$C(z_i, z_j) = (-i\lambda)^{p+q} \int_0^{z_i} dz_{i+1} \int_0^{z_{i+1}} dz_{i+2} \dots \int_0^{z_{i+p}} dz_{i+p+1} \dots$$

$$\begin{aligned}
 & \dots \int_0^{b_{i+p+q}} db_j \mathcal{L}'_{\alpha_1}(b_{i+1}) \dots \mathcal{L}'_{\alpha_p}(b_{i+p}) \mathcal{L}'_{\alpha_1}(b_{i+p+1}) \dots \\
 & \dots \mathcal{L}'_{\alpha_q}(b_{i+p+q}) \quad (1.83)
 \end{aligned}$$

El operador  $C(b_i, b_j)$  podemos transformarlo, teniendo en cuenta que su recinto de integración es

$$b_i \geq b_{i+1} \geq \dots \geq b_{i+p} \geq \dots \geq b_{i+p+q} \geq b_j \geq 0 \quad (1.84)$$

podemos cambiar el orden de integración en (1.83) y escribir

$$\begin{aligned}
 C(b_i, b_j) &= (-i\lambda)^{p+q} \int_0^{b_i} db_j \int_{b_j}^{b_i} db_{i+1} \int_{b_j}^{b_{i+1}} db_{i+2} \dots \\
 & \dots \int_{b_j}^{b_{i+p}} db_{i+p+1} \dots \int_{b_j}^{b_{i+p+q}-1} db_{i+p+q} \mathcal{L}'_{\alpha_1}(b_{i+1}) \dots \\
 & \dots \mathcal{L}'_{\alpha_p}(b_{i+p}) \mathcal{L}'_{\alpha_1}(b_{i+p+1}) \dots \mathcal{L}'_{\alpha_q}(b_{i+p+q}) \quad (1.85)
 \end{aligned}$$

ya que, en efecto, es evidente que los recintos de integración definidos por (1.84) y

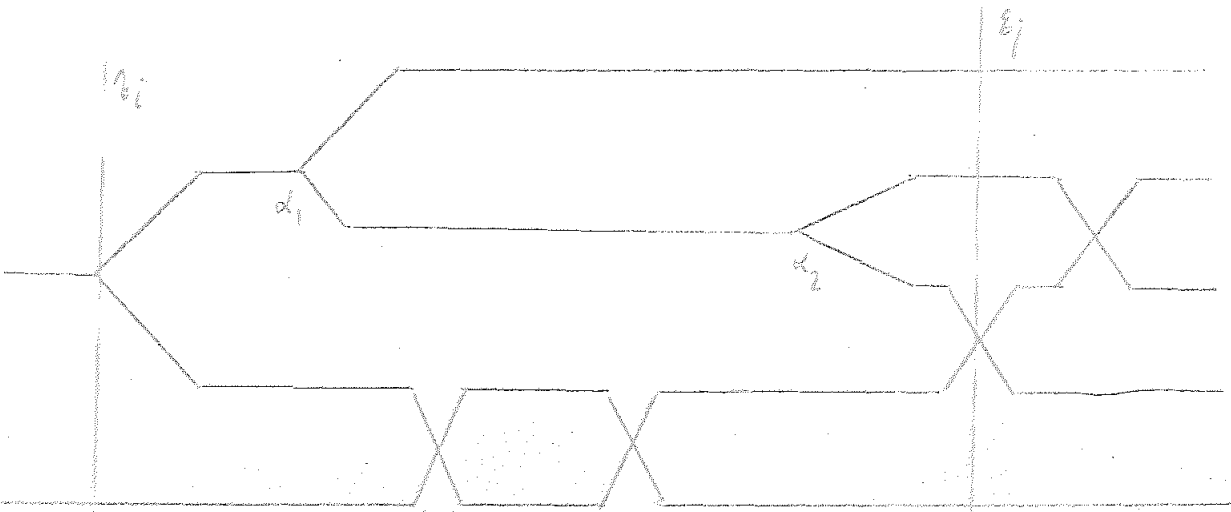
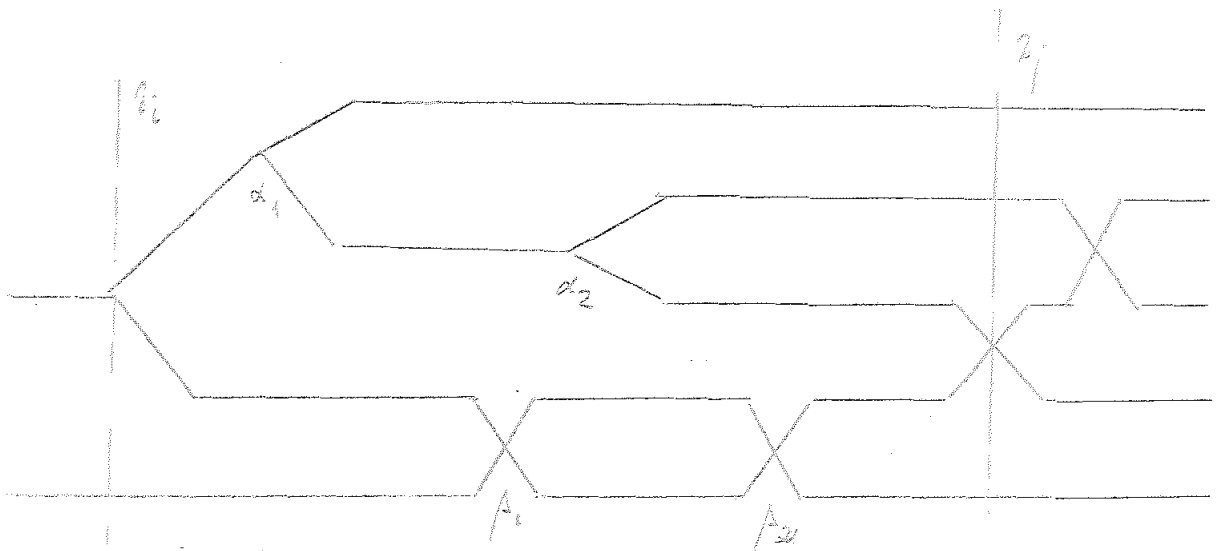
$$\begin{aligned}
 & b_i \geq b_j \geq 0 \\
 & b_i \geq b_{i+1} \geq b_j \dots b_{i+p+q-1} \geq b_{i+p+q} \geq b_j \quad (1.86)
 \end{aligned}$$

son idénticos.

A partir de una contribución de tipo F generamos su clase del modo siguiente: Consideramos todas las contribuciones que tienen iguales que F las  $n-j+1$  primeras interacciones y también las  $i$  últimas ( siempre leyendo los diagramas o las expresiones de derecha a izquierda).

Además, las interacciones comprendidas entre la  $i$  y la  $j = i+p+n+1$  sólo varían de unas contribuciones a otras en el orden relativo de las interacciones entre las  $\{ \beta \}$ . Las interacciones entre las  $\{ \alpha \}$  (y también las  $\{ \beta \}$ ) son en toda clase las mismas, y además se conservan siempre en el mismo orden dentro de su grupo.

Así, por ejemplo, en representación diagramática la clase generada por el diagrama de la figura 1.7 estaría constituido por él mismo y por los diagramas representados en la figura 1.8 ,



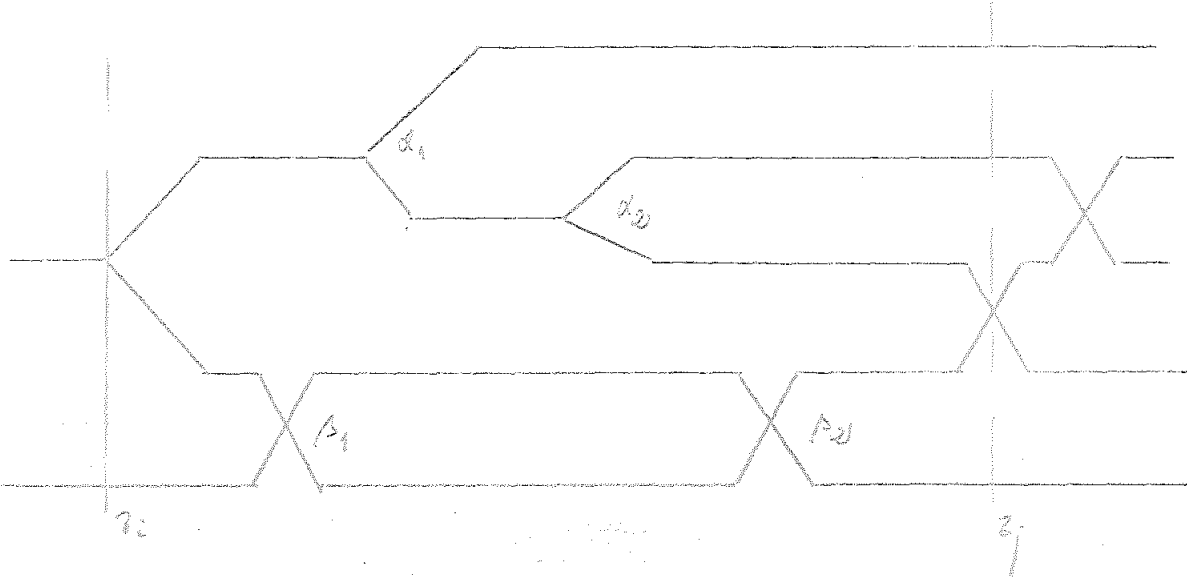
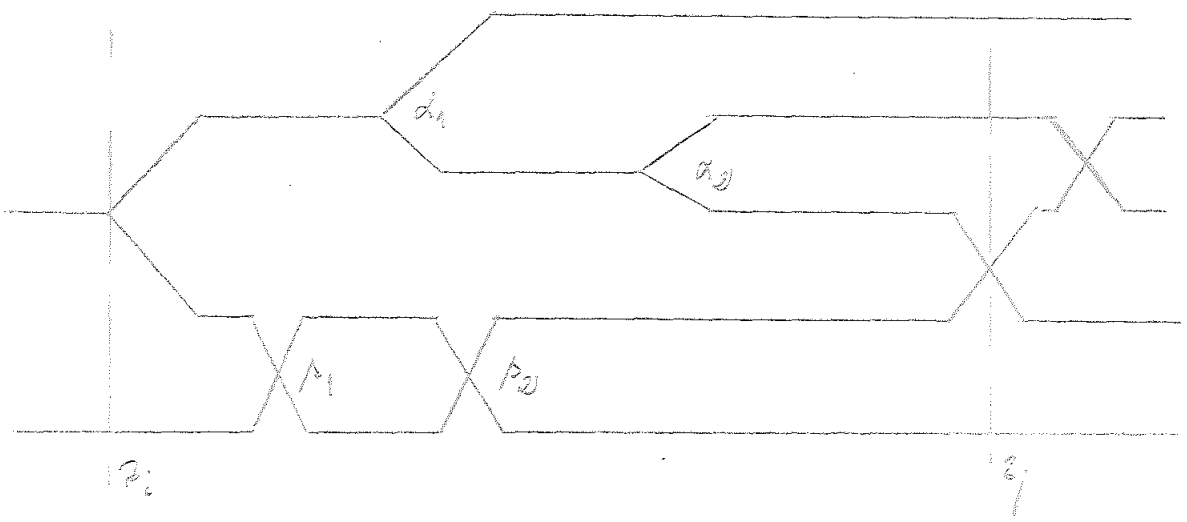
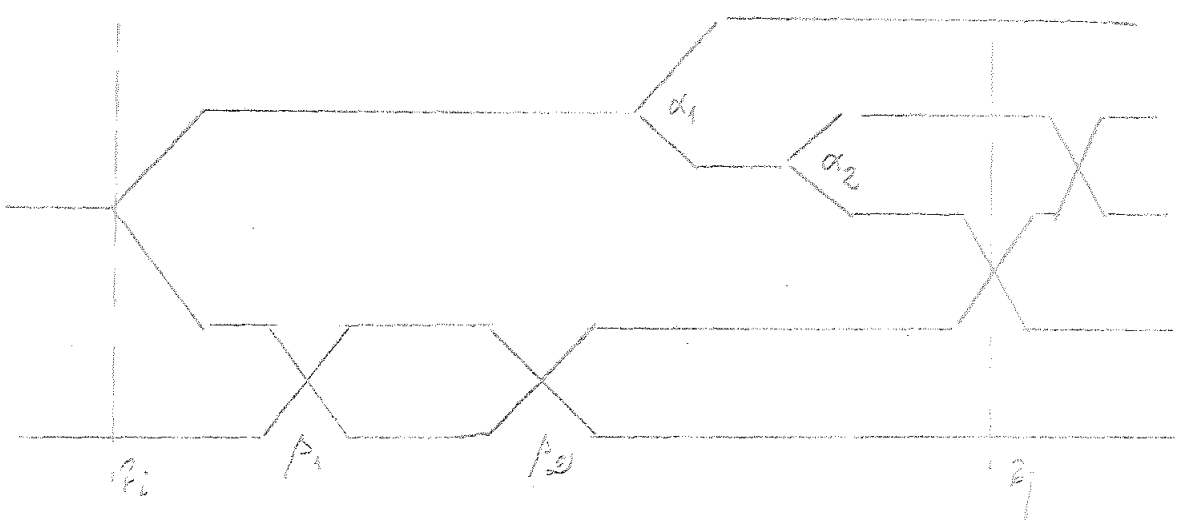


FIG.: 1.8



Ahora bien,  $L_{\beta_1}^1$  y  $L_{\alpha_p}^1$  conmutan por actuar sobre variables distintas, luego haciendo el cambio de nombre de variables,

$$z_{i+p} \rightarrow z_{i+p+1}$$

y

$$z_{i+p+1} \rightarrow z_{i+p}$$

( 1.88 ) toma la forma,

$$\begin{aligned}
 & (-i!)^{p+q} \int_0^{b_i} dz_j \int_{z_j}^{b_i} dz_{i+1} \int_{z_j}^{z_{i+1}} dz_{i+2} \dots \int_{z_j}^{z_{i+p-1}} dz_{i+p+1} \\
 & \int_{z_j}^{z_{i+p+1}} dz_{i+p} \int_{z_j}^{z_{i+p}} dz_{i-p+2} \dots \int_{z_j}^{z_{i+p+q-1}} dz_{i+p+q} L_{\beta_1}^1(z_{i+1}) \\
 & \dots L_{\alpha_p}^1(z_{i+p}) L_{\beta_1}^1(z_{i+p+1}) \dots L_{\beta_q}^1(z_{i+p+q}) \quad (1.89)
 \end{aligned}$$

es decir, el mismo integrando que (1.85), con la variación de que el recinto de integración, en vez de estar definido por (1.84), ahora es,

$$z_i \geq z_{i+1} \geq \dots \geq z_{i+p+1} \geq z_{i+p+1} \geq z_{i+p} \geq \dots \geq z_j \geq 0 \quad (1.90)$$

Utilizando el mismo razonamiento, es claro que si consideramos la interacción  $\alpha_p$  entre la  $\beta_2$  y  $\beta_3$  obtendríamos un término que tendría otra vez el mismo integrando pero donde el recinto de integración, en vez del anterior, vendría dado por,

$$z_i \geq z_{i+1} \geq \dots \geq z_{i+p-1} \geq z_{i+p+2} \geq z_{i+p} \geq \dots \geq z_j \geq 0 \quad (1.91)$$

Continuando el proceso para todas las posibles posiciones de  $\alpha_p$ , teniendo en cuenta que sumar las contribuciones será sumar los recintos de integración ( que son disjuntos ), resulta para la suma de todas estas contribuciones una integral con el mismo integrando que (1.23), pero extendida al dominio

$$b_i \geq b_{i+1} \geq \dots \geq b_{i+p+1} \geq b_{i+p+2} \geq \dots \geq b_j \geq 0$$

$$b_{i+p-1} \geq b_{i+p} \geq b_j \geq 0 \quad (1.92)$$

Este recinto de integración podría expresarse mediante integrales definidas por,

$$\int_0^{b_i} db_j \int_{b_j}^{b_i} db_{i+1} \dots \int_{b_j}^{b_{i+p-1}} db_{i+p} \int_{b_j}^{b_{i+p+1}} db_{i+p+2}$$

$$\dots \int_{b_j}^{b_{i+p+q-1}} db_{i+p+q}$$

Procedemos ahora a intercalar la interacción  $\alpha_{p-1}$ , teniendo en cuenta el mismo razonamiento que arriba, pero además que no puede estar a la derecha de  $\alpha_p$ , al sumar volveremos a obtener el mismo integrando, pero con el nuevo dominio de integración

$$b_i \geq b_{i+1} \geq b_{i+2} \geq \dots \geq b_{i+p-2} \geq b_{i+p+1} \geq \dots \geq b_j \geq 0$$

$$b_{i+p-2} \geq b_{i+p-1} \geq b_{i+p} \geq b_j \geq 0$$

Es claro entonces que continuando el proceso se obtiene para la suma de toda la clase F el mismo integrando, pero extendido ahora al mas amplio dominio

$$b_i \geq b_{i+1} \geq \dots \geq b_{i+p} \geq b_j \geq 0$$

$$b_i \geq b_{i+p+1} \geq \dots \geq b_{i+p+q} \geq b_j \geq 0$$

que traducido al lenguaje de integrales definidas es

$$\sum_F C(z_i, z_j) = \int_0^{z_i} dz_j g_d(z_i - z_j) g_A(z_i - z_j) \quad (1.93)$$

siendo

$$g_d(z_i - z_j) = (-i\lambda)^p \int_0^{z_i} dz_1 \dots \int_{z_j}^{z_i - 1} dz_p L'_{\alpha_1}(z_1) \dots L'_{\alpha_p}(z_p) \quad (1.94)$$

$$g_A(z_i - z_j) = (-i\lambda)^q \int_0^{z_i} dz_1 \dots \int_{z_j}^{z_i - 1} dz_q L'_{\beta_1}(z_1) \dots L'_{\beta_q}(z_q) \quad (1.95)$$

Podemos escribir entonces para la clase generada por F

$$\sum_F R(t) = A(t, z_i) \left[ \sum_F C(z_i, z_j) \right] B(z_j)$$

donde  $A(t, z_i)$ ,  $\sum_F C(z_i, z_j)$  y  $B(z_j)$  vienen dados, respectivamente por las ecuaciones (1.81), (1.93)-(1.95) y (1.82).

La interpretación física de este teorema es clara. Durante el intervalo de tiempo que va de  $z_j$  a  $z_i$  los grupos de partículas  $\{A\}$  y  $\{B\}$  no interaccionan uno con otro, ignorándose mutuamente durante dicho intervalo. El teorema viene a establecer el hecho que, ocurriendo una secuencia dada de interacciones entre las partículas  $\{A\}$  y otra dada entre las  $\{B\}$ , no importa nada el orden relativo de las colisiones de un grupo respecto de las del otro. Dicho de otra manera, en el intervalo  $z_i - z_j$  el efecto de una colisión en  $\{B\}$  es independiente del estado de las  $\{A\}$  en el momento de las colisiones, y viceversa.



Vamos a aplicar lo anterior al caso de contribuciones semiconexas y disconexas. Analizamos primeramente las contribuciones semiconexas, para ello, de todas las contribuciones a  $R(t)$  contenidas en la ecuación (1.76), consideramos un tipo particular de ellas que llamaremos "semiconexas", que están definidas por las siguientes características

- a) En la secuencia de colisiones  $L^1(t_1) L^1(t_2) \dots L^1(t_n)$  existe un instante  $t_i$ , ( $t_i > 0$ ), tal que todas las interacciones que tienen lugar en el intervalo de tiempo  $(0, t_i)$  están caracterizadas por efectuarse en dos grupos de partículas  $\{A\}$  y  $\{B\}$ , pero en ningún caso hay interacciones que ligen una partícula del grupo  $\{A\}$  con alguna del grupo  $\{B\}$ . Los diagramas que representan dichas contribuciones, deberán ser tales que en el intervalo  $(0, t_i)$  no haya ningún cruce entre líneas que representen a partículas de los distintos grupos.
- b) Las interacciones que tienen lugar entre las partículas del grupo  $\{A\}$ , se efectúan después que las interacciones que tienen lugar entre las partículas del grupo  $\{B\}$ . Diagramáticamente esta condición se traducirá, en que los vértices  $L^1_A$  están representados a la izquierda de los  $L^1_B$ .

Un ejemplo de este tipo de contribución se da en la figura 1.9 ,

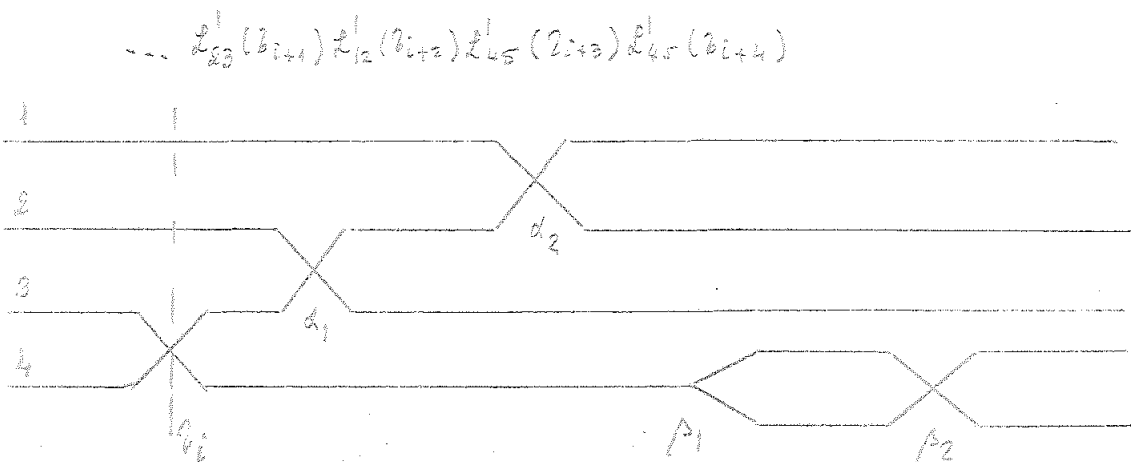


FIG.: 1.9

En este ejemplo el grupo  $\{a\}$  estaría constituido por las partículas 1, 2 y 3 mientras que el grupo  $\{b\}$  sería el formado por las partículas 4 y 5.

Vemos que una contribución semiconexa S es una contribución del tipo T, definida anteriormente, pero sin parte B.

A partir de una contribución semiconexa generamos su clase, suponemos por razones de generalidad, que el número de interacciones  $L'_a$  entre partículas del grupo  $\{a\}$  en el intervalo  $(0, t_i)$  es p y q el número de interacciones  $L'_b$  del grupo  $\{b\}$ , del modo siguiente: Consideramos todas las interacciones que tienen iguales las n- (p+q) interacciones que van desde  $t_i$  hasta t. Además, las interacciones  $L'_a, (L'_b)$ , tienen lugar en el mismo orden relativo en que se presentan en la secuencia original, es decir,  $L'_{a,p}, (L'_{b,q})$  tiene lugar antes que la  $L'_{a,p-1}, (L'_{b,q-1})$  y así sucesivamente.

Es evidente que si

$$\begin{aligned}
 S(t) &= i U_0(t) (-i\lambda)^n \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{i+1}} d\tau_{i+2} \dots \\
 &\dots \int_0^{\tau_{i+p}} d\tau_{i+p+1} \dots \int_0^{\tau_{i+p+q-1}} d\tau_{i+p+q} L'(\tau_1) \dots \\
 &\dots L'(\tau_i) \dots L'_{b,q}(\tau_{i+p+q})
 \end{aligned}$$

el teorema de factorización aplicado a la suma de la clase generada por S nos daría que

$$\begin{aligned}
 \sum_S R(t) &= i U_0(t) (-i\lambda)^i \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{i-1}} d\tau_i L'(\tau_1) \dots \\
 &\dots L'(\tau_i) g_a(\tau_i) g_b(\tau_i)
 \end{aligned}$$

siendo -

$$g_i(b_i) = (-i\lambda)^P \int_0^{b_i} dz_1 \dots \int_0^{b_{p-1}} dz_p k'_{\alpha_1}(z_1) \dots k'_{\alpha_p}(z_p)$$

$$g_k(b_i) = (-i\lambda)^q \int_0^{b_i} dz_1 \dots \int_0^{b_{q-1}} dz_q k'_{\beta_1}(z_1) \dots k'_{\beta_q}(z_q)$$

Es muy importante hacer notar aquí que la clase generada a partir de un diagrama semiconexo no conserva la propiedad de irreducibilidad introducida por Ealescu ; (Physica, 56, 1 (1971) ) que pudiera tener el diagrama S de partida. Un ejemplo puede ponerse fácilmente a partir de la figura 1.10 ,

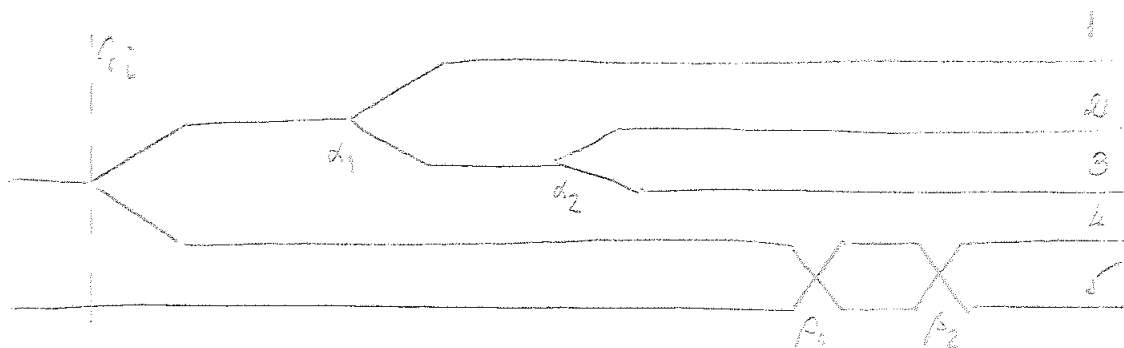
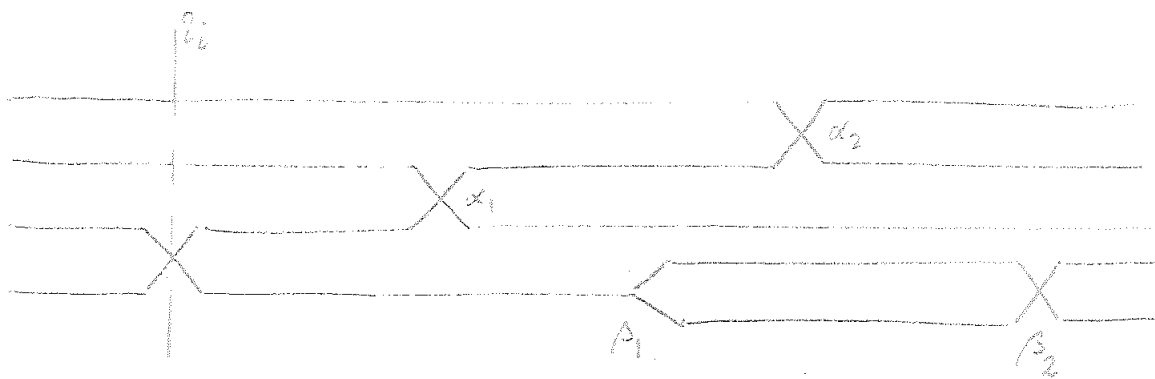


FIG.: 1.10

la clase generada por el diagrama de la figura 1.10 estaría formada por ella misma y por todos los diagramas representados en la figura 1.11 ,



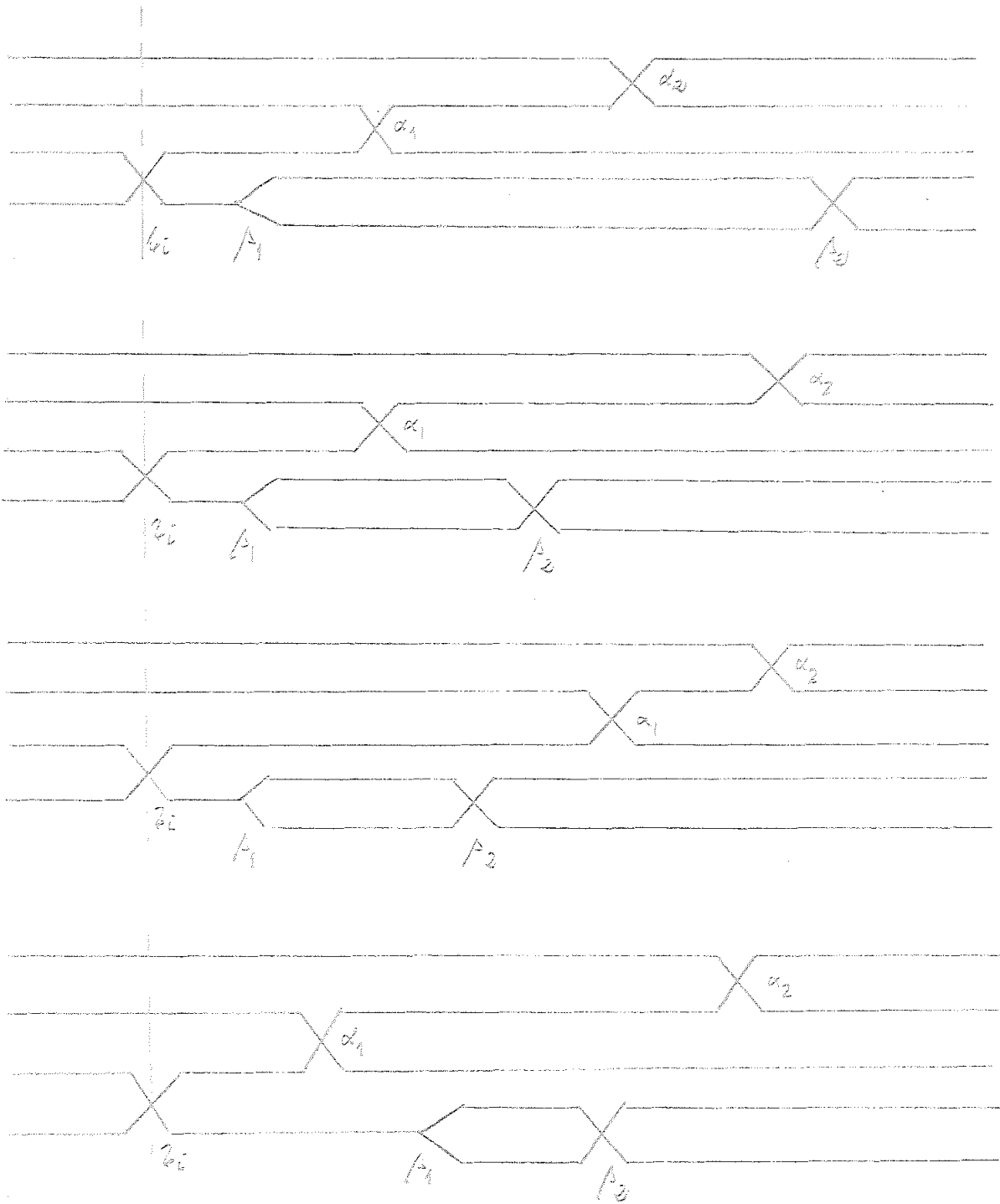


FIG.: 1.11

Apliquemos ahora la transformada de Laplace a fin de volver al espacio de las  $z$

$$\sum_s R(z) = R_0(z) (-\lambda z_{\alpha_1}') R_0(z) \dots (-\lambda z_{\alpha_{p-1}}') R_0(z) (-\lambda z_{\alpha_p}') \quad (1.96)$$

Ahora bien, es claro que por conmutación la expresión entre corchetes podrá escribirse en la forma

$$h_0(t) g_{\alpha_1}'(t) g_{\alpha_2}'(t) = h_0^d(t) g_{\alpha_2}'(t) h_0^A(t) g_{\alpha_1}'(t)$$

llamemos ahora

$$\begin{aligned} g_{\alpha_1}'(t) &= i h_0^{(\alpha_1)}(t) g_{\alpha_1}'(t) = \\ &= i h_0(t) \int_0^t d\tilde{z}_1 \int_0^{\tilde{z}_1} d\tilde{z}_2 \dots \int_0^{\tilde{z}_{p-1}} d\tilde{z}_p (-i\lambda)^p R_{\alpha_1}'(z_1) \dots R_{\alpha_p}'(z_p) \end{aligned}$$

luego

$$g_{\alpha_1}'(z) = R_0(z) (-\lambda z_{\alpha_1}') \dots (-\lambda z_{\alpha_p}') R_0(z)$$

Expresiones análogas pueden escribirse para  $g_{\alpha_p}'$ . Existe otra forma de escribir la ec. (1.96), que es de gran utilidad, y que es

$$\sum_s R(z) = \int_0^t dt A(t-\tau) g_{\alpha_1}'(z) \frac{1}{2\pi i} \int dz \exp(-i\tau z) g_{\alpha_p}'(z)$$

donde

$$A(t-\tau) = \frac{1}{2\pi i} \oint dz \exp[-i\tau z(t-\tau)] R_0(z) (-\lambda z_{\alpha_1}') \dots (-\lambda z_{\alpha_p}') \quad (1.97)$$

Observamos la identidad de la eq. (1.17) con la anterior definición, eq. (1.51).

Vamos, por último, a estudiar la contribuciones "disconexas". Estas son aquellas en que los dos grupos de partículas evolucionan siempre separadamente. O bien, aquella en que sólo posee parte C. Es importante no confundir la propiedad de disconexión con la irreducibilidad. Ambas propiedades son totalmente independientes. Un ejemplo de diagrama disconexo sería el representado en la figura 1.12,

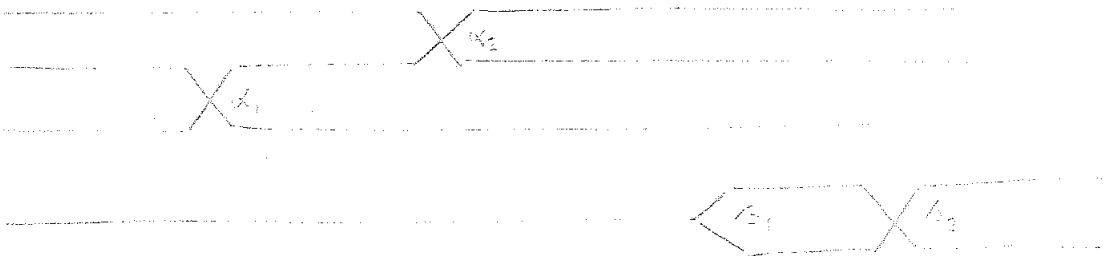


FIG.: 1.12

También a partir de un diagrama disconexo se podrá generar su clase, y para ésta escribir el teorema de factorización, que ahora tomará la forma

$$\sum_{\alpha} K(\alpha) = \frac{1}{i} g_{\alpha}^1(\alpha) g_{\alpha}^1(\alpha)$$

donde

$$g_{\alpha}^1(\alpha) = i K_{\alpha}(\alpha) g_{\alpha}^1(\alpha) =$$

$$= i K_{\alpha}(\alpha) \int_0^t dz_1 \int_0^{z_1} dz_2 \dots \int_0^{z_{p-1}} dz_p (-i\lambda)^{\alpha} K_{\alpha}^1(z_1) \dots K_{\alpha}^1(z_p)$$

$$g_{\beta}^1(\alpha) = i K_{\beta}(\alpha) g_{\beta}^1(\alpha) =$$

$$= i K_{\beta}(\alpha) \int_0^t dz_1 \int_0^{z_1} dz_2 \dots \int_0^{z_{p-1}} dz_p (-i\lambda)^{\alpha} K_{\beta}^1(z_1) \dots K_{\beta}^1(z_p)$$

## 2. Divergencias.

### 2.1 Generalidades.

En la aproximación de desarrollo en cluster discutida anteriormente, hemos visto que  $J_2(F_1, F_2)$  y  $E_2(F_1, F_2)$  satisfacen las propiedades que se requieren para obtener satisfactoriamente la ecuación de Boltzmann. (1), (2), (4), (5), (8) La demostración se basa en el hecho de que para calcular la parte derecha de la primera ecuación de la jerarquía, (1.1) se necesita sólo determinar la función de distribución de dos partículas para configuraciones donde las dos partículas están interactuando, debido al operador  $\theta_{12}$  que aparece en la integral. Se puede demostrar que  $E_2 \rightarrow 0$  y que  $J_2 \rightarrow J_0$  para  $t \gg t_0$  si se demuestra que al estar las dos partículas colisionando en el instante  $t$ , ellas debieron estar suficientemente alejadas para instantes anteriores suficientemente alejados. Como  $E_2$  y  $J_2$  se determinan enteramente por las propiedades de las dos partículas consideradas aisladamente del resto de las partículas en el gas, esta separación requiere sólo el conocimiento de la dinámica de la colisión binaria, al menos si el potencial es de corto alcance y puramente repulsivo. La extensión de estos argumentos a potenciales con largo alcance y/o parte atractiva requiere un tratamiento más detallado, y de hecho muchos aspectos de la teoría no han sido aun desarrollados para tales potenciales. (30), (31) Una excepción, desde luego, es el potencial Coulombiano. (32)

La primera dificultad en el desarrollo de la teoría aparece cuando se considera  $E_3$  y  $K_3$ . Cuando se examinan los sucesos dinámicos que contribuyen a  $K_3$ , se descubre que además de una típica colisión binaria, hay contribuciones de secuencias de tres o mas colisiones binarias correlacionadas entre las tres partículas. En 1950, Green y Piccinelli, (1) así como

Cho y Shimizu, (23) demostraron que el operador de colisión de tres cuerpos  $K_2$  no se aproxima a su valor asintótico muy rápidamente, sino que lo hace en la forma

$$K_\infty(F_1, F_2, F_3) - K_2(F_1, F_2, F_3) \approx O\left(\frac{t_d}{t}\right); t \gg t_d \quad (2.1)$$

para masas compuestas de partículas con fuerzas repulsivas de corto alcance en tres dimensiones. Esta lenta aproximación se debe a la contribución de extensas secuencias de tres colisiones binarias que pueden tener lugar en un intervalo de duración mucho mayor que  $t_d$ , y como resultado contribuye a  $K_\infty$  pero no a  $K_2$ , sin depender de lo grande que se considere  $t$ . Similarmente se demuestra que

$$E_3(t) \approx O\left(\left(\frac{t_d}{t}\right)^2\right); t \gg t_d \quad (2.2)$$

tal que los estados iniciales se dividen sólo lentamente. Puede verse este hecho fácilmente en términos de figuras consecutivas representando las colisiones que contribuyen a  $K_2$  y  $E_3(t)$ . Consideremos la contribución de la secuencia de colisiones de la Figura 2.1

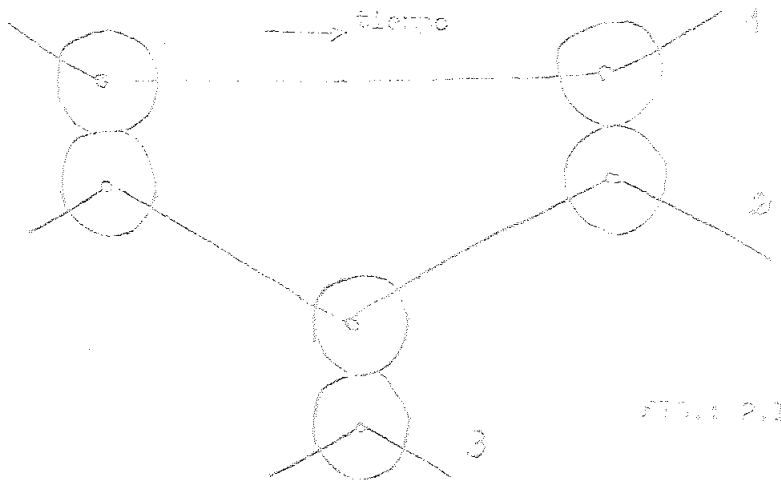


Figura 2.1. Una colisión 1-2 seguida de una 2-3 y luego nuevamente 1-2.



Los sucesos de este tipo que contribuyen a  $\xi_3(t)$  son tales que el intervalo de tiempo entre la colisión 1-2 inicial y la final 1-2 es exactamente  $t$ . Esto es, la colisión final 1-2 tiene lugar en el instante  $t$ , entonces las contribuciones a  $\xi_3(t)$  se deben a los estados iniciales donde las tres partículas no están totalmente separadas. Los sucesos de este tipo que contribuyen a  $K_{\omega}^- - K_t^+$  son tales que el intervalo de tiempo entre la primera y la última colisión 1-2 es mucho mayor que  $t$ . En la figura siguiente se representa la geometría de la colisión en un sistema de coordenadas centrado en la partícula 2 después de la primera colisión 1-2. En este sistema de coordenadas, la partícula 1 se mueve en la dirección  $z$  con la velocidad relativa  $\vec{v}_{12}$ . Entonces la partícula 3 debe venir y chocar con la 2 después de con la 1. Si consideramos

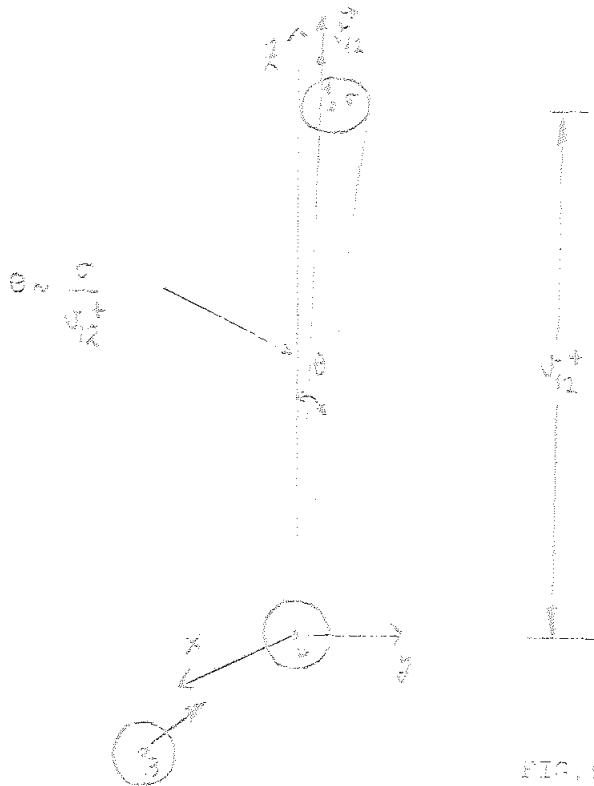


FIG. 1: 2,2

$\xi_3(t)$ , 2 debe chocar con 1 pasado un tiempo  $t$  después de la colisión inicial 1-2. Esto significa que 3 debe golpear a 2 en un ángulo sólido de orden de magnitud  $(\frac{c}{v_{12}t})^2$  en tres dimensiones y debe transferir la suficiente cantidad de movimiento a 2 para hacer que vuelva, esta partícula, a chocar con 1 después de la primera colisión 1-2.  $\xi_3(t)$  es proporcional al ángulo sólido y es de orden

$(t_d/t)^2$  en tres dimensiones, dado por la ecuación (2.2). Para obtener  $k_\infty - k_t$ , integramos este factor de ánculo sólido desde 0 a  $\infty$

$$k_\infty - k_t \sim \int_0^\infty dt \left(\frac{t_d}{t}\right)^2 \sim \left(\frac{t_d}{t}\right) \quad (2.3)$$

Green reconoce que el inesperado lento decaimiento de  $k_t$  a  $k_\infty$  podría ser problema de la teoría, y especuló en 1964<sup>(34)</sup> que debe aparecer términos de orden  $m^2 k n \eta$  en el desarrollo en la densidad  $n$  de los coeficientes de transporte. Más tarde se ha demostrado que términos de orden  $m^2 k n \eta$  deben estar presentes en los desarrollos en la densidad de los coeficientes de transporte, y por tanto, los desarrollos del virial no pueden en general representar adecuadamente las propiedades de un gas que no está en equilibrio.

En el método de las funciones de correlación temporal, ya señalábamos que se planteaba el problema de estudiar la evolución de un número pequeño de partículas, la primera dificultad observada a este respecto fue la existencia de divergencias asociadas con el límite de bajas frecuencias o tiempos grandes y que aparecían simultáneamente al realizarse por Zwanzi el desarrollo en la densidad a que nos hemos referido en la sección primera. Estas divergencias (divergencias explícitas), fueron eliminadas por el mismo Zwanzi<sup>(14)</sup> utilizando una técnica de inversión adecuada. Esta inversión se realizaba término a término lo que hacía que el procedimiento se volviera rápidamente muy complicado.

(35), (36)

Bartis y Copenhagen, desarrollaron un procedimiento alternativo para la eliminación de las divergencias explícitas en todos los órdenes de la densidad. Su procedimiento está basado en el análisis global del desarrollo en la densidad antes de pasar a eliminar la divergencia. El método es general y puede aplicarse tanto a sistemas clásicos como cuánticos.

A pesar de la eliminación, por el procedimiento que sea, de las divergencias explícitas, el desarrollo normalizado análogo al dado por la ecuación (1.8), sigue sin ser satisfactorio por cuanto la mayoría de los términos de corrección que hay que añadir al término de Boltzmann (tanto para los coeficientes de transporte como para la ecuación cinética), no existen, en el sentido de que son infinitos. El término exacto en que aparece esta divergencia depende de las dimensiones del sistema. Para gases ordinarios en tres dimensiones, el primer término divergente es el que contiene la dinámica de cuatro cuerpos. En dos dimensiones aparece ya en el término de Choh-Wilenbeck; todos los demás términos de la serie a partir de estos son, también divergentes. Esta dificultad señala de forma inequívoca que la teoría de los coeficientes de transporte así construida no es correcta, por lo que se hacía necesaria una revisión general tanto de las hipótesis como de los métodos empleados para construirla. Este tipo de divergencias se denomina logarítmica, debido a que en la restauración que algunos autores han seguido para eliminarlas, han aparecido términos logarítmicos en la densidad al desarrollar los distintos coeficientes de transporte.

## 2.2 Divergencias explícitas.

Vamos a continuación como se presentan y como pueden eliminarse totalmente la divergencias explícitas en los coeficientes de transporte.

Consideramos un sistema de  $N$  partículas idénticas, sin estructura interna, contenidas en un volumen  $V$ . La posición y cantidad de movimiento de la partícula están representadas por  $\vec{r}_j, \vec{p}_j$ . Usaremos la notación  $\vec{x}_j = \{ \vec{r}_j, \vec{p}_j \}$ . Las partículas interactúan entre ellas mediante un potencial central por  $\phi_{ij} = \phi( |\vec{r}_i - \vec{r}_j| )$ , de forma que en la aproximación clásica, el hamiltoniano del sistema

puede escribirse como

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} + \sum_{\langle i,j \rangle} \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (2.4)$$

El comportamiento del sistema en el espacio fase está descrito por la función de distribución  $f_N(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; t)$  obedeciendo la ecuación de Liouville

$$i\partial_t f_N = L f_N = (L^0 + L^1) f_N \quad (2.5)$$

donde

$$L^0 = \sum_j L_j^0, \quad L_j^0 = -i \frac{\vec{P}_j}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \quad (2.6)$$

y

$$L^1 = \sum_{\langle i,j \rangle} L_{ij}^1, \quad L_{ij}^1 = i \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \vec{r}_i} \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \right) \quad (2.7)$$

Normalizaremos  $f_N$  a la unidad. Las funciones de distribución reducidas están definidas en la forma usual

$$f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; t) = \frac{N!}{(N-s)!} \int d\vec{x}_{s+1} \dots d\vec{x}_N f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; t) \quad (2.8)$$

estas funciones obedecen la jerarquía BBGKY obtenida por integración de la ecuación de Liouville. Suponemos que la jerarquía es válida en el límite termodinámico (T-límite) y también suponemos que este límite las  $f_s$  definidas por (2.8) son funciones finitas, independientes de  $N$  y  $V$ . Es posible entonces escribir, en el T-límite, la ecuación de Liouville en forma matricial

$$i\partial_t \vec{f} = \mathcal{L} \vec{f} = (\mathcal{L}^0 + \mathcal{L}^1) \vec{f} \quad (2.9)$$

donde  $\vec{f}$  es una matriz formada por el conjunto infinito de funciones de distribución reducidas

$$\vec{f} \equiv \{ f_0, f_1(\vec{x}_1; t), f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; t), \dots \} \equiv \{ f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; t) \} \quad (2.10)$$

y  $\vec{L}^0$  y  $\vec{L}^1$  son matrices cuyos elementos de matriz se obtienen por comparación directa de (2.9) con la jerarquía BBGKY.

La expresión del coeficiente de autodifusión,  $D$ , es (37)

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} T \cdot \lim \frac{1}{m^2} \int_0^t dz \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \overline{P}_1^x \exp(-izL) \overline{P}_1^x \frac{dz}{N} \quad (2.11)$$

con objeto de que al estudio de los coeficientes de transporte, y más concretamente al desarrollo en la densidad de los mismos le puedan ser aplicables las poderosas técnicas de la representación matricial de la ecuación de Liouville, se hace evidente la necesidad de construir un cierto vector  $\vec{\phi}$  cuya ecuación de evolución sea semejante a la de Liouville y lo que es más importante, que los operadores que lo hacen evolucionar sean los mismos que tenemos ya identificados. Para que esto ocurra, el vector  $\vec{\phi}$  a construir deberá ser tal que sus componentes satisficieran la jerarquía de ecuaciones BBGKY al igual que ocurría con las componentes del vector función de distribución  $\vec{f}$ . Además, evidentemente, este vector  $\vec{\phi}$  deberá cumplir una condición esencial y es que el coeficiente de autodifusión,  $D$ , debe poderse expresar como función de algunas de sus componentes. Para nuestro propósito introducimos la variable

$$\phi_N^x = \overline{P}_1^x \frac{dz}{N} \quad (2.12)$$

donde  $\overline{P}_N^{eq}(x_1, \dots, x_N)$  es la distribución canónica de equilibrio para  $N$  partículas y  $\overline{P}_1^x$  es la componente  $x$  de la cantidad de

movimiento de la partícula 1. A partir de  $\phi_N$ , las cantidades reducidas  $\phi_s$  están definidas por

$$\phi_s = \int \prod_{i=1}^s \phi_i^{c_i} = \frac{N!}{(N-s)!} \int d\vec{x}_{s+1} \dots d\vec{x}_N \prod_{i=1}^s \phi_i^{c_i} \quad (2.13)$$

Las cantidades  $\phi_s$  no son simétricas con respecto a las coordenadas de la partícula 1, pero debido a que el valor promedio de  $\vec{p}_1^x$  en equilibrio es cero, estas funciones satisfacen la jerarquía (38)

$$-i \frac{d}{dt} \phi_s = \left( \sum_{j=1}^s L_{ij}^0 + \sum_{i < j} L_{ij}^1 \right) \phi_s + \sum_{i=1}^s \int d\vec{x}_{s+1} L_{i,s+1}^1 \phi_{s+1} \quad (2.14)$$

que en T-límite se escribe :

$$-i \frac{d}{dt} \vec{\phi} = \mathcal{L} \vec{\phi} \quad (2.15)$$

donde la matriz

$$\vec{\phi} \equiv \{ \phi_s \} \quad (2.16)$$

ha sido introducida.

La solución formal de la eq. (2.15) puede escribirse como

$$\vec{\phi}(t) = \mathcal{U}(t) \vec{\phi}(0) \quad (2.17)$$

donde  $\mathcal{U}(t)$  está definido por

$$\begin{aligned} \vec{f}(t) &= \mathcal{U}(t) \vec{f}(0) \\ \mathcal{U}(t) &= e^{-it\mathcal{L}} \end{aligned} \quad (2.18)$$

El coeficiente de autodifusión,  $D$ , toma la forma

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N t m^2} \int_0^t d\vec{b} \int d\vec{x}_1 \vec{p}_1^x \langle (\pm) | U(\vec{b}) \bar{\phi}(0) \rangle \quad (2.19)$$

en la representación matricial introducida. Aquí hemos usado el hecho de que el primer elemento de la matriz  $U(\vec{b}) \bar{\phi}(0)$  es igual a

$$T \lim_N \int d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \exp(-i\vec{b}L) \vec{p}_1^x \frac{d\vec{x}_1}{dx_1}$$

Notemos que el  $T$ -límite (antes debe tomarse el límite  $t \rightarrow \infty$ ) está implícito automáticamente en la representación matricial, ya que sólo en este límite, esta representación es equivalente a la ecuación original de Liouville (2.5).

Para facilitar el desarrollo en la densidad de (2.19) descomponemos  $\mathcal{L}$  en la forma

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_D + \mathcal{L}'_{ND}$$

$\mathcal{L}_D$  es la parte de  $\mathcal{L}$  que es diagonal en el número de partículas, esto es

$$\langle (\pm) | \mathcal{L}_D | (\mp) \rangle = \delta_{\pm\mp} \langle (\pm) | \mathcal{L} | (\mp) \rangle \quad (2.20)$$

En la representación diagonalizada, el operador  $\mathcal{L}'_{ND}$  corresponde al vértice del tipo  $V$ , y cada vértice de este tipo introduce una partícula adicional y, por tanto, un factor densidad. Es decir, los elementos de matriz de  $\mathcal{L}'_{ND}$  son del tipo

$$\int d\vec{x}_j L'_{ij}$$

Por lo tanto, por definición  $\mathcal{D}$  no introduce ningún factor de densidad y sus elementos de matriz o son operadores  $L'_i$  o suma de términos de flujo libre  $L_i^0$ .

Usando la identidad entre operadores

$$e^{z(A+B)} = e^{zA} + \int_0^z dz' e^{z'(A+B)} B e^{z'(A+B)}$$

con  $A = iR_D$  y  $B = iR'_{ND}$  obtenemos

$$U(z) = U_0(z) + \sum_{m=1}^{\infty} \int_0^z dz_1 \int_0^{z_1} dz_2 \dots \int_0^{z_{m-1}} dz_m U_0(z-z_1) (-iR'_{ND}) U_0(z_1-z_2) \dots (-iR'_{ND}) U_0(z_{m-1}-z_m) (-iR'_{ND}) U_0(z_m) \quad (2.30)$$

donde  $U_0(z)$  representa el operador de evolución diagonal

$$U_0(z) = \exp(-iz \mathcal{D}_0) \quad (2.31)$$

Introduciendo el desarrollo (2.30) en la ec. (2.19) obtenemos directamente un desarrollo formal del coeficiente de autodifusión en potencias de la densidad

$$\mathcal{D} = \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{D}^{(m)}$$

Las expresiones de las contribuciones  $\mathcal{D}^{(m)}$  asociadas con las diferentes potencias de la densidad son extremadamente compacta, contrariamente a como sucede en el desarrollo en colisiones binarias, lo cual no quiere decir que podamos calcular las para potenciales dados. Así, las contribuciones que aparecen en la ec. (2.30) son claras desde el punto de vista físico como mate-



matico, debido al hecho de que su descripción se realiza en el espacio físico y en función de operadores de evolución de grupos reducidos de partículas. La expresión de un término de orden  $n$  es

$$D^{(n)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N_m^2} \int_0^t d\bar{z} \int_0^{\bar{z}_1} d\bar{z}_1 \dots \int_0^{\bar{z}_{m-1}} d\bar{z}_{m-1} \int_0^{\bar{z}_1} d\bar{x}_1 P_1^x \cdot \\ \cdot \langle \psi | U_0(\bar{z}-\bar{z}_1) (-iL_{ND}^1) U_0(\bar{z}_1-\bar{z}_2) (-iL_{ND}^1) \dots U_0(\bar{z}_{m-1}-\bar{z}_m) \cdot \\ \times (-iL_{ND}^1) U_0(\bar{z}_m) \bar{\psi}(0) \rangle \quad (2.32)$$

Cuando las componentes que aparecen en la ec. (2.32) se escriben explícitamente, es evidente que las diferentes secuencias de operadores actúan sobre la cantidad reducida.  $\phi_{m+1}(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_{m+1})$ , a la que un desarrollo en cluster, análogo al que se utiliza para las funciones de distribución reducidas, puede aplicarse. Entonces, podremos escribir

$$\phi_{m+1} = P_1^x \sum_{P_{m+1}} P_{m+1}^{e_i} ([P_{m+1}])$$

En particular,  $\phi_{m+1}$  puede descomponerse en dos partes,  $\phi_{m+1,w}$  que está libre de correlaciones y  $\phi_{m+1,c}$  que es la parte correlacionada, definidas por

$$\phi_{m+1,w} = P_1^x \sum_{P_{m+1}} P_{m+1}^{e_i} (\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_{m+1}; [D_{m+1}]) = P_1^x \prod_{i=1}^{m+1} f_i^{e_i}(\bar{x}_i) \quad (2.33)$$

$$\phi_{m+1,c} = P_1^x \sum_{P_{m+1} \neq D_{m+1}} P_{m+1}^{e_i} (\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_{m+1}; [P_{m+1}]) \quad (2.34)$$

Describimos a continuación los primeros términos en el desarrollo en la densidad del coeficiente de autodifusión obtenidos de la ec. (2.32)

orden cero

$$D^{(0)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N m^2} \int d\vec{x}_1 P_1^x \int_0^t d\tau \exp(-i\tau L_1^0) P_1^x \frac{1}{V} (\vec{r}_1) \quad (2.35)$$

primer orden

$$D^{(1)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N m^2} \int d\vec{x}_1 P_1^x \int d\vec{x}_2 \int_0^t d\tau \int_0^{\tau} d\tau_1 \exp[-i(\tau - \tau_1) L_1^0] \times \\ \times (-i L_{12}^1) \exp(-i\tau_1 L_{12}) P_1^x \frac{1}{V} (\vec{x}_1, \vec{x}_2). \quad (2.36)$$

segundo orden

$$D^{(2)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N m^2} \int d\vec{x}_1 P_1^x \int d\vec{x}_2 \int d\vec{x}_3 \int_0^t d\tau \int_0^{\tau} d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 = \\ \times \exp[-i(\tau - \tau_1) L_1^0] (-i L_{12}^1) \exp[-i(\tau_1 - \tau_2) L_{12}] [-i L_{13}^1 - i L_{23}^1] \\ \times \exp(-i\tau_2 L_{123}) P_1^x \frac{1}{V} (\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) \quad (2.37)$$

.....

En estas expresiones se ha usado la notación

$$L_{12...s} = \sum_{i=1}^s L_i^0 + \sum_{i < j} L_{ij}^1 \quad (2.38)$$

es decir, el liouviliano de un grupo aislado de  $s$  partículas.

El proceso puede continuarse, siendo evidente la estructura de la contribución  $m$ -ésima. Es conveniente observar que cuando se introduce el desarrollo en cluster de  $f_{m+1}^{(0)}$ , cada término se descompone en una serie de sumandos, correspondientes cada uno de ellos a una d.c.p. inicial (a la derecha de la expresión). Esta descomposición puede ilustrarse mediante una modificación trivial de la representación diagramática de Balescu que ya utilizamos. Además de los diagramas elementales A y B, vamos a representar el operador de evolución de  $s$  partículas  $\exp(-i\mathcal{L}_{1,2,\dots,s})$  mediante un círculo rayado en el que entran  $s$  líneas por la derecha saliendo el mismo número de ellas por la izquierda.

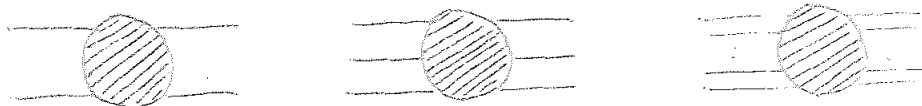
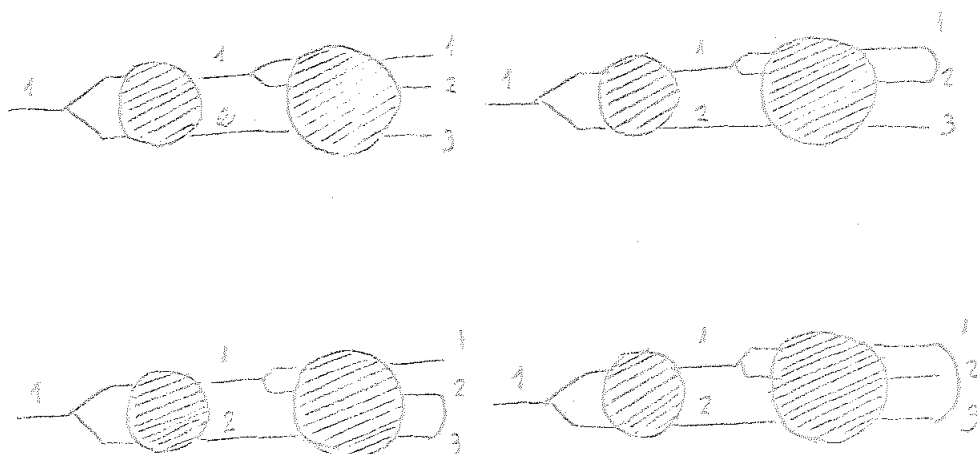


FIG.: 2,3

Recordemos además que las partículas inicialmente correlacionadas entre sí, se unen mediante una línea a la derecha del diagrama. En la figura 2.4 hemos representado los distintos diagramas que contribuyen a (2.37)



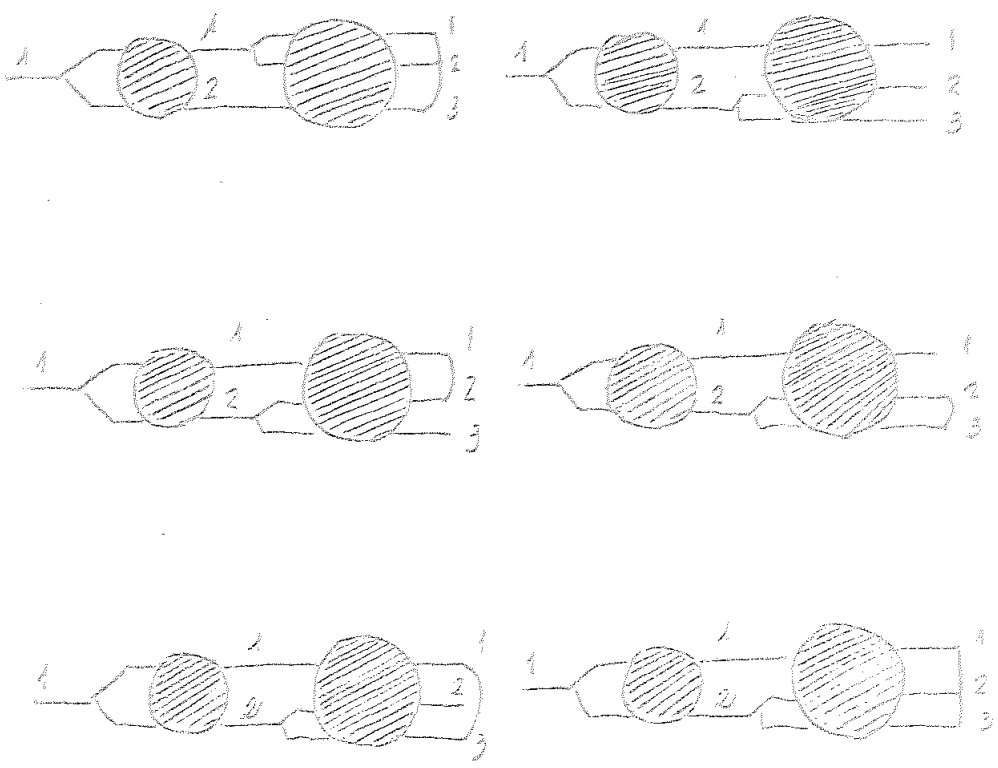


FIG.: 2.4

Como ya indicabamos, todas las  $D^{(m)}$  presentan una divergencia explicita en  $t$ , característica de este tipo de desarrollo. Esta divergencia puede mostrarse directamente usando las propiedades de equilibrio de las funciones de distribución reducidas en las eqs. (2.35)-(2.37), pero es aún mas fácil si antes introducimos la transformada de Laplace. Podemos escribir

$$\begin{aligned}
 D &= \lim_{i\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{Nm^2} \int_0^\infty dt e^{-i\epsilon t} \int d\vec{x}_1 p_1^x \langle (1) | e^{-i\epsilon R} \vec{\phi}(0) \rangle = \\
 &= \lim_{i\epsilon \rightarrow 0^+} -i \frac{1}{Nm^2} \int d\vec{x}_1 p_1^x \langle (1) | R(\epsilon) \vec{\phi}(0) \rangle
 \end{aligned}
 \tag{2.39}$$

siendo

$$-i R(z) = T \left\{ e^{-i z L_0} \right\} \quad (2.40)$$

el resolvente matricial de nuestro sistema.

Teniendo en cuenta la transformada de Laplace de los distintos operadores

$$R_0(z) = T \left\{ e^{-i z L_0} \right\} = -i (L_0 - z)^{-1} \quad (2.41)$$

y

$$R_{12\dots S}(z) = T \left\{ e^{-i z L_{12\dots S}} \right\} = -i (L_{12\dots S} - z)^{-1} \quad (2.42)$$

podemos escribir directamente en el espacio de Laplace las distintas contribuciones al coeficiente de autodifusión que hemos obtenido

orden cero

$$\begin{aligned} D^{(0)} &= \lim_{z \rightarrow 0^+} \frac{1}{m^2} \int d\vec{x}_1 \vec{p}_1^x (-i) (L_0 - z)^{-1} \vec{p}_1^x f_1(\vec{p}_1) = \\ &= \lim_{z \rightarrow 0^+} (-iz)^{-1} \frac{1}{m^2} \int d\vec{x}_1 (\vec{p}_1^x)^2 f_1(\vec{p}_1) \end{aligned} \quad (2.43)$$

primer orden

$$\begin{aligned} D^{(1)} &= \lim_{z \rightarrow 0^+} N m^{-2} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \vec{p}_1^x (-i) (L_0 - z)^{-1} \times \\ &\times (-i L_{12}^1) (-i) R_{12}(z) \vec{p}_1^x f_2^{\text{eq}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \end{aligned} \quad (2.44)$$

segundo orden

$$\begin{aligned}
 D^{(2)} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} + \left( \frac{N}{m} \right)^2 \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 P_1^x(-i) (L_0 - \epsilon)^{-1} * \\
 &\quad * (-iL_{12}^1) (-i) R_{12}(\epsilon) (-iL_{13}^1 - iL_{23}^1) (-i) R_{123}(\epsilon) * \\
 &\quad * P_1^x \int_{\mathcal{S}}^{eq} (\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)
 \end{aligned}
 \tag{2.45}$$

...

Todas estas expresiones presentan divergencias explícitas asociadas con la presencia de operadores  $R_0(z)$  actuando sobre el vacío.

Mediante un procedimiento directo de resumación del desarrollo en la densidad, previamente obtenido para el coeficiente de autodifusión, que en el caso de gases moderadamente densos lleva a los mismos resultados que la técnica de inversión de Iwazumi, o el método desarrollado por Baris y Oopenheim, con la ventaja de trabajar directamente en el espacio de las fases, se obtiene (38)

$$D = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{Nm^2} \int d\vec{x}_1 P_1^x (-P(\epsilon))^{-1} \int_{\mathcal{S}}^{eq} P_1^x (\vec{p}_1) + Q(\epsilon)
 \tag{2.46}$$

donde

$$P(\epsilon) = \sum_{\mathcal{S}} \langle (1) | \sum_{i=0}^{\infty} (-\epsilon^i) \{ R_0(\epsilon) (-\epsilon^i) \}^i | (1+s) \rangle_{\mathcal{S}}^{eq}
 \tag{2.47}$$

y

$$Q(\epsilon) = \langle (1) | \sum_{i=1}^{\infty} \{ -\epsilon^i R_0(\epsilon) \}^i \vec{\phi}_{c_1}(0) \rangle_{\mathcal{S}}^{eq}
 \tag{2.48}$$

Expresión en la que han sido eliminadas todas las divergencias explícitas al no poseer ningún operador  $\mathcal{R}_0(z)$  actuando sobre el vacío.

### 2.3 Divergencias logarítmicas.

Sabemos ya que además de la divergencia explícita de las contribuciones a los coeficientes de transporte, existe otra que se suele denominar divergencia logarítmica o divergencia implícita. El orden de la primera contribución en la que se pone de manifiesto esta divergencia logarítmica está estrechamente relacionado con la dimensionalidad del sistema. Así, en el caso de sistema bidimensional, el primer término divergente es de orden dos en la densidad, es decir, aquel que contiene el problema de tres cuerpos; para un sistema de tres dimensiones la divergencia aparece en los términos de orden tres en la densidad que encierra el problema de cuatro cuerpos.

Mientras que las divergencias explícitas en  $n$  es del mismo orden (divergente) para todos los términos de una misma contribución, el orden de la divergencia logarítmica, no depende del número de partículas sino del proceso de colisión que sufran, siendo los más divergentes los denominados de "recollisión". Esto hace que, desde un punto de vista matemático, los procedimientos a seguir para la consecución de expresiones convergentes, sean diferentes por completo en ambos métodos.

Para poner de manifiesto esta divergencia introducimos en nuestro formalismo la representación de Fourier-Laplace. La transformada de Fourier de una función que depende de  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_p$  se define

$$g(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_p) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_p e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} g(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_p) \quad (2.49)$$

habiéndose utilizado la notación

$$(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_P) \rightarrow \vec{r}^P \quad \text{y} \quad (\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_P) \rightarrow \vec{k}^P$$

La fórmula de inversión para un sistema finito es

$$g(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_P) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_P e^{i\vec{k}^P \cdot \vec{r}^P} g(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_P) \quad (2.50)$$

Los elementos de matriz de un operador cualquiera  $O$  en el espacio de Fourier, quedan definidos por

$$\begin{aligned} O(\vec{k}^P | \vec{k}'^P) &= \langle \vec{k}^P | O | \vec{k}'^P \rangle = \\ &= V^{-P} \int d\vec{r}^P e^{-i\vec{k}'^P \cdot \vec{r}^P} O e^{i\vec{k}^P \cdot \vec{r}^P} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Obsérvese que las funciones elegidas como base del espacio de Fourier son ortonormales. En efecto, sin mas que aplicar la definición ( $\langle \cdot | \cdot \rangle$ ) al operador identidad  $I$ , se obtiene

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}^P | \vec{k}'^P \rangle &= V^{-P} \int d\vec{r}^P e^{-i\vec{k}'^P \cdot \vec{r}^P} e^{i\vec{k}^P \cdot \vec{r}^P} = \\ &= \prod_{i=1}^P \delta^{k_i}(\vec{k}; -\vec{k}'_i) \end{aligned} \quad (2.52)$$

pudiéndose comprobar fácilmente también, que verifican la relación de cierre

$$\sum_{\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_P} | \vec{k}^P \rangle \langle \vec{k}^P | = I \quad (2.53)$$

Estudieros la transformada de Fourier de los distintos operadores. Como ya hemos indicado

$$-ik(\varepsilon) = T_{L_P} \left\{ e^{-i\varepsilon L_P} \right\} \quad (2.54)$$

resolvente matricial del sistema; de otros operadores, la transformada de Laplace:

$$R_0(z) = T_{L_P} \left\{ e^{-i\varepsilon L_P} \right\} = -i(L_0 - z)^{-1} \quad (2.55)$$



$$R_{12\dots s}(z) = \prod_{k^P} \left\{ e^{-i z L_{12\dots s}} \right\} = -i (L_{12\dots s} - z)^{-1} \quad (2.56)$$

Con esto podemos ver el resolvente sin perturbar es diagonal en la representación de Fourier

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}^P | R_0(z) | \vec{k}^P \rangle &= \frac{1}{V_P} \int d\vec{r}^P e^{-i \vec{k}^P \cdot \vec{r}^P} (L_0 - z)^{-1} e^{i \vec{k}^P \cdot \vec{r}^P} \\ &= \left\{ \frac{\vec{p}^P \cdot \vec{k}^P}{m} - z \right\}^{-1} \prod_{i=1}^P \delta(k_i^P - \vec{k}_i^P) \end{aligned} \quad (2.57)$$

es decir, las funciones de la base del espacio son autofunciones del resolvente no perturbado  $R_0(z)$ .

Veamos ahora la forma que tienen los elementos de matriz de  $L_{ij}^1$  en el espacio de Fourier. Para ello, teniendo en cuenta que

$$L_{ij}^1 = i \vec{F}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \left( \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_j} \right)$$

y la definición (2.51), tenemos

$$\begin{aligned} -i_{ij} (\vec{k}^P | \vec{k}^P) &= \frac{1}{V_P} \int d\vec{r}^P e^{-i \vec{k}^P \cdot \vec{r}^P} i \vec{F}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \cdot \\ &\cdot \left( \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_j} \right) e^{i \vec{k}^P \cdot \vec{r}^P} = \frac{1}{V_P} \int d\vec{r}^P e^{-i (\vec{k}^P - \vec{k}^P) \cdot \vec{r}^P} \\ &\times i \vec{F}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \left( \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_j} \right) \end{aligned} \quad (2.58)$$

Suponemos, para concretar, que las partículas interaccionantes son la 1 y la 2. Entonces, la integración sobre  $\vec{r}_3, \vec{r}_4, \dots, \vec{r}_P$  puede hacerse directamente, quedando

$$L_{12}^1(\vec{k}^P | \vec{k}'^P) = i \frac{1}{V^2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{-i(\vec{k}_1^1 - \vec{k}_2^2) \cdot \vec{r}_2} F(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \times \left( \frac{\partial}{\partial p_1} - \frac{\partial}{\partial p_2} \right) \prod_{i=3}^P \delta^{kr}(\vec{k}_i - \vec{k}'_i) \quad (2.59)$$

cuyo significado es simplemente que las partículas que no intervienen en la colisión no sufren variación alguna en su velocidad.

Si escribimos la ec. ( 2.59 ) en función de las variables  $\vec{r}_2$  y  $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  nos queda

$$L_{12}^1(\vec{k}^P | \vec{k}'^P) = i \frac{1}{V^2} \int d\vec{r}_{12} e^{i(\vec{k}_1^1 - \vec{k}_1^1) \cdot \vec{r}_{12}} F(|\vec{r}_{12}|) \cdot \left( \frac{\partial}{\partial p_1} - \frac{\partial}{\partial p_2} \right) \cdot \delta^{kr}(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}'_1 - \vec{k}'_2) \prod_{i=3}^P \delta^{kr}(\vec{k}_i - \vec{k}'_i) \quad (2.60)$$

es decir,  $L_{12}^1$  es diagonal en todos los vectores de onda  $\vec{k}$  excepto en los correspondientes a las partículas que interactúan y la nueva delta de Kronecker expresa la conservación de la cantidad de movimiento en el choque.

A partir de aquí, la demostración de la misma propiedad para el núcleo binario  $L_{12}^1 R_{12}(\vec{z})$  es fácil, ya que basta desarrollar  $R_{12}(\vec{z})$  en la forma

$$R_{12}(\vec{z}) = \sum_{n=0}^{\infty} R_n(\vec{z}) (-L_{12}^1 K_0(\vec{z}))^n \quad (2.61)$$

y tener en cuenta el carácter diagonal de los  $R_0(\vec{z})$ .

Otra importante propiedad que tiene el núcleo binario  $L_{12}^I R_{12}(z)$  es la de ser proporcional a  $V^{-1}$  en el T-límite. En efecto, consideremos un término cualquiera de (2.61) que corresponde a  $n=p$ . El elemento de matriz correspondiente será

$$\langle \vec{k}^P | L_{12}^I R_{12}(z) L_{12}^I R_{12}(z) \dots L_{12}^I R_{12}(z) | \vec{k}^P \rangle \quad (2.62)$$

si se introduce la relación de cierre entre cada dos operadores de esta expresión y se tiene en cuenta el carácter diagonal de así como la ec. (2.60), obtenemos

$$\sum_{\vec{k}_1} \langle \vec{k}_1 | L_{12}^I | \vec{k}_1 \rangle f(\vec{k}_1) \sum_{\vec{k}_2} \langle \vec{k}_2 | L_{12}^I | \vec{k}_2 \rangle f(\vec{k}_2) \dots \sum_{\vec{k}_p} \langle \vec{k}_p | L_{12}^I | \vec{k}_p \rangle f(\vec{k}_p)$$

siendo

$$f(\vec{k}) = \left( \frac{\vec{p} \cdot \vec{k}}{m} - z \right)^{-1}$$

En el T-límite podemos sustituir

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \left( \frac{V}{2\pi} \right)^3 \int d^3 \vec{k}$$

con lo que se introducen p factores V y puesto que hay un total de p+1 operadores  $L_{12}^I$ , de (2.59) se sigue entonces que en T-límite es

$$\langle \vec{k}^1 | L_{12}^I R_{12} | \vec{k} \rangle \propto V^{-1} \quad (2.63)$$

Veamos la relación que existe entre el operador T de colisión binaria y los operadores de nuestra teoría, para ello, recordemos que el desarrollo clásico en la densidad en colisiones binarias, viene dado por

$$R_0(z) = R_0(z) - \sum_{\alpha} R_0(z) T_{\alpha} R_0(z) + \sum_{\alpha \neq \beta} R_0(z) T_{\alpha} R_0(z) T_{\beta} R_0(z) - \dots \quad (2.64)$$

donde  $T_{\alpha}$  es el operador de colisión binaria del par de partículas  $\alpha$ , indicando la prima en el sumatorio respecto de  $\sqrt{z}$  que el desarrollo (2.64) de  $R(z)$  no puede contener términos en que aparezca de forma consecutiva un operador  $T$  referido al mismo par de partículas. Si aplicamos (2.64) al residuo de dos partículas, se tiene

$$R_{\alpha}(z) = R_0(z) - R_0(z) T_{\alpha} R_0(z)$$

de donde, sin más que despejar

$$\begin{aligned} T_{\alpha} R_0(z) &= L'_{\alpha} R_{\alpha}(z) \\ R_0(z) T_{\alpha} &= R_{\alpha}(z) L'_{\alpha} \end{aligned} \quad (2.64')$$

—Observese que por la forma en que definimos la transformada de Laplace, el operador de colisión binaria que acabamos de usar y el que generalmente aparece en la literatura se relacionan por  $\bar{T}_{\alpha} = (-i) \bar{T}_{\alpha/k, 0}$  —

Vemos entonces que el operador de colisión binaria tiene las mismas propiedades que el núcleo que hemos visto anteriormente, es decir

- es diagonal en los vectores de onda  $\vec{k}$  asociados a partículas que no son las del par  $\alpha$ .
- Conservan la suma de los vectores de onda de las partículas que interactúan.
- En el límite termodinámico es proporcional a  $V^{-1}$ .

De las ecuaciones (2.35) - (2.37), podemos ahora obtener la representación de estas contribuciones en el espacio de Fourier, con los tres elementos que definirán: transformada de Laplace, transformada de Fourier y desarrollo en colisiones binarias de  $R(z)$ , podemos escribir las contribuciones primeras al coeficiente de auto-difusión en la forma siguiente

$$D^{(0)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} -i \frac{1}{m^2} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_1^* \langle 0 | R_0(z) | 0 \rangle P_1^* f_1(\vec{p}_1) =$$

$$= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} (-i\epsilon)^{-1} \frac{1}{m^2} \int d\vec{p}_1 (p_1^*)^2 f_1(\vec{p}_1) \quad (2.65)$$

$$D^{(2)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} -N \frac{1}{m^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 P_1^* \langle 0 | R_0(z) (-iL|_{12})^* \times$$

$$\times R_{12}(z) | \vec{k}_1, \vec{k}_2 \rangle P_1^* \mathcal{P}^* (\vec{p}_1, \vec{p}_2 | \vec{k}_1, \vec{k}_2) \quad (2.66)$$

donde  $\mathcal{P}^*(\vec{p}_1, \vec{p}_2 | \vec{k}_1, \vec{k}_2)$  es la transformada de Fourier de la función de distribución reducida  $f_2^{(0)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ , habiendo tenido en cuenta además el hecho de que dicha función es real.

Si consideramos sólo las contribuciones que se obtienen al considerar al sistema libre de correlaciones espaciales, esto es, considerando que

$$f_2^{(0)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)$$

entonces, es evidente que, puede escribirse (2.66) como

$$D^{(2)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} -N \frac{1}{m^2} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 P_1^* \langle 0 | R_0(z) (-iL|_{12}) R_{12}(z) | 0 \rangle \times$$

$$\times P_1^* f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) =$$

$$= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} i(-i\epsilon)^2 N \frac{1}{m^2} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 P_1^* \langle 0 | T_{12}(z) | 0 \rangle P_1^* f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)$$

Para el segundo orden en la densidad, en ausencia de correlaciones espaciales, se encuentra

$$D^{(2)} = D_1^{(2)} + D_2^{(2)}$$

con

$$D_1^{(2)} = \lim_{z \rightarrow 0^+} \frac{1}{m} - i (-iz)^{-3} N^2 \frac{1}{m^2} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 P_1^x T_{12} |0\rangle \langle 0| + \frac{1}{2} T_{13} |0\rangle \langle 0| + T_{23} |0\rangle \langle 0| \left\{ P_1^x \frac{1}{k_1} (\vec{p}_1) \frac{1}{k_2} (\vec{p}_2) \frac{1}{k_3} (\vec{p}_3) \right\} \quad (2.68)$$

$$D_2^{(2)} = \lim_{z \rightarrow 0^+} \frac{1}{m} - \frac{1}{2} (iz)^{-2} N^2 \frac{1}{m^2} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 \langle 0 | \mathcal{E}(123) | 0 \rangle \times P_1^x \frac{1}{k_1} (\vec{p}_1) \frac{1}{k_2} (\vec{p}_2) \frac{1}{k_3} (\vec{p}_3) \quad (2.69)$$

siendo  $\mathcal{E}$  (123) el operador de colisión de tres cuerpos. (39)

Las expresiones (2.65), (2.66), (2.68) y (2.69) son las mismas que las expresiones de Kawasaki y Oppenheim, siendo evidente la obtención de los resultados sin mas que introducir en nuestro formalismo el desarrollo en colisiones binarias y escoger la secuencia de colisión correspondiente a las distintas contribuciones.

Una vez que tenemos las distintas contribuciones al coeficiente de autodifusión en el espacio de Fourier-Laplace vamos a analizar el origen de la divergencia logarítmica que aparece en las distintas contribuciones. Para ello, recordemos que el significado del operador resolvente  $R_{1, \dots, s}(z)$  de un grupo de partículas, era el de hacer evolucionar a dicho grupo de forma que las  $s$  partículas podían interactuar entre si de todas las formas posibles con independencia del resto del sistema.

De las distintas contribuciones a  $D^{(2)}$  seleccionamos el siguiente diagrama.

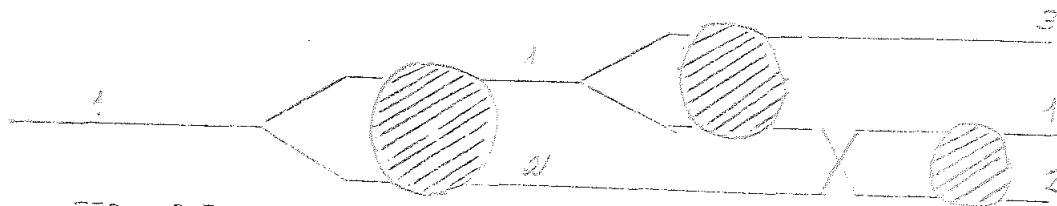


FIG.: 2.5

es decir, entre todas las formas posibles de evolucionar que tiene el grupo formado por las partículas 1, 2 y 3 hemos seleccionado aquellas en que la evolución puede diferenciarse en dos partes, primero (recuérdese que los diagramas se leen temporalmente de derecha a izquierda) las partículas 1 y 2 evolucionan interactuando entre sí al menos una vez, mientras que la partícula 3 evoluciona libremente; a continuación, es la partícula 2 la que evoluciona sin interactuar mientras que la 1 y la 3 lo hacen entre sí de todas las formas posibles. Al proceso completo, representado en la figura, se le suele denominar de "recolisión" debido a que, por último, las partículas 1 y 2 vuelven de nuevo a colisionar entre ellas. La correspondiente contribución al coeficiente de autodifusión es

$$D_r^{(2)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} i N^2 \frac{1}{m^2} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 \rho_1^x \langle 0 | R_0(\epsilon) (-iL_{12}) R_{12}(\epsilon) \times (-iL_{13}) R_{13}(\epsilon) (-iL_{12}) R_{12,3}(\epsilon) | 0 \rangle \rho_1^x \prod_{i=1}^3 f_i(\vec{p}_i) \quad (2.70)$$

donde se ha introducido el operador

$$R_{ij,k}(\epsilon) = (L_{ij} + \frac{1}{2} L_k^0 - \epsilon)^{-1} \quad (2.71)$$

que, desde luego, servirá verificando las ecs. (2.64). Teniendo en cuenta estas podemos escribir ya

$$D_T^{(2)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} -iN^2 \frac{1}{m^2} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 P_1^X \langle 0 | R_0(z) T_{12}(z) \times \\ \times R_0(z) T_{12}(z) R_0(z) T_{12}(z) R_0(z) | 0 \rangle P_1^X \prod_{i=1}^3 f_i(\vec{p}_i) \quad (2.72)$$

Introduciendo ahora la relación de cierre entre cada dos operadores de esta expresión y teniendo en cuenta el carácter diagonal de los  $R_0(z)$  así como la conservación de los vectores de onda de los operadores de colisión binaria, tenemos

$$D_T^{(2)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} -iN^2 (m\epsilon)^{-2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 P_1^X \langle 0 | T_{12}(z) | \vec{k} \rangle \cdot \\ \cdot \left\{ \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{k}}{m} - \epsilon \right\}^{-1} \langle \vec{k} | T_{12}(z) | \vec{k}' \rangle \left\{ \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{k}'}{m} - \epsilon \right\}^{-1} \langle \vec{k}' | T_{12}(z) | 0 \rangle \\ \times P_1^X \prod_{i=1}^3 f_i(\vec{p}_i) \quad (2.73)$$

donde como decíamos y debido a la conservación de la cantidad de movimiento en los distintos choques entre partículas, deberá cumplirse

$$\begin{aligned} \vec{k}_1 + \vec{k}_2 &= 0 & \vec{k}_3 &= 0 \\ \vec{k}_1 + \vec{k}_3 &= \vec{k}'_1 + \vec{k}'_3 & \vec{k}_2 &= \vec{k}'_2 \\ \vec{k}'_1 + \vec{k}'_2 &= 0 & \vec{k}'_3 &= 0 \end{aligned} \quad (2.74)$$

sistema de ecuaciones cuya solución puede escribirse en función de un único vector de onda

$$\begin{aligned} (\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3) &= (\vec{k}_1, -\vec{k}_1, 0) \\ (\vec{k}'_1, \vec{k}'_2, \vec{k}'_3) &= (\vec{k}_1, -\vec{k}_1, 0) \end{aligned} \quad (2.75)$$

de forma que



$$\begin{aligned}
D_T^{(2)} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} -i N^2 (m\epsilon)^{-2} \sum_{\vec{k}} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 p_1^x \langle 0 | T_{12}(\epsilon) | \vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0 \rangle \\
&\quad \left\{ \frac{(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \cdot \vec{k}}{m} - \epsilon \right\}^{-1} \langle \vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0 | T_{13}(\epsilon) | \vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0 \rangle \left\{ \frac{(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \cdot \vec{k}}{m} - \epsilon \right\}^{-1} \\
&\quad \times \langle \vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0 | T_{12}(\epsilon) | 0, 0, 0 \rangle \times \\
&\quad \times p_1^x \frac{1}{p_1} f_1(\vec{p}_1) \frac{1}{p_2} f_2(\vec{p}_2) \frac{1}{p_3} f_3(\vec{p}_3)
\end{aligned} \tag{2.76}$$

Si pasamos ahora al T-límite, el carácter discreto del vector de onda, pasa a ser continuo y la suma sobre el vector de onda  $k$ : se puede sustituir por una integral de acuerdo con la expresión

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^d} \int d\vec{k}$$

siendo  $d$  la dimensión de nuestro sistema. Según lo anterior, en el T-límite, podemos escribir

$$\begin{aligned}
D_T^{(2)} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} -i N^2 (m\epsilon)^{-2} \frac{V}{(2\pi)^d} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 p_1^x \langle 0 | T_{12}(\epsilon) | \\
&\quad \vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0 \rangle \left\{ \frac{(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \cdot \vec{k}}{m} - \epsilon \right\}^{-1} \langle \vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0 | T_{13}(\epsilon) | \vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0 \rangle \left\{ \frac{(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \cdot \vec{k}}{m} - \epsilon \right\}^{-1} \\
&\quad \times \langle \vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0 | T_{12}(\epsilon) | 0 \rangle p_1^x \frac{1}{p_1} f_1(\vec{p}_1) \frac{1}{p_2} f_2(\vec{p}_2) \frac{1}{p_3} f_3(\vec{p}_3)
\end{aligned} \tag{2.77}$$

Examinemos ahora la integral sobre  $\vec{k}$  en el límite  $\epsilon \rightarrow 0^+$ . Puesto que para valores de  $|\vec{k}|$  pequeños los  $T_d$  son finitos, el integrando se comporta como  $k^{-2}$ . En un sistema de dos dimensiones ( $d=2$ ), la integral sobre  $\vec{k}$  es una integral doble por lo que el resultado es función de  $\ln k$ , siendo, por tanto, divergente en las proximidades

vecindades de  $\vec{k} \rightarrow 0$ .

Veamos a continuación el origen físico de esta divergencia. Para ello, recordemos que la transformada de Fourier que hemos efectuado venía definida por

$$f(\vec{k}) = \int d\vec{r} \exp(i\vec{k}\vec{r}) f(\vec{r}) \exp(-i\vec{k}\vec{r})$$

ahora bien, como pone de manifiesto la propia ec. (2.77), los únicos vectores de onda no nulos en el transcurso del proceso de colisión son los asociados a las partículas 1 y 2 que tienen vectores de onda opuestos a partir de su primera interacción. Quiero esto decir que, la transformada de Fourier, es equivalente a la que resulta de considerar

$$\int d\vec{r}_{12} \exp(i\vec{k}\vec{r}_{12})$$

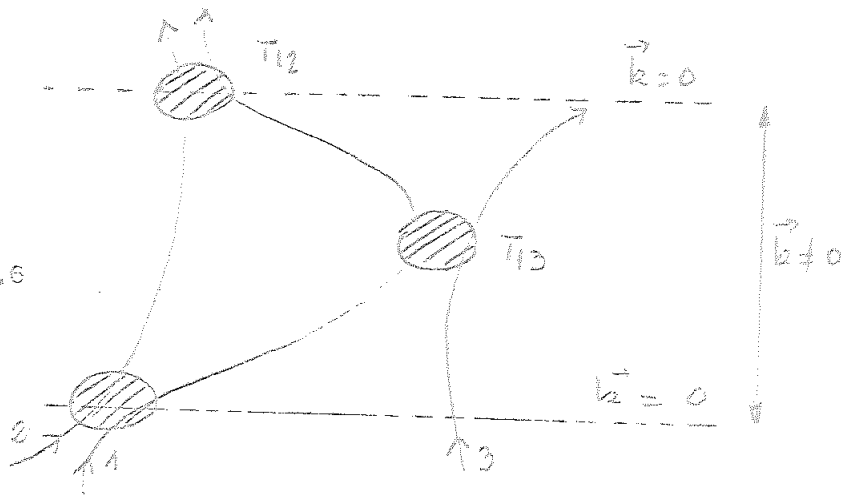
donde  $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  es el vector de posición relativa de las partículas 1 y 2. Sabemos, además, que en una transformación como la de Fourier, se cumple

$$\lim_{k \rightarrow 0} k f(k) = \lim_{r \rightarrow \infty} f(r)$$

así pues, la divergencia manifiesta en las proximidades de  $\vec{k} = 0$ , estará asociada con el límite  $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty$ . Dicho de otra forma, la divergencia encontrada está asociada con límites de separación relativas muy grandes entre las partículas 1 y 2, estando correlacionadas entre sí ( $\vec{k} \neq 0$ ).

En el espacio físico real, la secuencia de colisiones presentadas es la siguiente

FIG.: 2.6



Obsérvese que para poder tomar límites correspondientes a valores pequeños de  $k$ , nos hemos de situar en la región señalada comprendida entre las dos líneas de puntos, ya que únicamente en esa región no es nulo el vector de onda  $\vec{k}$ , o dicho de otra forma, es donde las partículas 1 y 2 conservan la correlación que se crea entre ellas. El límite  $\vec{k} \rightarrow 0$  está entonces asociado con el crecimiento hasta el infinito de esta región. Para que esto ocurra, la velocidad relativa entre las partículas 1 y 2 después de la colisión intermedia 1-3 debe permanecer prácticamente nula, estando relacionados ambos parámetros por

$$m^{-1} |\vec{p}_1 - \vec{p}_2| t \sim \vec{r}_{12}$$

esta condición coincide con la que se encuentra al estudiar el problema de la correlación de largo alcance en las ecuaciones cinéticas, como hemos visto en la sección anterior.

Como puede verse claramente, las divergencias logarítmicas aparecen en una secuencia de colisiones muy concretas. Así, por ejemplo, siguiendo en este orden en la densidad que hemos estudiado, serán divergentes todas las contribuciones a  $D$  que puedan formarse teniendo tres operadores de colisión binaria  $T_k$ . Aquellas

contribuciones con cuatro o mas  $T_d$  en las que intervienen colisiones de tres partículas, no serán tan divergentes puesto que cada operador  $T$  a partir del cuarto, incluye un factor  $k^{-1}$  pero también un nuevo vector de onda y una interacción sobre el mismo. En general, siguiendo este tipo de razonamientos, puede verse que las contribuciones mas divergentes serán aquellas en que  $n$  partículas interaccionan entre si mediante  $n$  operadores  $T$  diferentes.

3. Estudio experimental de las divergencias.

A pesar del hecho de que  $v_{\perp}$  se aproxime lentamente a su valor asintótico  $v_{\infty}$  o que  $\epsilon_3$  caiga a cero como  $(t_d/t)^2$  para valores grandes de  $t$ , es aun posible, para valores de tiempo grande y para gases no demasiado densos aproximar la ecuación de Boltzmann generalizada por

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_1} F_1 = J_{\infty}(F_1, F_1) + v_{\infty}(F_1, F_1, F_1) \quad (3.1)$$

Para describir los procesos hidrodinámicos en una gas, estamos interesados en tiempos del orden de  $L/c$ , donde  $L$  es alguna longitud macroscópica y  $c$  es la velocidad del sonido en el gas. Como  $L/c \gg t_d$ , podríamos esperar que la ec. (3.1) pudiera usarse para describir los flujos hidrodinámicos y entonces obtener las primeras correcciones a la densidad para los valores de la ecuación de Boltzmann de los coeficientes de transporte, por ejemplo, el  $a_{\lambda}^{(\mu)}$  de la ec. (1.7). Además, la ec. (2.2) garantiza esencialmente que  $a_{\lambda}^{(\mu)}$  será finito. Estos coeficientes han sido calculados, mediante ordenador, por J.V. Serrers y colaboradores para gases compuestos de esferas duras. La tabla I muestra los resultados para  $a_{\lambda}^{(\mu)}$  obtenidos por Serrers y colaboradores ( $40^\circ$ ) para  $\mu = D$ , el coeficiente de autodifusión;  $\mu = \eta$ , el coeficiente de viscosidad tangencial; y  $\mu = \lambda$ , el coeficiente de conductividad térmica. Estos valores se comparan con los resultados obtenidos a partir de la teoría de Enskog, antes mencionada, donde sólo las colisiones superpuestas representadas en la figura 3.1 se tienen en cuenta.

Tabla I

$\mu$	$a_1^{(\mu)}$ (convención col.)	$a_1^{(\mu)}$ método de Bahr
D (autodifusión)	$-1.201 \pm 0.002$	$-\frac{5\pi}{12} \approx -1.309$
$\eta$ (viscosidad tangencial)	$+0.493 \pm 0.002$	$+\frac{7\pi}{60} \approx +0.367$
$\lambda$ (conductividad térmica)	$+1.252 \pm 0.001$	$+\frac{23\pi}{60} \approx +1.207$

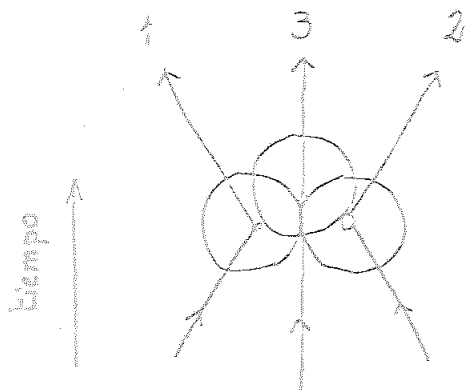


Fig. 3.1 :

Puede verse que teniendo en cuenta las contribuciones de los sucesos dinámicos representados en las figura 3.2 y 3.3, que tienen en cuenta las correlaciones dinámicas entre tres partículas aumenta la corrección anterior un 10% sobre la teoría de Engskog. Ello podría indicar la gran dificultad encontrada por Sengers y col. para realizar las integraciones numéricas en orden a obtener estos resultados. No se ve fácil extender estos cálculos a potenciales mas generales, y ya incluso para el de esfera dura se tardó varios años en desarrollar la técnica que hiciera posible el cálculo de  $a_1^{(H)}$ . Estos cálculos ilustran la formidabile dificultad que se encuentra al intentar extender la ecuación de Boltzmann a densidades mayores. (41)

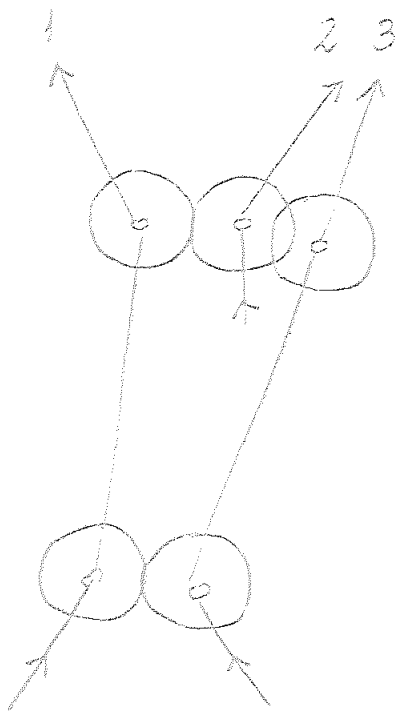


FIG.: 3.2

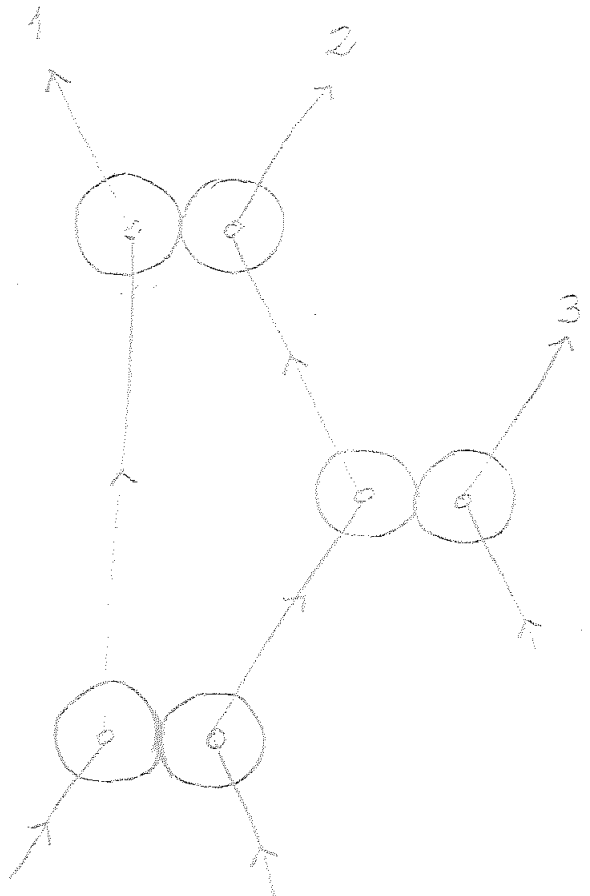


FIG.: 3.3

Habíamos visto que  $\mathcal{K}_\infty - \mathcal{K}_\pm$  y  $\mathcal{E}_3$  tenían un lento decaimiento a cero. Notemos, primero, que si estos argumentos se aplican a sistemas en dos dimensiones,  $\mathcal{E}_3$  podría decaer sólo como  $(t_d/t)$  y  $\mathcal{K}_\infty - \mathcal{K}_\pm$  podría diverger logarítmicamente como  $\log(\tau/t)$ , tal que  $\mathcal{K}_\infty$  no existe en dos dimensiones. (8), (42)

También  $\mathcal{K}_\infty$  podría no existir en tres dimensiones. Algunos de los sucesos dinámicos que contribuyen a  $L_\pm$ , que son responsables de la divergencia en  $L_\infty$  se ilustran en la figura 3.4. Hay secuencias de cuatro colisiones binarias entre cuatro partículas, y las contribuciones de estas secuencias a  $\mathcal{E}_4$  y  $L_\pm$  puede analizarse en una forma similar que la utilizada con  $\mathcal{E}_3$  y  $\mathcal{K}_\pm$ . La cuarta partícula es responsable de una potencia adicional de  $t$  en el espacio fase debido a que sólo una de las partículas, 3 o 4, ha de ser apuntada precisamente por la colisión 1-2 para que tenga lugar, mientras que la otra partícula, 4 o 3, puede ser cualquiera en un cilindro de colisión cuyo volumen es proporcional a  $t$ . Entonces en  $d$  dimensiones se encuentra que

$$\mathcal{E}_4(t) \approx \left(\frac{t_d}{t}\right)^{d-2}, \quad t \gg t_d \tag{3.2}$$

y

$$L_\infty - L_\pm \approx \int_t^\infty dt \left(\frac{t_d}{t}\right)^{d-2}, \quad t \gg t_d \tag{3.3}$$

Entonces  $L_\infty$  no existe ni en dos ni en tres dimensiones, y, con argumentos similares se demuestra que las integrales de colisión de cinco, seis ... partículas en el desarrollo del virial divergen todas. Entonces la representación de la ecuación de Boltzmann generalizada como un desarrollo del virial en la ec. (1.6) debe ciertamente ser abandonada, porque todos o al menos el primero (para  $d=2$ ) o los dos primeros (para  $d=3$ ) términos no existen.



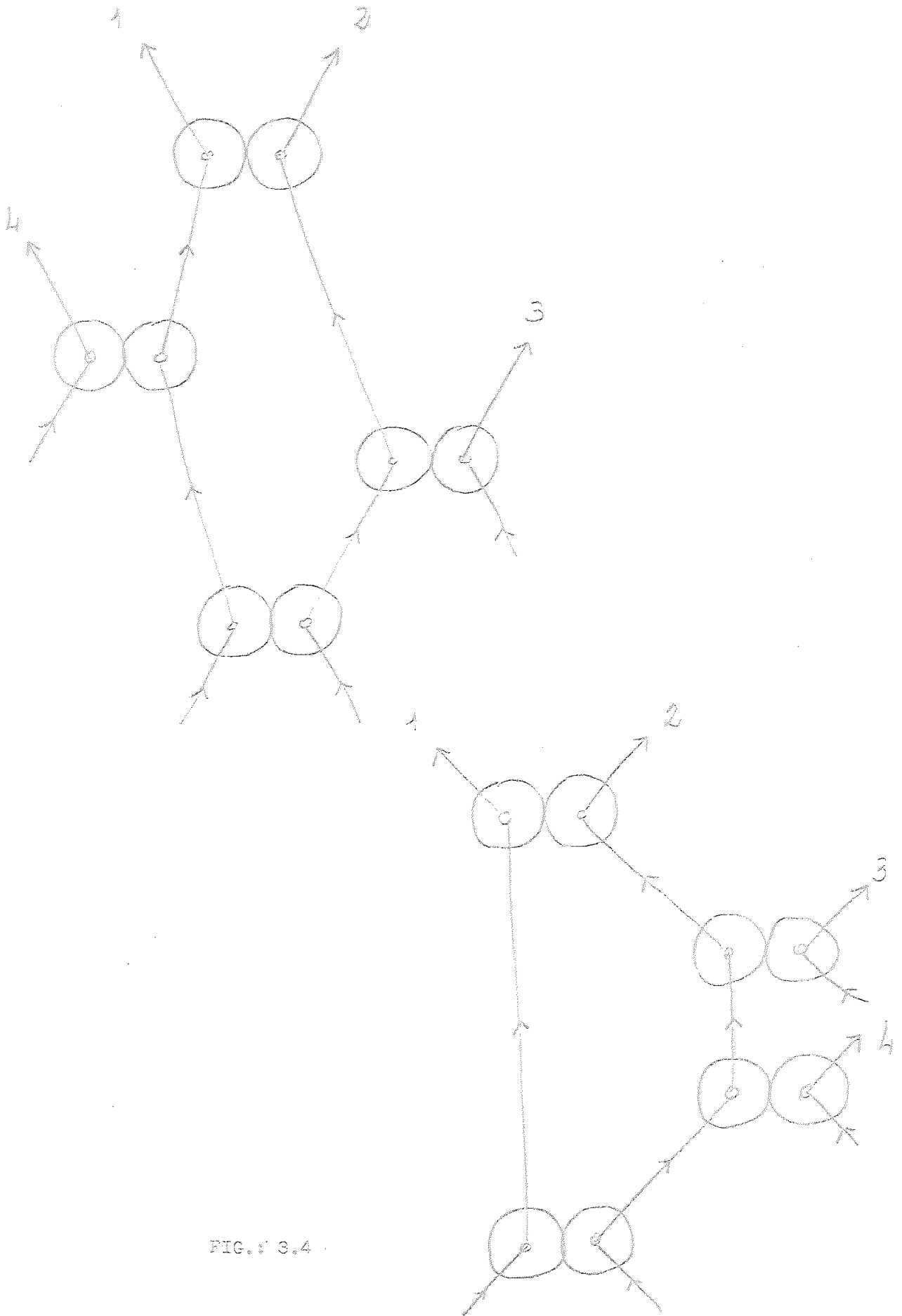


FIG.: 3.4

Además, si probamos usar la ecuación generalizada de Boltzmann para calcular el coeficiente  $a_1^{(\mu)}$  en el desarrollo del virial de los coeficientes de transporte (ignorando por el momento que  $L \rightarrow \infty$  ... no existe), encontraríamos que  $a_2^{(\mu)}$  y los coeficientes de transporte de mayor orden divergen para  $d=3$ , y que  $a_1^{(\mu)}$  y términos de mayor orden divergen para  $d=2$ . La divergencia de estos coeficientes son simplemente una reflexión de las divergencias en los operadores de colisión. Para el caso de gases compuestos por discos duros o esferas duras, es posible reemplazar los argumentos dados en el espacio fase por cálculos explícitos de las divergencias en  $a_i^{(\mu)}$ . Tales cálculos han sido realizados por Sengers (43) y Haines, Ernst y Donfran (44) para esferas duras. En general, a pesar de la ausencia de una demostración rigurosa, se espera que los coeficientes de transporte  $a_i^{(\mu)}$  divergan como

$$a_i^{(\mu)} \approx \int_{T_0}^{\infty} \left( \frac{t}{t_d} \right)^{i-d} dt \quad (3.4)$$

donde  $T_0$  es un tiempo del orden de  $t_d$ .

Las dificultades en los desarrollos del virial de los coeficientes de transporte puede ser indicio del hecho de que ellos no describen un efecto colectivo importante, el recorrido libre medio "amortiguado" de las trayectorias de las partículas en el fluido. La divergencia en el coeficiente  $a_i^{(\mu)}$  en la ec. (1.7) resulta de la secuencia de colisiones binarias en que las partículas se mueven libremente largas distancias (comparada con el tamaño molecular) entre colisiones. Actualmente tales trayectorias libres tan grandes no son posibles, porque una partícula no puede moverse más que un recorrido libre medio sin que colisione con otra partícula en el gas. Ahora el recorrido libre medio amortiguado está contenido en los desarrollos del virial, pero

aparecen de una forma no muy natural. Podríamos esperar que las integrales de colisión que contienen trayectorias de longitud  $x$ , deben incluir funciones tales como  $e^{-x/\ell}$ , donde  $\ell$  es la longitud del recorrido libre medio, para tener en cuenta el hecho de que las trayectorias libres mucho mayores que  $\ell$  son imposibles. En la creación de los desarrollos del virial de los coeficientes de transporte, hemos forzado el desarrollar estos factores exponenciales como serie de potencias de  $x/\ell$ , o equivalentemente de  $m\sigma^2 x$ , ya que  $\ell \propto (m\sigma^2)^{-1}$ . Las divergencias en los coeficientes de transporte, al igual que en la ecuación de Boltzmann generalizada, indican que el desarrollo del virial no estaría bien efectuado, y que al menos la suma parcial del desarrollo del virial debe ser realizada antes de que la situación física en el gas esté adecuadamente descrita. Matemáticamente, habría que sumar los términos más divergentes en el desarrollo del virial antes de obtener una expresión que tenga un buen comportamiento.

La suma de los términos más divergentes en el desarrollo del virial de los coeficientes de transporte fue realizada primeramente por Oppenheim y Kawasaki<sup>(45)</sup> y por Weinstock<sup>(46)</sup> y más tarde, para la ecuación generalizada de Boltzmann, por Cohen y Dorfman<sup>(47)</sup> y por Frieman y Goldman.<sup>(42)</sup> En el caso de los coeficientes de transporte de Navier-Stokes para sistemas tridimensionales, esta resumación produce un desarrollo de la forma<sup>(48)</sup>

$$\mu/\mu_0 = 1 + a_1^{(\mu)} (m\sigma^2) + \tilde{a}_2^{(\mu)} (m\sigma^2)^2 \ln(m\sigma^2) + a_2^{(\mu)} (m\sigma^2)^2 + \dots \quad (3.5)$$

Luego, la intuición de Green sobre que el lento decaimiento de en la ec. (1.31) a su forma asintótica,  $\mu_\infty$ , indicaba la presencia de un término  $m^2 \ln m$  en el desarrollo en la densidad de los coeficientes de transporte, fue correcta. No es difícil ver ahora que la resumación de los términos más divergentes en la ec. (1.7) podría conducir a un desarrollo de la forma

(3.5), La resumación produce una contribución de cuatro cuerpos "renormalizada" al coeficiente de transporte, mas o menos de la forma de la ec. (3.4) para  $i=2$  ( $d=3$ ), pero con los factores exponenciales de amortiguamiento que limitan la distancia recorrida por las partículas entre colisiones. Esto es,  $a_2^{(\mu)}$  se sustituye por

$$\tilde{a}_2^{(\mu)} \approx \int_0^{\infty} dt \frac{e^{-t/t_{mfp}}}{(t/t_d)} \approx \ln \frac{t_d}{t_{mfp}} \approx \ln n^3 \quad (3.5)$$

donde  $t_{mfp}$  es el tiempo libre medio de una partícula en el gas. La renormalización produce una serie, ec. (3.5), donde  $\tilde{a}_2^{(\mu)}$  se determina por contribuciones de secuencias de colisiones enclobando cuatro partículas. Ahora bien, el coeficiente  $a_2^{(\mu)}$  no está suficientemente determinado sólo por la dinámica de cuatro partículas, como sería si el desarrollo del virial fuera correcto. Este coeficiente se determina por contribuciones de secuencias de colisiones que encloban cuatro o mas partículas.

Han sido varios los intentos de verificar la ec. (3.5) para datos experimentales convenientes de los coeficientes de transporte y mostrar que estos están convenientemente mejor representados por el término  $m^2 \ln n$  que sin él. <sup>(49)</sup> Es necesario decir que como resultados de tales estudios que el término  $m^2 \ln n$  no es necesario para representar los datos del desarrollo en la densidad. En muchos casos, los datos experimentales están mejor representados si un término pequeño  $m^2 \ln n$  se incluye, pero el error excluido en el coeficiente generalmente incluye el valor cero.

La situación desde el punto de vista teórico para los coeficientes de transporte  $\tilde{a}_2^{(\mu)}$  en la ec. (3.5) no está suficientemente clara. Dos grupos han intentado calcular estos coeficientes. Pomeau, Gervois, y Normand-Alle<sup>(50)</sup> computando numéricamente  $\tilde{a}_2^{(\mu)}$  para un gas de esferas duras para  $\mu = \eta$ ,  $\lambda$  y  $D$ , mientras que Kan y Dorfman<sup>(48)</sup> intentan calcular estos coeficientes aproximando algunas integrales de colisión que aparecen en la expresión de  $\tilde{a}_2^{(\mu)}$ . Los resultados de Pomeau y colaboradores son consistentemente mayores que los estimados por Kan y Dorfman. Aunque el modelo de esfera dura no se ajusta bien a los sistemas reales, podemos suponer que es válido y comparar las predicciones teóricas con los resultados experimentales para  $\tilde{a}_2^{(\mu)}$ ; todo lo que necesitamos es proporcionar un diámetro efectivo de esfera dura para las partículas en el gas real que se considera. Tal diámetro se obtiene generalmente por los mejores resultados de baja densidad y para la temperatura de interés a partir de la ecuación de Boltzman,  $\mu_0$ , para un sistema de esfera dura.

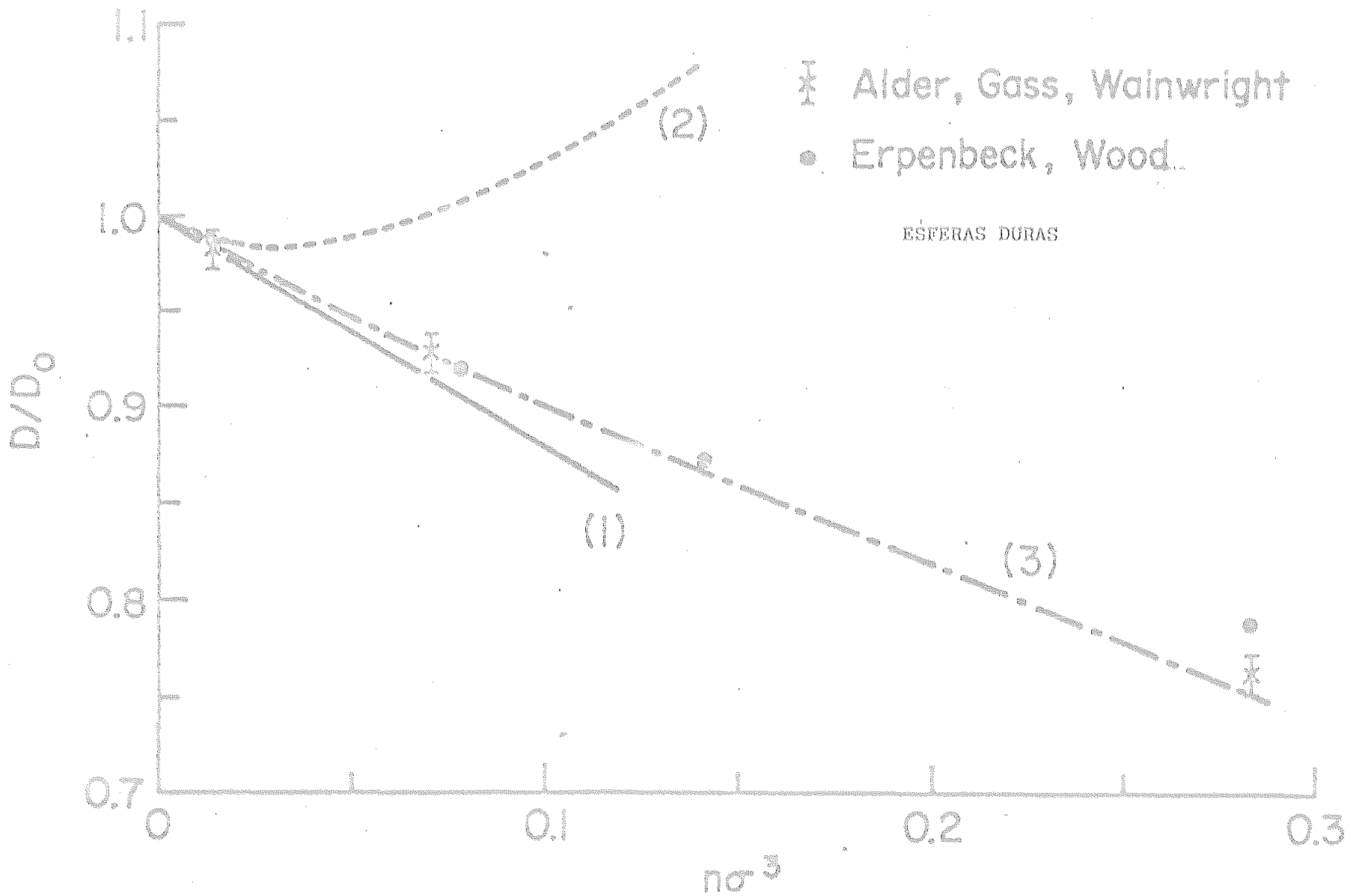
Quando tal comparación se realiza, las predicciones de Pomeau y colib. están fuera del posible rango de  $\tilde{a}_2^{(\mu)}$ , mientras que los valores de Kan y Dorfman pertenecen a este rango. Es también interesante comparar las distintas predicciones teóricas con los valores "experimentales" para el caso del coeficiente de autodifusión,  $D$ , en un sistema de esfera dura. Estos valores experimentales se obtienen por simulación en ordenador de dinámica molecular y fueron obtenidos por Alder, Mainwright y Cass<sup>(51)</sup> y por Wood y Erpenbeck.<sup>(52)</sup> En la figura 3.5 se representan tres curvas,

$$D/D_0 = 1 - 1.201 n \sigma^3 \quad (3.7a)$$

$$D/D_0 = 1 - 1.201 n \sigma^3 - 0.418 (n \sigma^3)^2 \ln(n \sigma^3) \quad (3.7b)$$

$$D/D_0 = 1 - 1.201 n \sigma^3 - 0.9065 (n \sigma^3)^2 \ln(n \sigma^3) \quad (3.7c)$$

FIG. 3.5



en función de la densidad reducida  $n\sigma^3$  y comparada con los datos computados. La ec. (3.7a) es simplemente el resultado de la ecuación de Boltzmann mas la primera corrección a la densidad computada por J.V. Sengers y colb. (40) mientras que la ec. (3.7b) tiene el término  $m^2 \ln n$  con el coeficiente computado por Pomeau y colb. ; y la ec. (3.7c) usa la estimación de Kan (45) para  $\tilde{a}_2^{(D)}$ . Como se ve en la figura 3.5, los valores de Kan presentan un mejor acuerdo con los datos del ordenador que los valores de Pomeau y colb. Tal comparación, ahora bien, puede no tener sentido, Primero, no es consistente tener un término proporcional a  $n^2 \ln n$  en el desarrollo en la densidad de  $D$  sin incluir un término de orden  $n^2$ , ya que un cambio en las unidades de la densidad podrá afectar al coeficiente del término  $n^2$ . Además, debemos añadir una parábola a cada una de las curvas de la figura 3.5 cuyas magnitudes son actualmente desconocidas. Se comprueba que se obtendría una curva mejor, con los coeficientes de Pomeau, si se añade un término  $n^2$  apropiado, la curva se desviaría de los datos experimentales para valores altos de la densidad con la ec. (3.7b), mientras que con una pequeña corrección parabólica a la ec. (3.7c) se ajustaría mejor a todo el rango de densidad cubierto en la figura 3.5. De todas formas, a pesar del resultado fácil que proporciona la ec. (3.7c), la ec. (3.7b) podría ser correcta; podríamos concluir entonces que el desarrollo en la densidad, ec. (3.5), no es una serie rápidamente convergente y que muchos términos deben de tenerse en cuenta antes de obtener una adecuada representación de los datos, incluso para densidades moderadas. Para clarificar esta situación, J.V. Sengers y B. Kanner-Parsi están repitiendo los cálculos de Pomeau, Gervois y Normand-alle.

Considerablemente mas es conocido, acerca del desarrollo en la densidad, de los coeficientes de transporte, para sistemas de algunos modelos, particularmente los modelos de dos y tres dimensiones de esferas duras de Lorentz y el modelo de arbol enroscado de Ehrenfest (54). En cada uno de estos modelos hay un

conjunto de dispersores fijos situados al azar en el espacio, y se estudia la difusión de las partículas luminosas que pueden colisionar sólo con dispersores y no con otra cualquiera de ellas. En los modelos de esfera dura de Lorentz, los dispersores son esferas y las partículas luminosas realizan colisiones especulares con aquellos. Además, se puede considerar los dos casos en que los dispersores actúan o no entre ellos. En el último caso los dispersores pueden realmente estar situados al azar en el espacio; en el primero, su desplazamiento está afectado por la condición de que no pueden solaparse. El modelo de árbol enrollado es similar. En el modelo de dos dimensiones los dispersores (árboles) están justamente en las diagonales a lo largo de los ejes  $x$  e  $y$  y las partículas luminosas pueden moverse en sólo una de las cuatro direcciones, las direcciones  $\frac{1}{2}x$  y  $\frac{1}{2}y$ . Aquí, también puede considerarse que los árboles puedan superponerse o no. Dinámicas típicas de los modelos de Lorentz y de árbol enrollado están ilustradas en las figuras 3.6 y 3.7 respectivamente.

Las predicciones técnicas del modelo de Lorentz han sido estudiadas por Van Leeuwen, <sup>(53)</sup> y Bruin <sup>(55)</sup> mediante simulación en ordenador. Debido a la simplicidad relativa del modelo, Van Leeuwen y Weijland lloran a calcular varios términos en el desarrollo en la densidad del coeficiente de difusión de las partículas luminosas. Por ejemplo, en un ras de Lorentz de dos dimensiones sin solapamiento de dispersores encuentran

$$D/D_0 = 1 - \frac{4}{3} n\sigma^2 \ln n\sigma^2 - 0.8775 n\sigma^2 + \\ + 4.519 (n\sigma^2)^2 (\ln n\sigma^2)^2 + \dots \quad (3.8)$$



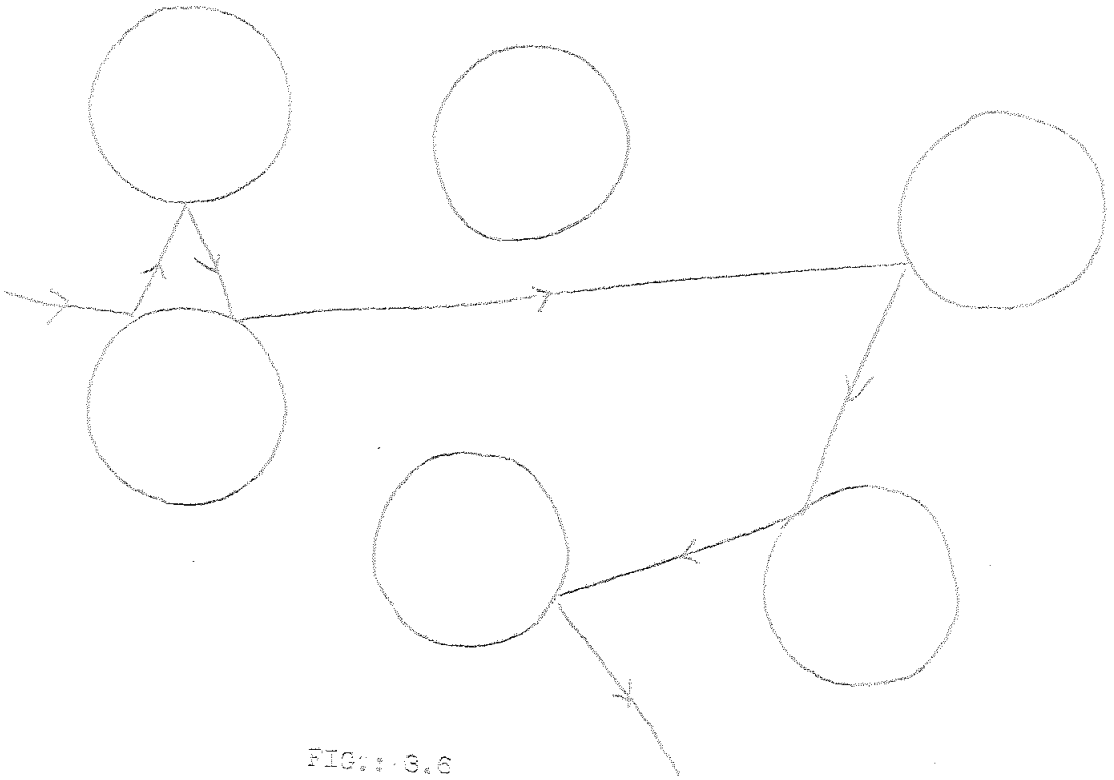


FIG.: 3.6

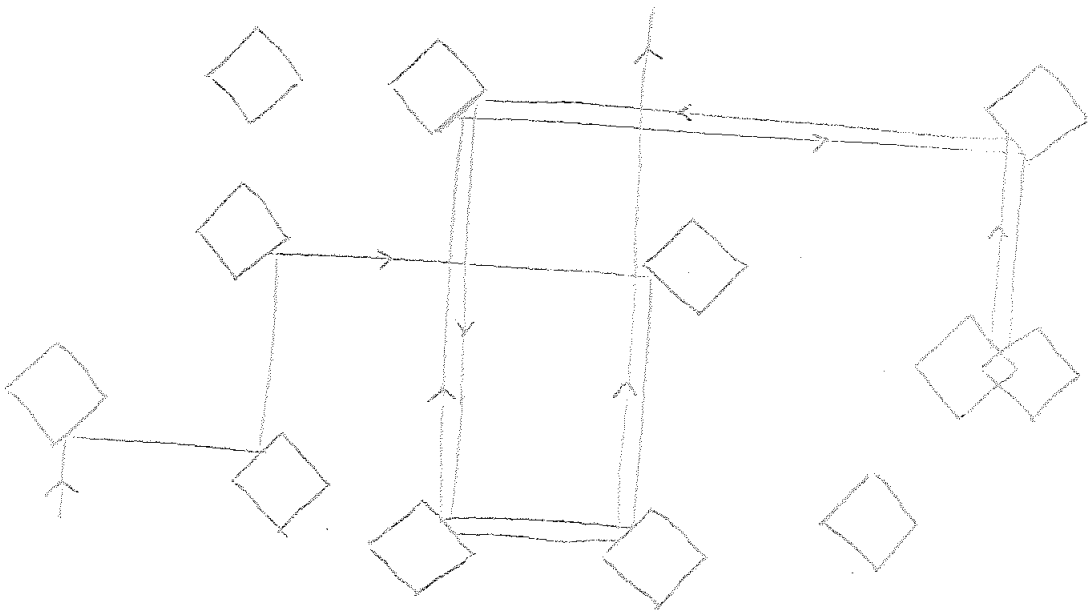


FIG.: 3.7

donde  $n$  es la densidad de dispensores,  $\sigma$  es su diámetro, y las partículas luminosas se consideran puntuales. La figura 3.8 muestra una comparación de los resultados de Bruin con la ec. (3.8), y con una forma simple en que el término  $O(n\sigma^2 \ln n\sigma^2)$  se excluye pero no los términos superiores  $O(n\sigma^2)$ . Las dos curvas están muy próximas y muestran una razonable buena aproximación con los datos computados para densidades superiores a  $n\sigma^2 \approx 0.1$ . Entonces, para el modelo de Lorentz, al menos, podríamos no tener un error serio si se trunca la serie a partir del término  $m \ln n$ , pero la serie no converge rápidamente para  $n\sigma^2 > 0.1$ .

El modelo de árbol-enrollado es dinámicamente más simple que el modelo de Lorentz; y ha sido estudiado teóricamente, con gran detalle, por Cohen y Haure, (54), y calculado mediante simulación en ordenador por Wood y Lado. (56) No hay término logarítmico en el desarrollo en la densidad del coeficiente de difusión de las partículas árbol, debido a la especial naturaleza de la colisión de árbol enrollado. Ahora bien, en el caso en que los árboles puedan solaparse, aparecen resultados espectaculares, el coeficiente de difusión se anula para altas densidades. Esta anulación del coeficiente de difusión significa, desde luego, que el desplazamiento cuadrático medio de una partícula árbol cualquiera no crece linealmente con el tiempo,  $t$ , para tiempos suficientemente grandes, sino mejor con una potencia inferior. La causa de esta difusión anómala es la presencia de "reflectores" formados por el solapamiento de árboles que invierten las trayectorias de las partículas que lo encuentran. Un tipo de tal reflector está ilustrado en la figura 3.7. Para ver la difusión anómala en un ordenador, Wood y Lado simulan la dinámica de las partículas árbol para cientos de instantes de colisión, sus resultados se muestran en la figura 3.9.

FIG. 3.8

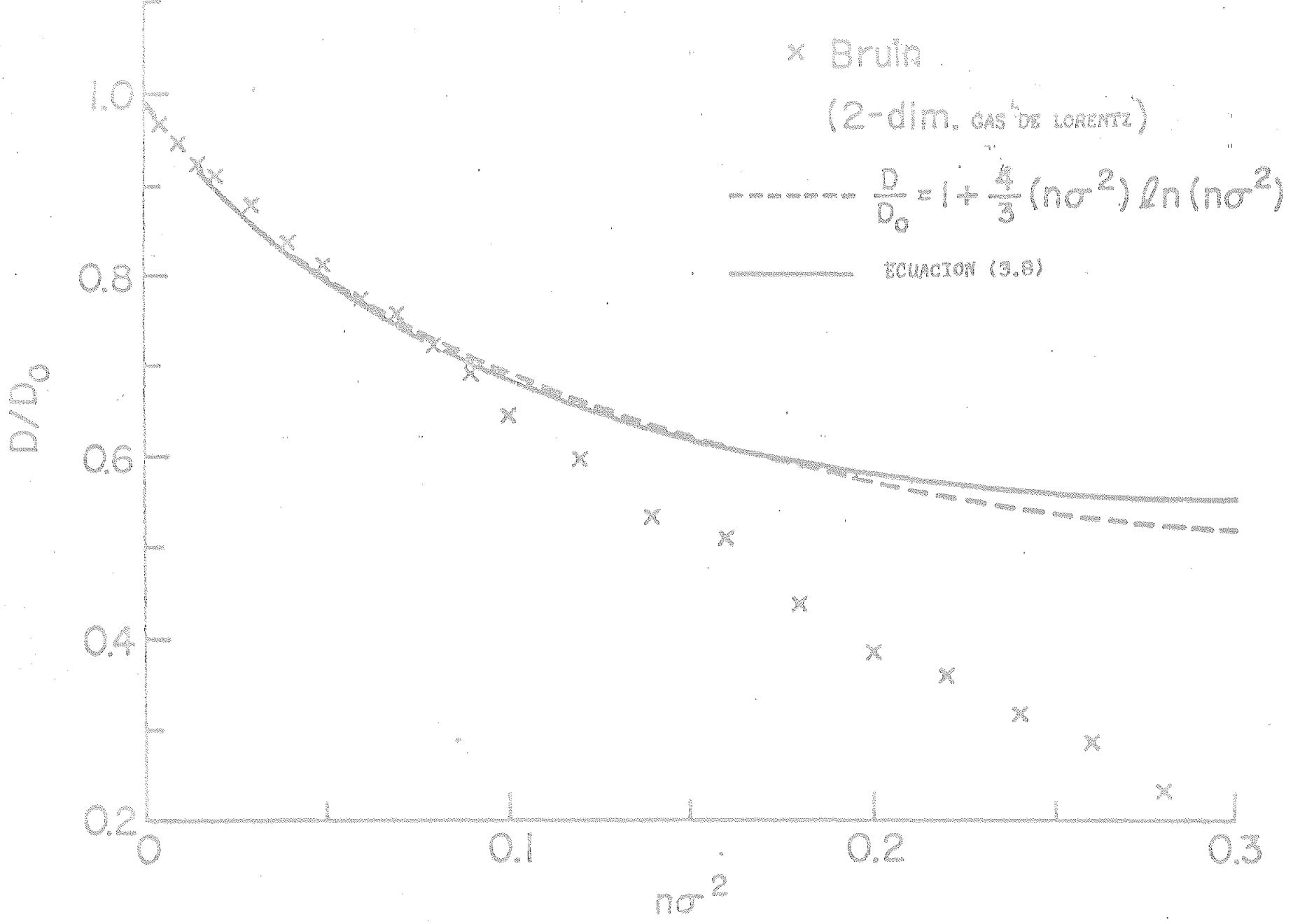
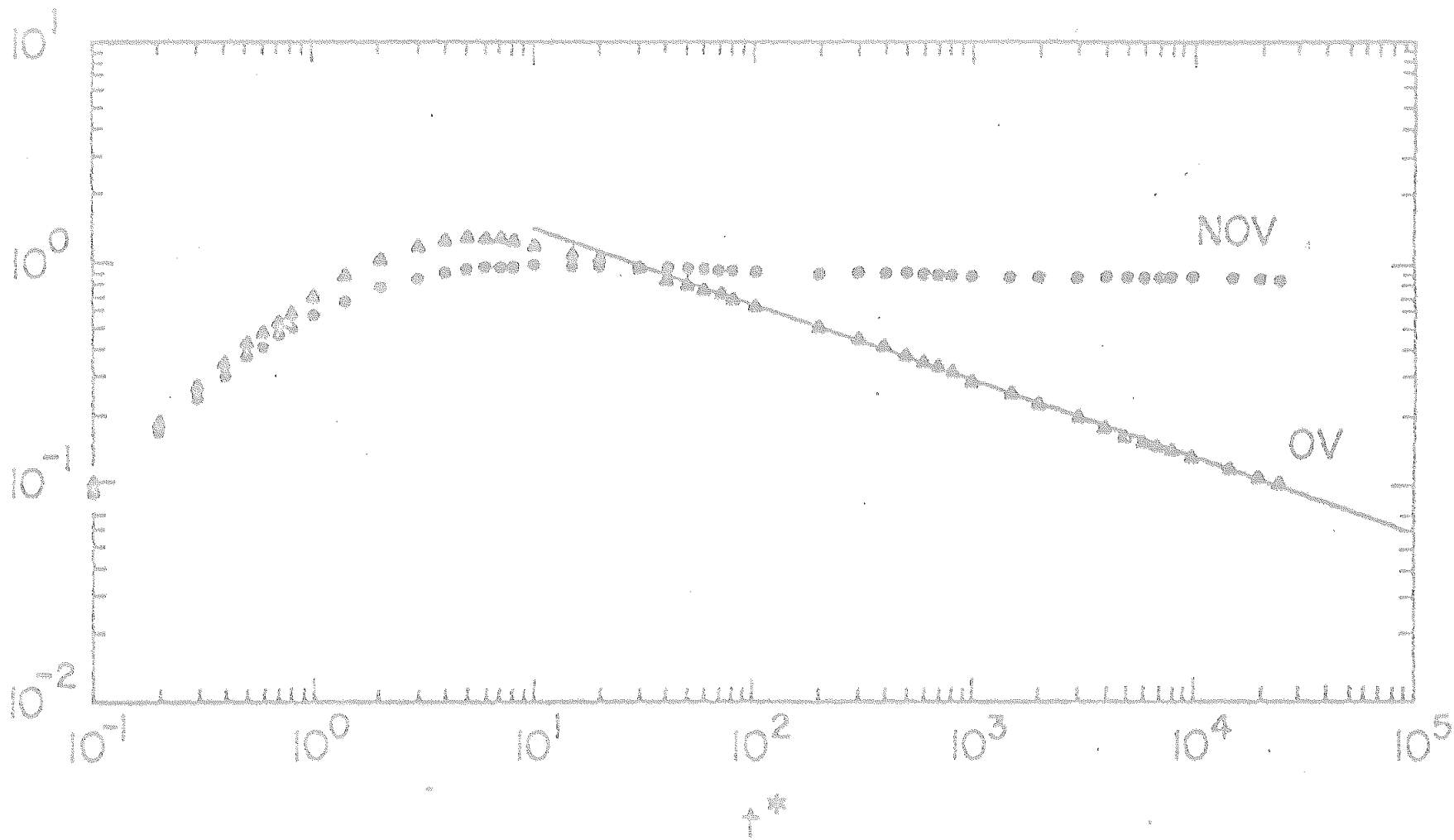


Fig.:3.5 Se representa  $D/D_0$  en función de  $n\sigma^3$  para moléculas tipo esfera dura, siendo  $\sigma$  su diámetro. Los resultados de Alder, Gass, Wainwright y de Erpenbeck, Wood se han obtenido mediante la técnica de Dinámica Molecular de simulación en ordenador. La gráfica (1) es la representación de la ec.(3.7a) obtenida por Sergers y col. para la menor corrección en la densidad de D; la gráfica (2) es la representación de la ec.(3.7b) con el coeficiente del término  $n^2 \ln n$  obtenido por Gervois y col.; y la gráfica (3) es la representación de la ec.(3.7c) con el coeficiente del término  $n^2 \ln n$  calculado por Kan.

Fig.:3.8 Se representa  $D/D_0$  en función de la densidad reducida  $n\sigma^3$  para el modelo de dos dimensiones de Lorentz, estudiado por Lesuwen, Weijland y Bruin. Las cruces representan los resultados obtenidos mediante simulación en ordenador.  $n$  es la densidad y  $\sigma$  es el radio de los dispersores circulares.

Fig.:3.9 Se representa la función desplazamiento cuadrático medio reducida para el modelo de árbol enrollado en función del tiempo.  $\ell_0$  es el recorrido libre medio de Boltzmann y  $t^* = t / t_B$ , donde  $t_B$  es el tiempo libre medio de Boltzmann. Los triángulos representan los resultados obtenidos por simulación en ordenador para el caso de solapamiento y los círculos representan los resultados cuando no hay solapamiento.

$$\frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{\lambda_0^2 \uparrow^*}$$



En esta figura se representa el desplazamiento cuadrático medio de una partícula árbol dividido por  $t$ , en función de  $t$ . El límite de esta función cuando  $t \rightarrow \infty$  es el coeficiente de autodifusión, y puede verse que para el caso de solapamientos de árboles,  $D$  tiende a cero para  $t \rightarrow \infty$ . Hauge y Van Beijeren<sup>(57)</sup> muestran que para baja densidad de árboles, el desplazamiento cuadrático medio es proporcional a  $t^{1-\frac{3}{4}h\sigma^2}$  para tiempos grandes, donde  $2\sigma$  es la longitud de la diagonal de un árbol. Este resultado presenta un buen acuerdo con los datos de computación.

4. Eliminación de las divergencias logarítmicas.

4.1 Resumación de los términos mas divergentes.

La expresión ya resumada y libre de divergencias explícitas del coeficiente de autodifusión es

$$D = \lim_{z \rightarrow 0^+} - \frac{1}{Nm^2} \int d\vec{x}_1 \vec{p}_1^x \frac{1}{P(z)} \left[ \vec{p}_1^x \frac{1}{P_1(z)} + Q(z) \right] \quad (4.1)$$

donde

$$P(z) = \sum_S \langle 1 | \sum_{l=0}^{\infty} (-z)^l [R_0(z)(-z)^l] \langle 1+S \rangle \frac{1}{s^2} \quad (4.2)$$

y

$$Q(z) = \langle 1 | \sum_{l=1}^{\infty} [(-z)^l R_0(z)]^l \vec{\phi}_{C_1}^{\rightarrow}(0) \rangle^C \quad (4.3)$$

En estas expresiones el superíndice C a la derecha de las expresiones indica que los diagramas asociados deben de ser conectados y  $\vec{\phi}_{C_1}^{\rightarrow}(0)$  representa la matriz constituida por todas las d.c.p. iniciales en que la partícula test 1 aparece correlacionada.

Debemos tener en cuenta además que, mientras el diagrama (a) de la figura 4.1 será considerado como estrictamente semiconectado, el diagrama (b), de la misma figura, que corresponde a la evolución libre de una partícula distinta de la partícula 1, será considerado como diagrama conectado. (30)

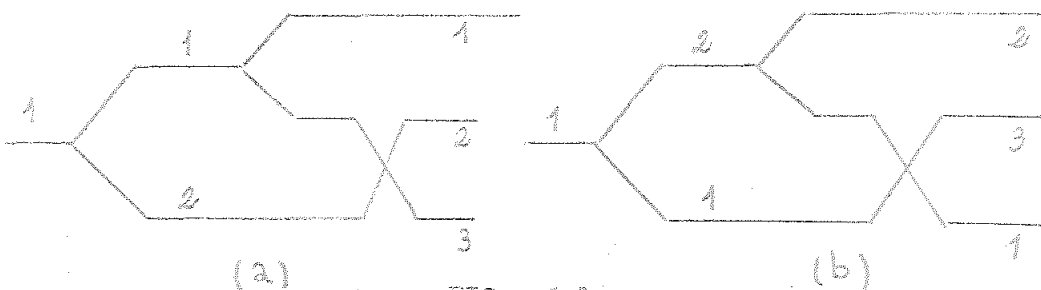


FIG.: 4.1

Para obtener un desarrollo en la densidad del coeficiente de autodifusión,  $D$ , dado por la ec. (4.1), desarrollaremos  $P(z)$  y  $Q(z)$  de la forma siguiente

$$P(z) = n P^{(1)}(z) + n^2 P^{(2)}(z) + \dots \quad (4.4)$$

$$Q(z) = n Q^{(1)}(z) + n^2 Q^{(2)}(z) + \dots$$

que induce automáticamente un desarrollo análogo en serie de potencias de la densidad para  $D$ . Escribimos, para ello,  $D$  en la forma

$$D = \lim_{z \rightarrow 0^+} \frac{1}{Nm^2} \int d\vec{x}_1 P_1^x B(z) \quad (4.5)$$

donde

$$B(z) = m^{-1} B^{(-1)}(z) + n^0 B^{(0)}(z) + n^1 B^{(1)}(z) + \dots \quad (4.6)$$

teniendo en cuenta la ec. (4.4) y después de igualar los coeficientes de las distintas potencias de  $n$

$$B^{(-1)}(z) = - \frac{1}{P^{(1)}(z)} P_1^x \int_1^z \frac{d\vec{q}}{P_1} \quad (4.7)$$

$$B^{(0)}(z) = - \frac{1}{P^{(1)}(z)} \left[ Q^{(1)}(z) - \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) P_1^x \int_1^z \frac{d\vec{q}}{P_1} \right] \quad (4.8)$$

$$B^{(1)}(z) = - \frac{1}{P^{(1)}(z)} \left[ Q^{(2)}(z) + P^{(2)}(z) B^{(0)}(z) + P^{(3)}(z) B^{(-1)}(z) \right] \quad (4.9)$$

que sustituido en la ec. (4.5) nos da para  $D$  el siguiente desarrollo

$$D = m^{-1} D^{-1} + n^0 D^0 + n^1 D^1 + n^2 D^2 + \dots \quad (4.10)$$



Si consideramos sistemas homogéneos, esto es, aquellos en que la  $f_s^{eq}$  a la derecha, sea

$$f_s = \prod_{i=1}^S f_i(\vec{p}_i)$$

podemos no considerar las correlaciones espaciales,  $Q(z)$ , y las distintas contribuciones a  $B(z)$  serán

$$B^{(-1)}(z) = \frac{1}{P^{(1)}(z)} \tag{4.11}$$

$$B^{(0)}(z) = - \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} \tag{4.12}$$

$$B^{(1)}(z) = \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} - \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(3)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} \tag{4.13}$$

$$B^{(2)}(z) = - \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} +$$

$$+ \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(3)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} - \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(4)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)}$$

$$B^{(3)}(z) = \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} \tag{4.14}$$

$$- \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(3)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(4)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} +$$

$$+ \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(4)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} +$$

$$+ \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(3)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(3)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(3)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} -$$

$$- \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} \tag{4.15}$$

Pasemos a continuación a estudiar las distintas contribuciones contenidas en el desarrollo de  $P(z)$ . Para ello, demosno cuenta que de acuerdo con su significado, a partir de la ec. (4.2) podemos escribir también

$$P(z) = \sum_S \langle (1) | (-z^1) R(z) R_0^{-1}(z) | (1+S) \rangle \int_S^{eq} \quad (4.16)$$

con lo que teniendo en cuenta que

$$\langle (\lambda) | R(z) | (\lambda+1) \rangle = R_{12 \dots r}(z) (-z^1_{ND}) R_{12 \dots r+1}(z) \quad (4.17)$$

donde por  $R_{12 \dots r}(z)$  designamos al operador resolvente de un grupo aislado de  $r$  partículas. Naturalmente el operador  $z^1_{ND}$  que aparece en (4.17) corresponde a un vértice de interacción del tipo B



en que la partícula  $j$  es la  $r+1$  a la derecha de  $z^1_{ND}$ .

Con esto, los primeros términos del desarrollo de  $P(z)$  son los siguientes

$$\begin{aligned} P^{(1)}(z) &= \langle (1) | (-z^1) R(z) R_0^{-1}(z) | (2) \rangle \int_S^{eq} \\ &= \int d\vec{x}_2 (-L_{12}^1) R_{12}(z) R_0^{-1}(z) \int_S^{eq} \end{aligned} \quad (4.18)$$

cuya representación diagramática sería

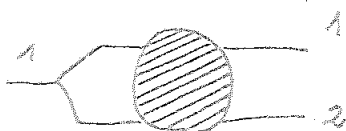


FIG.: 4.2

$$\begin{aligned}
 P^{(2)}(\bar{z}) &= \langle (1) | (-z^1) | (2) \rangle \langle (2) | R(\bar{z}) | (3) \rangle {}^C R_0^{-1}(\bar{z}) \int_{\mathcal{B}}^{\text{Og}} = \\
 &= \langle (1) | (-z^1) | (2) \rangle \left\{ R_{12}(\bar{z}) (-z^1_{ND}) R_{123}(\bar{z}) \right\} {}^C R_0^{-1}(\bar{z}) \int_{\mathcal{B}}^{\text{Og}}
 \end{aligned}
 \tag{4.19}$$

donde se ha tenido en cuenta la relación (4.17). La representación diagramática sería

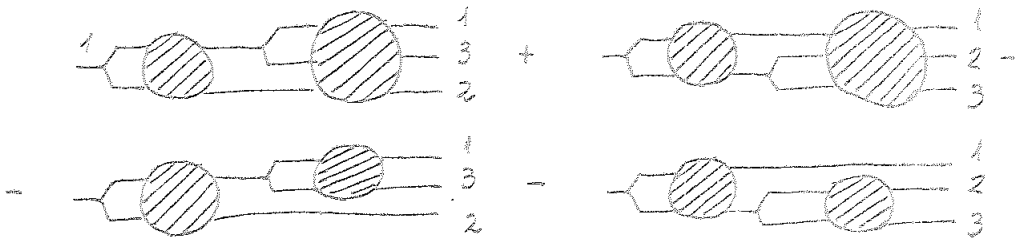


FIG.: 4.3

Obsérvese que al escribir los diagramas correspondientes a  $P^{(2)}(\bar{z})$  hemos tenido en cuenta que éstos han de ser conectados,

$$\begin{aligned}
 P^{(2)}(\bar{z}) &= \int d\vec{x}_2 \int d\vec{x}_3 (-L'_{12}) R_{12}(\bar{z}) (-L'_{13} - L'_{23}) R_{123}(\bar{z}) R_0^{-1}(\bar{z}) \int_{\mathcal{B}}^{\text{Og}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) \\
 &- \int d\vec{x}_2 \int d\vec{x}_3 (-L'_{12}) R_{12}(\bar{z}) (-L'_{13}) R_{132}(\bar{z}) R_0^{-1}(\bar{z}) \int_{\mathcal{B}}^{\text{Og}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) \\
 &- \int d\vec{x}_2 \int d\vec{x}_3 (-L'_{12}) R_{12}(\bar{z}) (-L'_{23}) R_{231}(\bar{z}) R_0^{-1}(\bar{z}) \int_{\mathcal{B}}^{\text{Og}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)
 \end{aligned}
 \tag{4.20}$$

donde

$$R_{ij,k}(\bar{z}) = (L_{ij} + L_{\frac{1}{2}}^0 - \bar{z})^{-1}
 \tag{4.21}$$

La expresión anterior puede verse sin ninguna dificultad que corresponde al término de Choh-Uhlenbeck, mientras que la contribución de primer orden corresponde al término de Boltzmann.

Vamos a expresar la contribución de segundo orden a  $P^{(2)}(\bar{z})$  en otra forma, para ello, tenemos en cuenta que

$$\begin{aligned}
 \left\{ R_{12}(z) (-L'_{10}) R_{123}(z) \right\}^c &\equiv i R_{12}(z) \left\{ [-L'_{13} - L'_{23}] R_{123}(z) - \right. \\
 &- i [(-L'_{13}) R_{13,2}(z)] - [(-L'_{23}) R_{23,1}(z)] \left. \right\} \equiv \\
 &\equiv R_{12}(z) \left\{ (-L'_{13}) [R_{123}(z) - R_{13,2}(z)] + i (-L'_{23}) [R_{123}(z) - R_{23,1}(z)] \right\} \\
 &\equiv R_{12}(z) i (1 + P_{12}) (-L'_{13}) [R_{123}(z) - R_{13,2}(z)] \quad (4.22)
 \end{aligned}$$

donde se ha introducido  $P_{ij}$ , el operador de intercambio de las partículas  $i$  y  $j$ . Se cumple

$$R_{123}(z) - R_{13,2}(z) \equiv R_{13,2} [L'_{12} + L'_{23}] R_{123}(z)$$

por lo que podemos escribir

$$\begin{aligned}
 \left\{ R_{12}(z) (-L'_{10}) R_{123}(z) \right\}^c &\equiv i R_{12}(z) (1 + P_{12}) (-L'_{13}) \times \\
 &\times R_{13,2} [L'_{12} + L'_{23}] R_{123}(z)
 \end{aligned}$$

con esto, la contribución de segundo orden a  $\mathcal{P}(z)$  queda

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P}^{(2)}(z) &\equiv \int d\vec{x}_2 \int d\vec{x}_3 (-L'_{12}) R_{12}(z) (1 + P_{12}) (-L'_{13}) R_{13,2} \times \\
 &\times [L'_{12} + L'_{23}] R_{123}(z) R_0^{-1}(z) \frac{1}{z^5} \quad (4.23)
 \end{aligned}$$

con los diagramas asociados

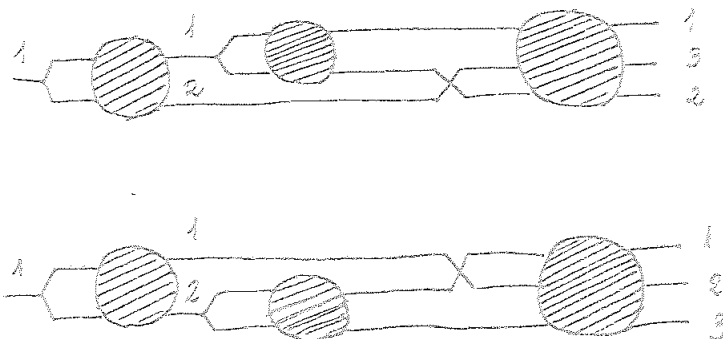


FIG.: 4.4

De todas las contribuciones contenidas en (4.20) que resultan cuando se sustituyen los  $R(z)$  en serie de potencias del potencial de interacción con todas las d.c.p. iniciales posibles, consideramos la contribución siguiente

$$P_1^{(2)}(z) = \int d\vec{x}_2 \int d\vec{x}_3 (-L_{12}^1) R_{12}^{(0)}(z) (-L_{13}^1) R_{123}^{(0)}(z) (-L_{12}^1) \times \\ \times f_{11}^{(0)}(\vec{p}_1) f_{11}^{(0)}(\vec{p}_2) f_{11}^{(0)}(\vec{p}_3) \quad (4.24)$$

definimos entonces, la transformada de Fourier del modo usual, de forma que (4.24) puede escribirse también

$$P_1^{(2)}(z) = - \int d\vec{p}_2 \int d\vec{p}_3 \langle 0 | L_{12}^1 R_{12}^{(0)}(z) L_{13}^1 R_{123}^{(0)}(z) L_{12}^1 | 0 \rangle \times \\ \times f_{11}^{(0)}(\vec{p}_1) f_{11}^{(0)}(\vec{p}_2) f_{11}^{(0)}(\vec{p}_3) \quad (4.25)$$

con lo que teniendo en cuenta la diagonalización de los  $R_0(z)$  y la conservación de los vectores de onda en los  $L_\alpha^1$ , nos queda

$$P_1^{(2)}(z) = - \int d\vec{p}_2 \int d\vec{p}_3 \sum_{\vec{k}} \langle 0 | L_{12}^1 | \vec{k}, -\vec{k}, 0 \rangle \left( \frac{\vec{p}_2 \cdot \vec{k}}{m} - z \right)^{-1} \times \\ \times \langle \vec{k}, -\vec{k}, 0 | L_{13}^1 | \vec{k}, -\vec{k}, 0 \rangle \left( \frac{\vec{p}_2 \cdot \vec{k}}{m} - z \right)^{-1} \times \\ \times \langle \vec{k}, -\vec{k}, 0 | L_{12}^1 | 0, 0, 0 \rangle f_{11}^{(0)}(\vec{p}_1) f_{11}^{(0)}(\vec{p}_2) f_{11}^{(0)}(\vec{p}_3) \quad (4.26)$$

En el límite  $z \rightarrow 0^+$  que hay que tomar al calcular D, la ec. (4.26) presenta una divergencia logarítmica en las proximidades de  $k = 0$  (Obsérvese que siempre será finito  $\langle 0 | L_\alpha^1 | 0 \rangle$  debido a que

$$\lim_{k \rightarrow 0} k f(k) = \lim_{r \rightarrow \infty} f(r)$$

donde en este caso  $f(\vec{r})$  sería el potencial de interacción).

Vemos, pues, que existen muchos términos divergentes en la expresión de  $P(z)$ . Podemos, sin ninguna dificultad, hallar en que forma diverge cada uno de ellos de acuerdo con el siguiente razonamiento: supongamos un término cualquiera de  $P(z)$  en el que interactúan  $n$  partículas mediante  $q$  operadores de interacción  $L_{\alpha}^{\dagger}$ . Al escribir dicho término en el espacio de Fourier y utilizar las relaciones de cierre será necesario introducir  $n(q-1)$  vectores de onda distintos y una suma (integral en el límite) para cada uno de ellos. De la conservación de dichos vectores de onda debido a los  $L_{\alpha}^{\dagger}$  se sigue que existirán  $(n-1)q$  ecuaciones que ligan a los vectores de onda, con lo que el número de estos que serán linealmente independientes será

$$n(q-1) - (n-1)q + 1 = q - n + 1 \quad q \geq n$$

Asimismo, el número de factores

$$g(\vec{k}) = \left( \frac{\vec{p} \cdot \vec{k}}{m} - \frac{\hbar}{2} \right)^{-1}$$

de dicho término será  $q - 1$ .

Los términos más divergentes serán aquellos que tengan un único vector de onda  $\vec{k}$  ya que entonces tendremos una única suma (integral) para  $\vec{k}$ , siendo la forma del integrando (en el límite  $z \rightarrow 0^+$ ) como

$$k^{q-1} = k^{n-1}$$

luego, los términos más divergentes son aquellos que tengan

-  $n$  partículas y  $n$  operadores de interacción -

Vemos entonces fácilmente que en un sistema de dos dimensiones el primer término divergente se presenta ya en aquellos que contienen  $n=3$  partículas.

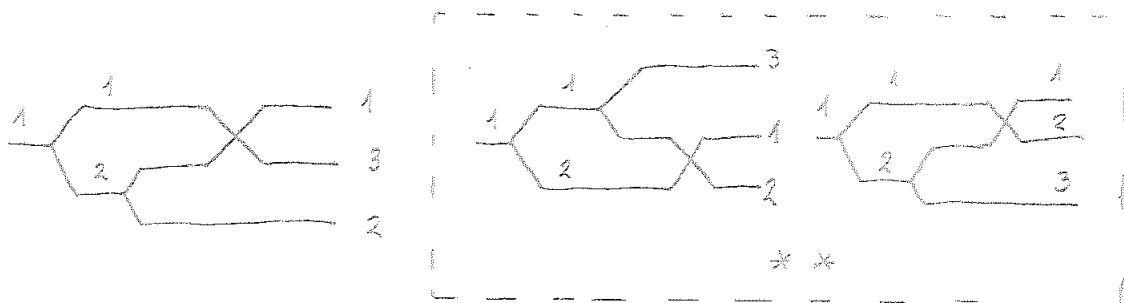
Si con  $n$  partículas consideramos  $n+1$  operadores de interacción obtendríamos un nuevo factor  $g(\vec{k})$  pero también un nuevo vector de onda  $\vec{k}$  y una integración sobre él, con lo que el término sería menos divergente.

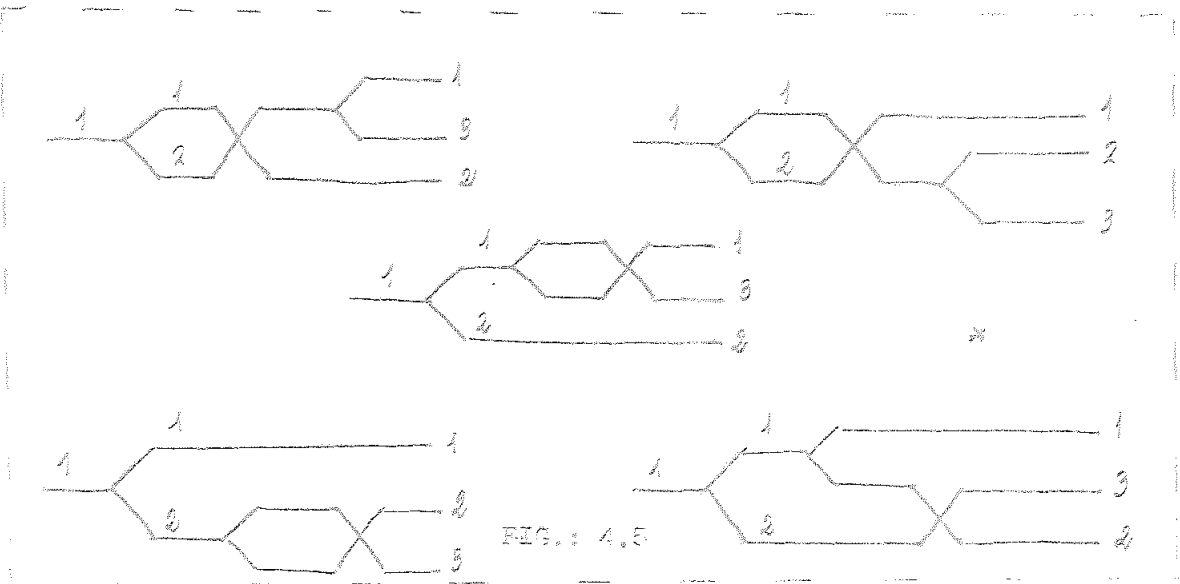
Esto es cierto únicamente cuando se consideran sistemas homogéneos, esto es, aquellos en que la  $f_s^{eq}$  a la derecha de la expresión del coeficiente de autodifusión,  $D$ , puede escribirse como

$$f_s = \prod_{i=1}^s f_1(\vec{p}_i)$$

Obsérvese asimismo, que puesto que hemos de considerar únicamente contribuciones conexas, todos los diagramas han de terminar por la derecha con un vértice de interacción del tipo A en que aparezca la partícula 1, seguida (a la izquierda) con  $n-1$  vértices del tipo B.

Con esto, veamos cuales serían las contribuciones más divergentes a  $P^{(2)}(\vec{k})$ , de todas las contribuciones con tres operadores  $L_\alpha$ , serán las representadas en la figura 4.5





Como ya hemos señalado, los diagramas marcados con un asterisco ( \* ) no deben ser considerados puesto que corresponden a contribuciones estrictamente semiconectadas no incluidas en la expresión de  $P^{(2)}_{(2)}$ . (15)

Si nos limitamos, como hemos señalado, a estudiar sistemas homogéneos, los diagramas señalados con dos asteriscos ( \*\* ) son nulos, al contener términos de la forma. (15)

$$\langle \vec{k}_1, -\vec{k}_1, 0 | L^{(3)} | \vec{k}_1, -\vec{k}_1, 0 \rangle \equiv i \frac{1}{V} \int d\vec{r}_{13} \vec{F}(|\vec{r}_{13}|) \theta_{13} = 0$$

y lo mismo con  $L^{(3)}$ .

Con todo lo anterior y, para la clase de diagramas que estamos considerando, la única contribución que hemos de retener en  $P^{(2)}_{(2)}$  es



FIG.: 4.6



Procediendo de la misma forma, de los diagramas mas divergentes que incluyen cuatro partículas, sólo hemos de retener el siguiente

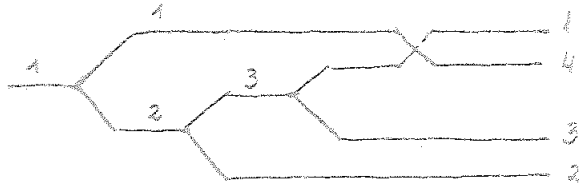
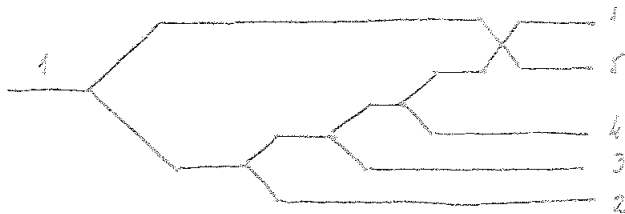
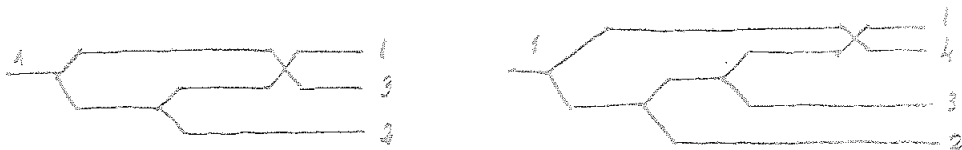


FIG. : 4.7

Se ve entonces , que los diagramas mas divergentes en todos los órdenes en la densidad, que hemos de resumir son los siguientes



...

FIG. : 4.8

que corresponden a los "ring" diagramas de Balescu y que pueden, por tanto, ser representados en la forma

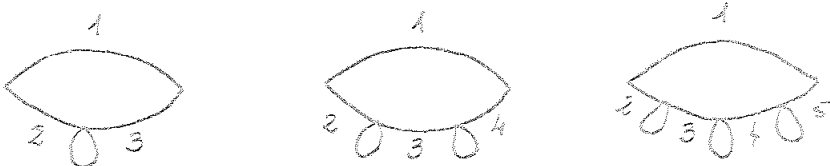


FIG. : 4.9

...

Podemos resumir todas estas contribuciones, mas divergen-  
tes, si introducimos el operador

$$\Lambda(z) = v \int d\vec{x}_3 (-L'_{23}) R_0(z) P_{23} f_1(\vec{p}_3) \quad (A.27)$$

con esto, una contribución, tal como

$$\int d\vec{x}_2 (-L'_{12}) R_0(z) \int d\vec{x}_3 (-L'_{23}) R_0(z) (-L'_{13}) f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) f_1(\vec{p}_3)$$

puede escribirse en la forma

$$\int d\vec{x}_2 (-L'_{12}) R_0(z) \frac{1}{V} \Lambda(z) (-L'_{12}) f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)$$

ya que

$$\int d\vec{x}_3 (-L'_{23}) R_0(z) f_1(\vec{p}_3) = \frac{1}{V} \Lambda(z)$$

Para una contribución de la forma

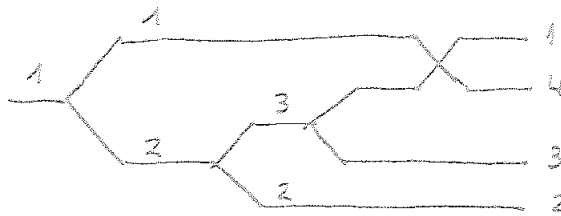


FIG.: 4,10

tendriamos

$$\int d\vec{x}_2 (-L'_{12}) R_0(z) \int d\vec{x}_3 (-L'_{23}) R_0(z) \int d\vec{x}_4 (-L'_{34}) R_0(z) (-L'_{14}) \times$$

$$\times \prod_{i=1}^4 f_1(\vec{p}_i)$$

que puede escribirse en la forma

$$\rho^3 V \int d\vec{x}_2 (-L'_{12}) R_0(z) \wedge(z) \wedge(z) (-L'_{12}) f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)$$

donde el factor  $\rho^3 V$  aparece debido al hecho de que, por cada operador  $\wedge(z)$  introducido, tendremos

$$V \cdot \frac{n-1}{V} \cdot \frac{n-2}{V} \cdot \frac{n-3}{V}$$

en el T-límite

$$\frac{n-1}{V} \frac{n-2}{V} \frac{n-3}{V} = \rho^3$$

En forma, general, sumando para todas las contribuciones tendremos

$$V \int d\vec{x}_2 (-L'_{12}) R_0(z) \sum_{n=1}^{\infty} [\rho \wedge(z)]^n (-L'_{12}) f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)$$

que puede simplificarse a

$$V \int d\vec{x}_2 (-L'_{12}) R_0(z) \frac{1}{1 + \rho \wedge(z)} (-L'_{12}) f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) \quad (4.25)$$

vemos pues, que se ha introducido un factor adicional

$$[1 + \rho \wedge(z)]^{-1}$$

este factor proporciona un corte natural, para  $k$  pequeño, de la integral divergente, por tanto, de la divergencia logarítmica.

Veamos, a continuación, si podemos incluir mas contribuciones en el término final del coeficiente de autodifusión, para ello, recordemos que las distintas contribuciones que teniamos a  $P(z)$  podían representarse diagramáticamente en la forma

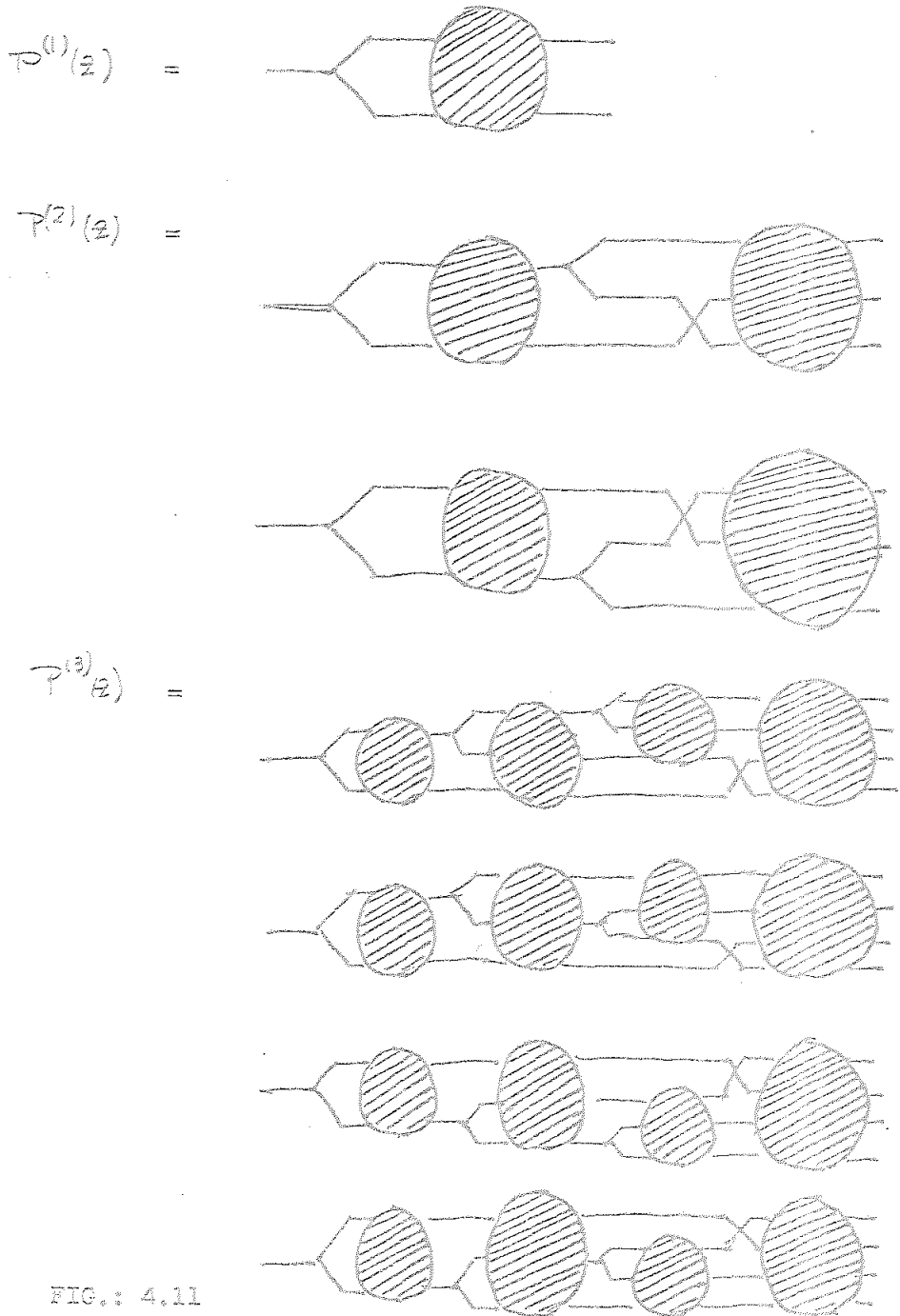


FIG.: 4.11

Recordando, que de las posibles contribuciones a  $P^{(2)}(z)$  sólo nos quedabamos con

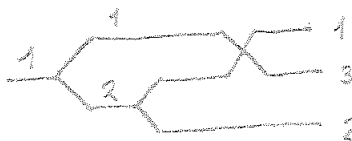


FIG.: 4.12

debido a que los demás diagramas, bien correspondian a contribuciones estrictamente semiconectadas no incluidas en  $P(z)$ , o bien al limitarnos a sistemas homogéneos los diagramas eran nulos. De acuerdo a este razonamiento, podemos considerar los siguientes diagramas

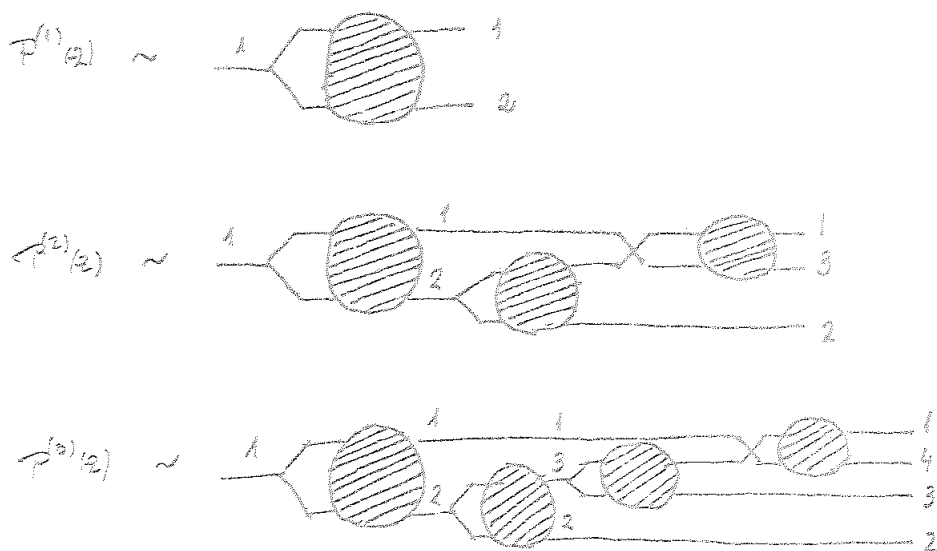


FIG.: 4.13

Introduciendo el operador

$$\Lambda(z) = \int V(-L'_{23}) R_{23}(z) P_{23} \left( \frac{1}{P_3} \right) dx_3 \quad (4.29)$$

una contribución tal como

$$\int dx_2 \int dx_3 (-L'_{12}) R_{12}(z) (1 + P_2) (-L'_{13}) R_{13,2} [L'_{13}] R_{13,2} R_0^{-1}(z) \frac{1}{P_3}$$

puede escribirse

$$\int dx_2 (-L'_{12}) R_{12}(z) \frac{1}{V} \Lambda(z) (-L'_{12}) R_{12,3} R_0^{-1}(z) \frac{1}{P_1} \frac{1}{P_1} \frac{1}{P_2}$$

una contribucion tal como

$$\int d\vec{x}_2 \int d\vec{x}_3 (-L'_{12}) R_{12}(z) (-L'_{23}) R_{23,1} (-L'_{12}) R_{123}(z) R_0^{-1}(z) \frac{d^4 p}{p^4}$$

puede escribirse

$$\int d\vec{x}_2 (-L'_{12}) R_{12}(z) \frac{1}{V} \Lambda(z) (-L'_{12}) R_{12,3} R_0^{-1}(z) f_1(\vec{x}_1) f_1(\vec{x}_2)$$

Con el mismo tipo de razonamiento que el utilizado en el caso anterior llegaríamos a

$$V \int d\vec{x}_2 (-L'_{12}) R_{12}(z) \frac{1}{L_1 \Lambda(z)} (-L'_{12}) \frac{1}{f_1}(\vec{x}_1) \frac{1}{f_1}(\vec{x}_2) \quad (4.30)$$

expresión en la que se ha introducido un factor adicional, que proporciona un corte natural para  $\xi$  pequeño, de la divergencia logarítmica.

El operador (4.29) contiene como caso particular al introducido por la ec. (4.27).

Veamos, a continuación, si podemos encontrar una expresión mejor de la suma de los diagramas mas divergentes, para ello, recordemos que las distintas contribuciones a  $\mathcal{P}(z)$  eran

$$B(z) = [\mathcal{P}(z)]^{-1}$$

$$B(z) = \frac{1}{F^{(1)}(z)}$$

$$B^{(0)}(z) = - \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)}$$

$$B^{(1)}(z) = \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)} \frac{1}{P^{(1)}(z)} - \frac{1}{P^{(1)}(z)} P^{(2)}(z) \frac{1}{P^{(1)}(z)}$$

---

Habiamos visto que la divergencia logaritmica dependia de la dimensionalidad del sistema, así en tres dimensiones la divergencia aparece en las colisiones cuádruples, si en las ecuaciones anteriores sólo tomamos el primer término de cada una y prescindimos de los demás términos, por ser menos divergentes, tendremos

$$\begin{aligned} B(z) &\sim \frac{1}{P} \frac{1}{P^{(1)}(z)} - \rho \frac{1}{P^{(1)}(z)} \frac{P^{(2)}(z)}{P^{(1)}(z)} + \rho \frac{1}{P^{(1)}(z)} \frac{P^{(2)}(z)}{P^{(1)}(z)} \\ &\sim \frac{P^{(1)}(z)}{P^{(1)}(z)} \frac{1}{P^{(1)}(z)} + \rho^2 \frac{1}{P^{(1)}(z)} \frac{P^{(2)}(z)}{P^{(1)}(z)} \frac{1}{P^{(1)}(z)} \frac{P^{(2)}(z)}{P^{(1)}(z)} \frac{1}{P^{(1)}(z)} \\ &+ \dots \end{aligned}$$

expresión que toma la forma

$$B(z) = [P(z)]^{-1} \sim \frac{1}{P} \frac{1}{P^{(1)}(z)} \left\{ 1 - \frac{P^{(2)}(z)}{1 - \rho \frac{P^{(2)}(z)}{P^{(1)}(z)}} \right\}$$

esta expresión, como las anteriores eos ( 4.28 ) y ( 4.30 ), el factor adicional proporciona un corte natural para k pequeño de la integral divergente.

Tenemos, pues, para el coeficiente de autodifusión

$$D = \lim_{z \rightarrow 0^+} \frac{1}{N \mu^2} \left( \frac{\vec{d}x_1}{\beta_1^x} \frac{1}{\rho} \frac{1}{\mathcal{P}^{(1)}(z)} \right) \left\{ 1 - \frac{\mathcal{P}^{(2)}(z)}{1 - \mathcal{P}^{(1)}(z)} \right\} \frac{1}{\beta_1^x \beta_1^y} \quad (4.31)$$

donde no aparecen divergencias explícitas y se han resumado las divergencias logarítmicas de los términos más divergentes. Esta expresión del coeficiente de autodifusión está dada en función de dos operadores básicos de la teoría estadística, el operador de Boltzmann y el operador de Choh-Uhlenbeck, es decir,  $\mathcal{P}^{(1)}(z)$  y  $\mathcal{P}^{(2)}(z)$ , respectivamente.



#### 4.2 Comparación con los resultados de Kawasaki y Oppenheim.

Si el operador resolvente del sistema se desarrolla en colisiones binarias produce las siguientes contribuciones al coeficiente de autodifusión <sup>(59)</sup> en el espacio de Fourier

$$D_0(\epsilon) = \frac{1}{\omega^2} \int d\vec{p}_1 \epsilon^{-1} (\vec{p}_1^x)^2 \psi(\vec{p}_1)$$

$$D_1(\epsilon) = \frac{1}{\omega^2} \int d\vec{p}_1^2 \vec{p}_1^x [-\epsilon^2 V T_{12}(0|0)] \vec{p}_1^x \phi(\vec{p}_1^2)$$

$$D_2(\epsilon) = \frac{1}{\omega^2} \int d\vec{p}_1^3 \vec{p}_1^x \epsilon^{-3} V^2 T_{12}(0|0) [T_{13}(0|0) + T_{23}(0|0)] \vec{p}_1^x \phi(\vec{p}_1^3)$$

$$D_3(\epsilon) = \frac{1}{\omega^2} \int d\vec{p}_1^3 \vec{p}_1^x \left[ -\frac{1}{2} \epsilon^{-2} V^2 (0|2(123)|0) \right] \vec{p}_1^x \phi(\vec{p}_1^3)$$

donde  $T$  es el operador de colisión binaria y  $2(123)$  es el operador de colisión triple. Esto provoca un desarrollo del coeficiente de autodifusión de la forma

$$D(\epsilon) = D_0(\epsilon) + \rho D_1(\epsilon) + \rho^2 [D_2(\epsilon) + D_3(\epsilon)] + \dots$$

El término  $D_3(\epsilon)$  puede escribirse en la forma

$$D_3(\epsilon) = -\frac{1}{\epsilon^2} \frac{1}{m^2} \int d\vec{p}_1 \vec{p}_1^x t(\vec{p}_1) \vec{p}_1^x \psi(\vec{p}_1)$$

donde

$$t(\vec{p}_1) = t_0(\vec{p}_1) + t_c(\vec{p}_1)$$

siendo

$$t_D(\vec{p}_1) = \int d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 \sqrt{2} \left( 0 \left| \left[ T_{12} R_0 T_{13} R_0 T_{12} + T_{12} R_0 T_{23} R_0 T_{12} + T_{12} R_0 T_{23} R_0 T_{13} \right] \right| 0 \right) \psi(\vec{p}_2) \psi(\vec{p}_3) \quad (4.32)$$

$$t_C(\vec{p}_1) \left\{ \int d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 \sqrt{2} \left( 0 \left| \left[ T_{12} R_0 T_{13} R_0 T_{23} - \frac{1}{2} \sum' T_{\alpha} R_0 T_{\beta} R_0 T_{\gamma} R_0 T_{\delta} \right] \right| 0 \right) \psi(\vec{p}_2) \psi(\vec{p}_3) \right. \\ \left. \dots \right\} \quad (4.33)$$

la suma en la ec. (4.33) indica todos los posibles pares de partículas 1,2 y 3 excluyendo la aparición consecutiva del mismo par, los puntos indican términos de orden superior del desarrollo en colisiones binarias del operador de colisión triple.

Mediante la técnica de inversión de Zwanzig se llega a la siguiente expresión del coeficiente de autodifusión, D,

$$D = \bar{p}^{-1} D^{(0)} + D^{(1)} + \dots$$

Kawasaki y Oppenheim estudian los diagramas que contribuyen a la expresión (4.32) demostrando que se presenta una divergencia logarítmica en las proximidades de  $k=0$ . En la aproximación ring, introducen los operadores:

$$\Lambda_C^{(1)} A = \int v T_{13} R_0 A \psi(\vec{p}_3) d\vec{p}_3$$

$$\Lambda_D^{(1)} A = \int v T_{13} R_0 P_{13} A \psi(\vec{p}_3) d\vec{p}_3$$

obteniendo después de resumir todas las contribuciones mas divergentes en la aproximación ring

$$\tilde{\Sigma}(\vec{p}_1) = \int V(0|T_{12}R_0\Lambda(12)[1+\rho\Lambda(12)]^{-1}T_{12}|0)\psi(\vec{p}_2)d\vec{p}_2$$

donde

$$\Lambda(12) = \Lambda_e(1) + \Lambda_p(2) + \Lambda_d(2)$$

Cuando  $k$  se aproxima a cero,  $(\epsilon + i \frac{\Delta\vec{p} \cdot \vec{k}}{m})^{-1}$  y  $\Lambda(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$  se comportan como  $1/k$  en el límite  $\epsilon \rightarrow 0^+$  y  $[1 + \rho\Lambda(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)]^{-1}$  proporciona un factor  $k$  que elimina la divergencia logarítmica. La magnitud del vector de onda de corte  $k_0$  que es la magnitud de  $k$  cuando  $\rho\Lambda(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$  es del orden de la unidad puede estimarse notando que para pequeños valores de  $k$ ,

$$\begin{aligned} V T_{13}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0 | \vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0) &\sim V T_{13}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0 | 0, -\vec{k}_1, \vec{k}_2) \sim \\ &\sim V T_{13}(0|0) \sim v\sigma \end{aligned}$$

donde  $v$  es la velocidad promedio de las partículas y  $\sigma$  es la sección eficaz de colisión. De las ecuaciones

$$\Lambda_e^{(\vec{k})}(\vec{p}_1) = \int V T_{13}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0 | \vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0) \left[ \epsilon + i \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{k}_2}{m} \right]^{-1} \psi(\vec{p}_2) d\vec{p}_2$$

$$\Lambda_d^{(-\vec{k})}(\vec{p}_2) = \int V T_{23}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0 | \vec{k}_2, 0, -\vec{k}_1) \left[ \epsilon + i \frac{\vec{p}_2 \cdot \vec{k}_1}{m} \right]^{-1} \psi(\vec{p}_1) d\vec{p}_1$$

tenemos que

$$\Lambda(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \sim \sigma/k$$

para valores pequeños de  $k$ . Entonces podemos estimar que,

$$k_0 \sim \rho \sigma \sim (\text{recorrido libre medio})^{-1} \quad (4.34)$$

y la elección de la magnitud del corte queda justificada. Aunque la ec. (4.32) era divergente para valores de  $k$  pequeños, la presencia del factor  $[1 + \rho/(k_1 - k_2)]^{-1}$  proporciona un corte dado por la ec. (4.34). Kawasaki y Oppenheim concluyen afirmando que  $\xi(\vec{p}_1)$  contiene un término  $\ln \rho$ , y por lo tanto el coeficiente de autodifusión,  $D$ , tiene la forma

$$D = A \rho^{-1} + B \ln \rho + C + \dots$$

donde  $A, B, C, \dots$  sólo dependen de la temperatura. El término  $A \rho^{-1}$  es el límite de pequeña densidad de Chapman y Enskog ( $D^{(0)}$ ) el término  $B$  está determinado por el coeficiente de  $k_0$  del término logarítmicamente divergente  $t_D(\vec{p}_1)$  en ausencia del corte. Para determinar  $C$  se necesita un análisis más detallado de las contribuciones más divergentes.

## 5. Coeficientes de transporte en un plasma muy ionizado.

### 5.1 Expresión del coeficiente de autodifusión.

Evaluaremos un coeficiente de transporte sencillo, el coeficiente de autodifusión, para un plasma multicomponentes completamente ionizado, para temperaturas donde el comportamiento microscópico está adecuadamente descrito por la leyes de la Mecánica Clásica. Supondremos que las partículas interactúan vía coulombiana y mediante fuerzas de corto alcance (principalmente repulsivas) y que las interacciones magnéticas no son importantes. También consideraremos al plasma aislado de la influencia de campo magnético y eléctrico.

Existen dos métodos de aproximación para la evaluación de los coeficientes de transporte, el método de la función de correlación, que será el utilizado aquí, y el método de la teoría cinética. El último método, desafortunadamente, se hace extremadamente complicado cuando se aplica al plasma debido a la no linealidad de la ecuación fundamental para el plasma, la ecuación de Lennard-Balescu-Guernsey.

Recordemos, brevemente, los parámetros del plasma. La longitud de Landau,  $l$ , se define como la longitud para la cual la energía potencial mutua

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 l}$$

de dos partículas cargadas es igual a la energía cinética característica del movimiento térmico,  $kT$

$$l = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 kT} = \frac{e^2 / k}{4\pi\epsilon_0} = \frac{1.67 \times 10^{-17}}{T} \text{ m}$$

Si  $n$  es el número de partículas cargadas por unidad de volumen, se define

$$\alpha = \frac{l}{m^{-1/3}} = \frac{e^2 / 4\pi \epsilon_0 m^{-1/3}}{kT} = 1.67 \times 10^{-5} \frac{m^{1/3}}{T} \ll 1$$

siendo  $n^{-1/3}$  la distancia promedio entre partículas cargadas.

La sección diferencial para colisiones cerradas entre partículas es del orden de  $\pi l^2$ , tal que el correspondiente recorrido libre medio es del orden de

$$L = \frac{1}{\pi n l^2} = \frac{m^{-1/3}}{\pi n} = 1.1 \times 10^9 \frac{T^2}{n} \text{ m}$$

que excede en un factor  $1/(\pi \alpha^2)$  a la distancia entre partículas.

La longitud de Debye, se define

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT}{ne^2}} = \frac{m^{-1/3}}{\sqrt{4\pi \alpha}} = 0.69 \times 10^2 \sqrt{\frac{T}{n}} \text{ m} \quad (5.1)$$

verificandose la siguiente relación

$$\begin{aligned} l : n^{-1/3} : \lambda_D : L \\ = \alpha : 1 : \frac{1}{2\sqrt{\pi \alpha}} : \frac{1}{\pi \alpha^2} \end{aligned}$$

La frecuencia del plasma se define

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}} = \sqrt{\frac{kT}{m}} / \lambda_D = \sqrt{4\pi n} \text{ radian s}^{-1} \quad (5.2)$$

Para colisiones cerradas entre partículas cargadas, la frecuencia media de colisión se define como

$$\nu = \frac{\sqrt{3kT}}{m} / L = \frac{\sqrt{3} e^2 n}{4\pi \epsilon_0 m^{1/2} (kT)^{3/2}} = 0.67 \times 10^5 \frac{m}{T^{3/2}} \text{ s}^{-1}$$

verificandose

$$\frac{v}{\omega_p} = \frac{\sqrt{\epsilon_0} \lambda_D}{L} = \frac{1}{2} \sqrt{\epsilon_0} \alpha^{3/2}$$

El parámetro de plasma se define como el cociente entre la longitud de Landau,  $l$ , y la longitud de Debye,  $\lambda_D$

$$\lambda = \frac{\frac{e^2 A}{4\pi \epsilon_0}}{\lambda_D} \quad (5.3)$$

verificandose

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{\frac{e^2 A}{4\pi \epsilon_0}}{\lambda_D} = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{n} \left( \frac{n e^2 A}{\epsilon_0} \right)^{3/2} \\ &= \frac{1}{4\pi} \frac{1}{n \lambda_D^3} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Este parámetro de plasma,  $\lambda$ , indica (el número de partículas de plasma en la esfera de Debye).<sup>-1</sup> Para que el apantallamiento de Debye ocurra, y para que la descripción del plasma sea estadísticamente significativa, el número de partículas en la esfera de Debye debe ser grande, tal que,  $\lambda \ll 1$ ; La hipótesis  $\lambda \ll 1$  se denomina "la aproximación de plasma". El parámetro de plasma es también una medida de la razón entre la energía potencial media entre partículas y la energía cinética media del plasma. Un gas ideal corresponde a energía potencial cero entre partículas. En muchas situaciones el parámetro de plasma es pequeño y el plasma se trata como un gas ideal de partículas cargadas, esto es, un gas que puede tener una densidad de carga y un campo eléctrico pero en el que dos partículas discretas no interactúan.

Para asegurarse que  $n \lambda_D^3$  es grande, la densidad debe ser pequeña, ya que

$$\lambda = \frac{1}{4\pi n} \frac{1}{\pi \lambda_D^3} = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{e^6}{\epsilon_0^3 k^3 T^3} \right)^{1/2} n^{-1/2} \propto \frac{n^{1/2}}{T^{3/2}}$$

como la frecuencia de colisión disminuye con la densidad  $n$ , y también disminuye con el aumento de temperatura  $T$ , la condición  $\lambda \rightarrow 0$  corresponde a una disminución de la frecuencia de colisión.  $\lambda$  puede ser interpretado como una medida del grado en que el plasma o los efectos colectivos dominan sobre el comportamiento de partícula individual.

Un contraste importante entre la mecánica estadística del plasma y la de un gas neutro, es que en el plasma el parámetro de desarrollo  $\lambda$  es pequeño cuando muchas partículas interactúan en el mismo instante, y a que  $\lambda_D^3$  es esencialmente el volumen de la región de interacción, para un gas neutro, el radio atómico  $R$  es una medida de la región de interacción, y  $nR^3 (\ll 1)$  es el parámetro de desarrollo. El plasma se comporta como casi un gas ideal a pesar de la presencia de muchas partículas interactuando, la razón es que la fuerza de interacción entre las partículas individuales es débil, ya que si la razón de la energía cinética media a la potencial media entre partículas es mucho mayor que 1, esto es, si

$$\frac{\langle E_c \rangle}{\langle E_p \rangle} \gg 1$$

el número de partículas por esfera de Debye  $n \lambda_D^3$  debe ser también mucho mayor que 1.

El hamiltoniano de nuestro sistema será

$$H = \sum_{\mu} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \frac{p_i^2}{2m_{\mu}} + \sum_{\mu} \sum_{\eta} \sum_{j < n=1}^N \sum_{i=1}^{N_{\mu}} u_{j\eta} \quad (5.5)$$



donde  $U_{\mu\nu}^{\mu\eta}$  es el potencial de interacción y que suponemos compuesto de dos términos, uno de corto alcance y otro coulombiano o de largo alcance. La ecuación de Liouville para este hamiltoniano será

$$i\partial_t \rho_N = L \rho_N \quad (5.6)$$

donde el operador  $L$  puede descomponerse en la forma

$$L = L^0 + L^1$$

siendo

$$L^0 = -i \sum_{\mu} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \frac{1}{m_{\mu}} \vec{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}$$

y

$$L^1 = i \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{i,j=1}^N \frac{\partial U_{\mu\nu}^{\mu\eta}(\vec{r}_{ij})}{\partial \vec{r}_i} \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \right)$$

$r_{ij}$  es el módulo de la diferencia  $\vec{r}_i - \vec{r}_j$  y  $U_{\mu\nu}^{\mu\eta}(\vec{r}_{ij})$  es el potencial de interacción que describimos como

$$U_{\mu\nu}^{\mu\eta}(\vec{r}_{ij}) = V^{\mu\eta}(\vec{r}_{ij}) + \frac{z_i^{\mu} z_j^{\nu}}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}}$$

La solución formal de la ecuación de Liouville ( 5.6 ) puede expresarse como

$$\rho_N(t) = \rho_N(0) + \frac{1}{i} \int_0^t dt' \exp(-i\partial L) L \rho_N(0)$$

siendo  $\rho_N(0)$  la función de distribución de equilibrio que suponemos igual a

$$\rho_N(0) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H - \beta \sum_{\mu} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \mu(\vec{r}_i))$$

Se deberá cumplir, por tanto, que

$$L_{TN}^0(\omega) = (L_0 + L') \frac{D}{TN}(\omega) \quad (5.7)$$

calculando las dos expresiones de la parte derecha de la ec. ( 5.7 ) tendremos

$$L_{TN}^0(\omega) = -i \sum_{\mu} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \frac{1}{m_{\mu}} \left[ \bar{P}_i \frac{\partial}{\partial \bar{r}_i} \left\{ \sum_{\mu} \sum_{\eta} \sum_{j < n=1}^N \sum_{i < n=1}^{N_{\mu}} u_{ij}^{(\mu)} \right\} + \bar{P}_i \frac{\partial}{\partial \bar{r}_i} \sum_{\mu} \frac{\partial u(\bar{r}_i)}{\partial \bar{r}_i} \right]$$

$$\begin{aligned} \bar{P}_i \frac{\partial}{\partial \bar{r}_i} \sum_{\mu} \sum_{\eta} \sum_{j < n=1}^N \sum_{i < n=1}^{N_{\mu}} u_{ij}^{(\mu)} &= \sum_{\mu} \sum_{\eta} \bar{P}_i \frac{\partial}{\partial \bar{r}_i} \sum_{j < n=1}^N \sum_{i < n=1}^{N_{\mu}} u_{ij}^{(\mu)} = \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\eta} \sum_{j < n=1}^N \sum_{i < n=1}^{N_{\mu}} (\bar{P}_j - \bar{P}_n) \frac{\partial u_{ij}^{(\mu)}(\bar{r}_j)}{\partial \bar{r}_j} \end{aligned}$$

8

$$L_{TN}^1(\omega) = -i \rho \sum_{\mu} \sum_{\eta} \frac{1}{m_{\mu}} (\bar{P}_j - \bar{P}_n) \frac{\partial u_{ij}^{(\mu)}(\bar{r}_j)}{\partial \bar{r}_j} \frac{D}{TN}(\omega)$$

por tanto

$$L_{TN}^0(\omega) = i \rho \sum_{\mu} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \frac{1}{m_{\mu}} \bar{P}_i \frac{\partial u(\bar{r}_i)}{\partial \bar{r}_i} \frac{D}{TN}(\omega)$$

donde se ha hecho uso de la identidad

$$\sum_i \bar{P}_i \frac{\partial}{\partial \bar{r}_i} \left( \sum_{j < n=1}^N \sum_{i < n=1}^{N_{\mu}} u_{ij} \right) = \sum_{j < n=1}^N \sum_{i < n=1}^{N_{\mu}} (\bar{P}_j - \bar{P}_n) \frac{\partial}{\partial \bar{r}_j} u_{ij}$$

que se demuestra de la forma siguiente

$$\sum_i \bar{P}_i \frac{\partial}{\partial \bar{r}_i} \left( \sum_{j < n=1}^N \sum_{i < n=1}^{N_{\mu}} u_{ij} \right) = \sum_i \bar{P}_i \left[ \sum_{j < i} \frac{\partial}{\partial \bar{r}_i} u_{ji} + \sum_{m, n > i} \frac{\partial}{\partial \bar{r}_i} u_{in} \right]$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_i \left[ \sum_{j, j < i} \bar{P}_i \frac{\partial}{\partial r_i} u_{ji} + \sum_{n, n > i} \bar{P}_i \frac{\partial}{\partial r_i} u_{in} \right] \\
 &\qquad\qquad\qquad (j \rightarrow n) \qquad\qquad\qquad (i \rightarrow j) \\
 &= \sum_m \sum_{j < m} \bar{P}_m \frac{\partial}{\partial r_m} u_{jm} + \sum_j \sum_{n > j} \bar{P}_j \frac{\partial}{\partial r_j} u_{jn} = \\
 &= - \sum_{j < m} \sum_j \bar{P}_m \frac{\partial}{\partial r_j} u_{jm} + \sum_{j < m} \sum_m \bar{P}_j \frac{\partial}{\partial r_j} u_{jm} = \\
 &= - \sum_j \sum_{m > j} \bar{P}_m \frac{\partial}{\partial r_j} u_{jm} + \sum_{j < m} \sum_m \bar{P}_j \frac{\partial}{\partial r_j} u_{jm} \equiv \sum_{j < m=1}^N \sum (\bar{P}_j - \bar{P}_m) \frac{\partial}{\partial r_j} u_{jm}
 \end{aligned}$$

Tenemos pues,

$$L_{\frac{1}{N}}^{\phi}(0) = i\beta \sum_{\mu} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \frac{1}{m_{\mu}} P_i \frac{d}{dr_i} \frac{\partial u(\vec{r}_i)}{\partial r_i} \frac{1}{N} \phi_{\mu}(0)$$

donde hemos utilizado el convenio de sumar respecto de los índices repetidos, representando estos las distintas componentes vectoriales. Además, al estar interesados en una teoría lineal en la que los gradientes, en este caso  $\mu(\vec{r})$ , sean pequeños, podemos en dicha aproximación sustituir en el segundo miembro de la expresión anterior de  $\phi_{\mu}(0)$  por la función de distribución de equilibrio completo, con lo que nos queda entonces

$$L_{\frac{1}{N}}^{\phi}(0) \sim i\beta \sum_{\mu} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \frac{1}{m_{\mu}} P_i \frac{d}{dr_i} \frac{\partial u(\vec{r}_i)}{\partial r_i} \frac{1}{N} \phi_{\mu}^{eq}$$

siendo

$$\phi_{\mu}^{eq} = \frac{1}{Z_{\mu}} \exp(-\beta H)$$

La solución formal de la ecuación de Liouville será

$$\rho_N^\mu(t) = \rho_N^\mu(0) + \frac{1}{i} \int_0^t dt' \exp(-i\mathcal{L}t') \mathcal{L} \rho_N^\mu(0)$$

resulta entonces, en este primer orden en los gradientes

$$\begin{aligned} \rho_N^\mu(t) &= \rho_N^\mu(0) + \rho \int_0^t dt' \exp(-i\mathcal{L}t') \sum_{\mu} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \frac{F_i^d}{m_{\mu}} \frac{\partial \rho(\vec{r}_i)}{\partial \vec{r}_i^d} \rho_N^{\mu, \psi} = \\ &= \rho_N^\mu(0) + \rho \sum_{\mu} \frac{1}{m_{\mu}} \int_0^t dt' \exp(-i\mathcal{L}t') \sum_{i=1}^{N_{\mu}} F_i^d \frac{\partial \rho(\vec{r}_i)}{\partial \vec{r}_i^d} \rho_N^{\mu, \psi} \end{aligned}$$

Calculemos ahora la densidad local de masa  $\rho(\vec{r}) = \overline{m_{\mu}(\vec{r})}$  en el estado definido por  $\rho_N^\mu(0)$ . Efectuando cálculos sencillos y particularizando para el punto  $\vec{r}_1$ , se tiene

$$\rho^0(\vec{r}_1) = \sum_{\mu} N_{\mu} \int d\vec{p}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N m_{\mu} \frac{\rho_N^\mu(0)}{V}$$

con lo que el gradiente de la densidad de masa puede escribirse

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} &= \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \left[ \sum_{\mu} N_{\mu} \int d\vec{p}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N m_{\mu} \frac{1}{V} e^{-\beta H - \beta \sum_{\mu} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} R(\vec{r}_i)} \right] = \\ &= -\beta \frac{\partial \mu(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} \rho^0(\vec{r}_1) + \sum_{\mu} N_{\mu} \int d\vec{p}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N m_{\mu} \left[ -\beta \sum_{\mu} \sum_{\eta} \sum_{j>1}^{N_{\mu}} \frac{\partial U_{\mu j}}{\partial \vec{r}_1} \right] \end{aligned}$$

En esta expresión el segundo sumando del segundo miembro, es el término proporcional a la fuerza que el resto del sistema ejerce sobre la partícula 1. Si al igual que hicimos anteriormente, sustituimos  $\rho_N^\mu(0)$  por la función de distribución de equilibrio, dicho término es nulo y podremos escribir

$$\frac{\partial \rho^0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} \sim -\beta \frac{\partial \mu(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} \rho^0(\vec{r}_1) \sim -\beta \frac{\partial \mu(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} \sum_{\mu} m_{\mu} \frac{N_{\mu}}{V}$$

Fenomenológicamente, el coeficiente de autodifusión,  $D$ , para un fluido isotrópico en ausencia de gradientes de velocidades (el aceptar que no existen gradientes de velocidad es coherente con la forma postulada para  $\frac{\rho}{\rho_N}(0)$ , se define mediante la ecuación

$$D = - \frac{\langle \vec{j}(\vec{r}) \rangle_{t \rightarrow \infty}}{\vec{\sigma}_\rho(\vec{r})}$$

en esta ecuación  $\vec{j}(\vec{r})$  representa el flujo local de momento y viene dado por

$$\vec{j}(\vec{r}) = \sum_{\mu} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

Calculemos el valor medio en nuestra aproximación lineal, teniendo en cuenta para ello que, evidentemente, el valor medio de  $\vec{j}(\vec{r})$  evaluado con la función de distribución de equilibrio es nulo, es decir,

$$\langle \vec{j}(\vec{r}) \rangle_0 \equiv 0$$

con todo, teniendo en cuenta

$$\langle \vec{j}(\vec{r}) \rangle_t = \frac{\rho}{\rho_N}(0) + t \sum_{\mu} \frac{1}{\sigma_{\rho \mu}} \frac{d}{dt} e^{-i\vec{r} \cdot \vec{L}} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \vec{p}_i \frac{d}{dt} \left( \frac{\rho(\vec{r}_i)}{\rho_N} \right) \frac{e^{i\vec{r} \cdot \vec{L}}}{N}$$

nos queda

$$\begin{aligned} \langle \vec{j}(\vec{r}) \rangle_{t \rightarrow \infty} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \left( \sum_{\mu} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right) \rho \sum_{\mu} \frac{1}{\sigma_{\rho \mu}} \times \\ &\times \int_0^t dt e^{-i\vec{r} \cdot \vec{L}} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \vec{p}_i \frac{d}{dt} \left( \frac{\rho(\vec{r}_i)}{\rho_N} \right) \frac{e^{i\vec{r} \cdot \vec{L}}}{N} \end{aligned}$$

Efectuaremos ahora las dos hipótesis siguientes

1) La integral respecto del tiempo que aparece en la última expresión alcanza un valor constante independiente del tiempo. Esto nos permite admitir que el integrando se anula para tiempos superiores al tiempo de relajación del sistema, lo que permite extender el límite de la integral temporal hasta el infinito.

2) El integrando de la última ecuación es distinto de cero únicamente para valores de  $|\vec{r} - \vec{r}'|$  del orden del recorrido libre medio, el cual a su vez, es mucho menor que la longitud hidrodinámica del sistema. Esto nos permite escribir

$$\langle \vec{r}(t) \rangle_{t \rightarrow \infty} = \frac{1}{3} \Lambda \sum_{\mu} \frac{1}{m_{\mu}} \vec{v}_{\mu}(\vec{r}) \frac{N_{\mu}}{V} \int_0^{\infty} db \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \vec{p}_1 e^{-i\vec{b} \cdot \vec{L}} \frac{1}{P_1} \frac{1}{N} \frac{1}{V}$$

Si tenemos en cuenta que

$$\frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i^2} \cong -\rho \frac{\partial^2 Q(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i^2} = \frac{\sum_{\mu} m_{\mu}}{\mu} \frac{N_{\mu}}{V}$$

se obtiene para D, coeficiente de autodifusión, la expresión

$$D = \frac{\frac{1}{3} \Lambda \sum_{\mu} \frac{1}{m_{\mu}} \vec{v}_{\mu}(\vec{r}) \frac{N_{\mu}}{V} \int_0^{\infty} db \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \vec{p}_1 e^{-i\vec{b} \cdot \vec{L}} \frac{1}{P_1} \frac{1}{N} \frac{1}{V}}{-\rho \frac{\partial^2 Q(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i^2} \frac{\sum_{\mu} m_{\mu}}{\mu} \frac{N_{\mu}}{V}}$$

$$= \frac{1}{3} \sum_{\mu} \frac{1}{m_{\mu}^2} \int_0^{\infty} db \langle \vec{p}_1 e^{-i\vec{b} \cdot \vec{L}} \vec{p}_1 \rangle_0$$

5.2 Desarrollo del propagador en corto-largo alcance.

Hemos visto que el coeficiente de autodifusión,  $D$ , de la especie  $j$  en un sistema multicomponentes, está dado por

$$D_j = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3t} \langle |\bar{x}_1 - \bar{x}_N|^2 \rangle e^{-itL} \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j}$$

donde

$$L = L_0 + L^I$$

$L_0$  describe el movimiento libre de las partículas

$$L_0 = -i \sum_{\mu} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \frac{1}{m_{\mu}} \bar{p}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}$$

y  $L^I$  contiene el efecto de las interacciones

$$L^I = i \sum_{\mu} \sum_{\eta} \sum_{i < j}^{N} L_{ij}^{\mu\eta}$$

el operador de interacción  $L_{ij}^{\mu\eta}$  entre las partículas  $i$  de la especie  $\mu$  y la partícula  $j$  de la especie  $\eta$  está definido por

$$L_{ij}^{\mu\eta} = \frac{\partial U^{\mu\eta}(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right)$$

siendo

$$U^{\mu\eta}(\mathbf{r}_{ij}) = V^{\mu\eta}(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{Z_{\mu} Z_{\eta}}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

donde  $V^{\mu\eta}$  es un potencial de corto alcance que se hace predominante para distancias pequeñas, y el segundo término describe las interacciones coulombianas entre dos partículas de especies  $\mu$  y  $\eta$  que llevan  $Z_{\mu}$  y  $Z_{\eta}$  unidades de carga  $e$ .

De la misma forma que vimos en la sección 2, el coeficiente de autodifusión de la especie  $j$  puede expresarse también como

$$D_J = N_J^{-1} m_J^{-2} \int_0^\infty dt \int d\vec{x}_1 p_1^x \langle (z) | U(t) \bar{\phi}(0) \rangle, \quad U(t) = e^{-it\mathcal{H}}$$

siendo

$$\langle (z) | U(t) \bar{\phi}(0) \rangle = T \lim N_J \int d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N e^{-itL} p_1^x \bar{\phi}_N^{0, \psi} \quad (5.8)$$

El propagador,  $U(t)$ , puede expresarse en la forma

$$U(t) = U^+(t) + \sum_{m=1}^{\infty} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{m-1}} dt_m U^+(t-t_1) (-i\mathcal{H}) U^+(t_1-t_2) \dots U^+(t_{m-1}-t_m) (-i\mathcal{H}) U^+(t_m) \quad (5.9)$$

siendo

$$U^+(t) = e^{-it\mathcal{H}^+} \quad (5.10)$$

el simbolo  $(+)$  representa el corto alcance, y la prima sobre los operadores representa al largo alcance.

Realizando la transformada de Laplace, tenemos

$$R(z) = R^+(z) + \sum_{m=1}^{\infty} R^+(z) [(-\mathcal{H}^+) R^+(z)]^m = \\ = R^+(z) + R^+(z) (-\mathcal{H}^+) R^+(z) + R^+(z) (-\mathcal{H}^+) R^+(z) (-\mathcal{H}^+) R^+(z) + \dots$$

Las distintas contribuciones al coeficiente de autodifusión tienen la forma

$$D_J^{(0)} = N_J^{-1} m_J^{-2} \int_0^\infty dt \int d\vec{x}_1 p_1^x \langle (z) | U^+(t) \bar{\phi}^0(0) \rangle \\ D_J^{(1)} = N_J^{-1} m_J^{-2} \int_0^\infty dt \int d\vec{x}_1 p_1^x \langle (z) | U^+(t-t_1) (-i\mathcal{H}^+) U^+(t_1) \bar{\phi}^0(0) \rangle$$

...

o en transformada de Laplace

$$D_J^{(0)} = \lim_{\tau \rightarrow 0^+} N_J^{-1} m_J^{-2} \int d\vec{x}_1 p_1^x \langle (z) | R^+(z) \bar{\phi}^0(\omega) \rangle$$

...



Introducimos la siguiente representación diagramática, donde aparecen diagramas con operadores de corto alcance y con operadores de largo alcance, estos últimos representados por el símbolo  $\bigcirc$ .

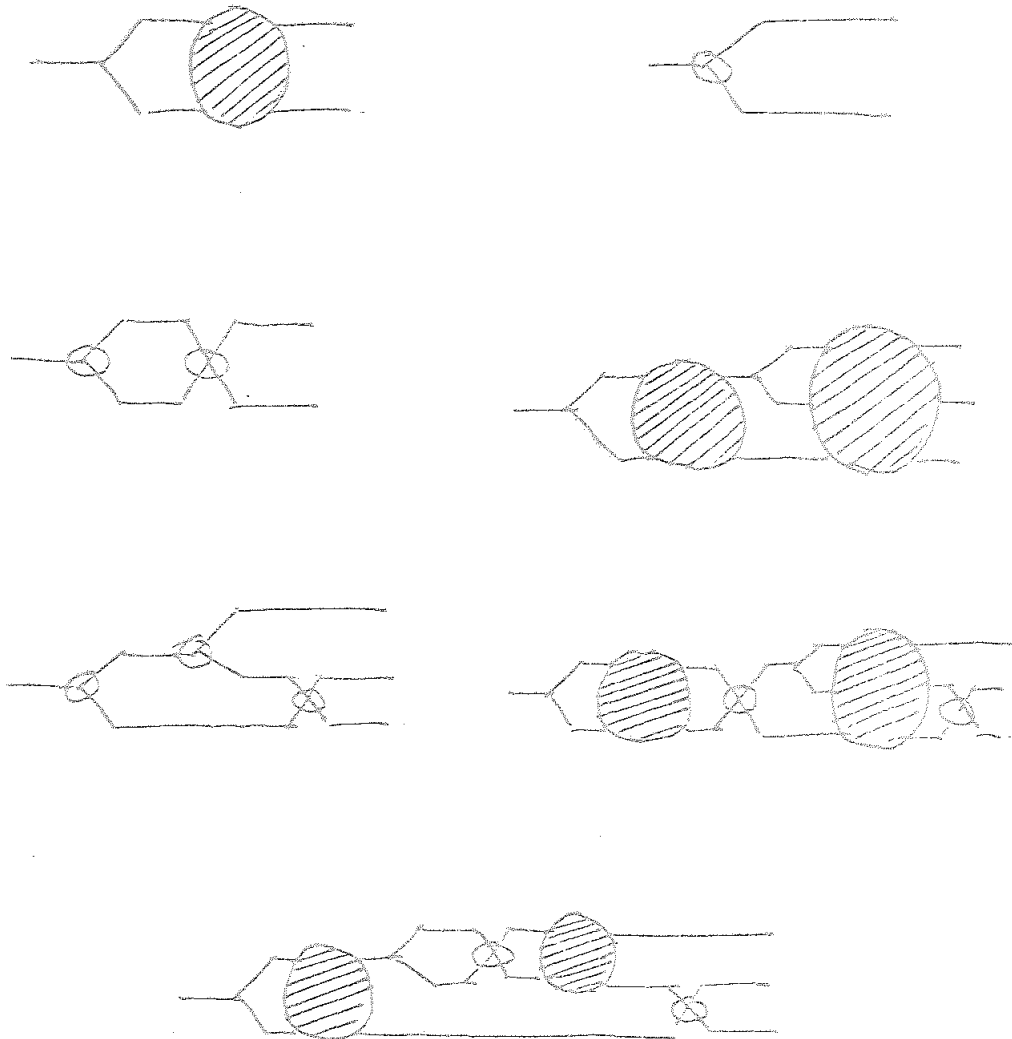


FIG.: 5.1

\*\*\*

En cada término del desarrollo (5.9) están todos los órdenes en la densidad. El propagador de corto alcance, puede desarrollarse en la densidad en la forma ya conocida

$$U^+(t) = U_0(t) + \sum_{P=1}^{\infty} \int_0^t dz_1 \int_0^{z_1} dz_2 \dots \int_0^{z_{p-1}} dz_p U_0(t-z_1) (-iK^+) =$$

$$\times U_0(z_1 - z_2) (-iK^+) \dots U_0(z_{p-1} - z_p) (-iK^+) U_0(z_p)$$

siendo

$$U_0(t) = e^{-itH_0}$$

los distintos órdenes en la densidad de este operador se expresan

$$^{(0)}U^+(t) = \langle 1 | U_0(z) | 1 \rangle \langle 1 | \bar{\psi}(0) \rangle = e^{-izL^0} \times \frac{e^{\eta}}{P_1} \bar{\psi}(P_1)$$

$$^{(1)}U^+(t) = \langle 1 | U_0(t-z_1) (-iK^+) U_0(z_1) \bar{\psi}(0) \rangle =$$

$$= e^{-i(z-z_1)L_1^0} (-iL_1^1) e^{-izL_1^0} \times \frac{e^{\eta}}{P_1} \bar{\psi}(x_1, x_2)$$

$$^{(2)}U^+(t) = \langle 1 | U_0(t-z_1) (-iK^+) U_0(z_1 - z_2) (-iK^+) U_0(z_2) \bar{\psi}(0) \rangle =$$

$$= e^{-i(z-z_1)L_1^0} (-iL_1^1) e^{-i(z_1-z_2)L_2^0} (-iL_2^1) e^{-iz_2L_2^0} \times \frac{e^{\eta}}{P_1 P_3} \bar{\psi}(x_1, x_2, x_3)$$

...

donde

$$L_{12 \dots s} = \sum_{i=1}^s L_i^0 + \sum_{i < j} L_{ij}^1$$

Viendo la forma que tiene el desarrollo de  $\langle U(t) \rangle$ , ec. (5.9), vemos que los diagramas que le corresponden serían la unión de los diagramas correspondientes a  $\langle U^+(t) \rangle$  mediante operadores de largo alcance ( $\mathcal{L}^1$ ), así, en el segundo orden en la densidad, ejemplos de estos diagramas serían



FIG.: 5.2



En el desarrollo en el operador propagador de corto alcance y en el operador liouviliano de largo alcance, al introducirlo en la expresión del coeficiente de autodifusión, ec. (5.8), y examinar el resultado término a término aparecen divergencias de corto alcance. Para que estas series sean convergentes, el operador liouviliano de largo alcance debe ser pequeño y, esto no se cumple para distancias pequeñas. Estas divergencias de corto alcance podrían eliminarse al considerar la serie completa. Además aparecen divergencias de largo alcance ligadas al largo alcance del potencial coulombiano ( $k \rightarrow 0$ ).

En el desarrollo  $\langle U^+ - \mathcal{L}^1 \rangle$  deben seleccionarse un conjunto de diagramas tales que, después de su suma, se obtenga un resultado convergente.

Vamos a ver, a continuación, que existe un parámetro (parámetro de plasma) que nos dirá que términos deben sumarse juntos para obtener un resultado convergente; el papel de este parámetro aparece de forma evidente al utilizar una notación adimensional.

De acuerdo a lo anterior debemos reformular el problema de la autodifusión en función de un propagador adimensional. Para un gran margen de temperatura y presión, el parámetro de plasma,  $\lambda$ , visto anteriormente, es mucho menor que uno y se utiliza como un parámetro débil. En la teoría de equilibrio es importante el resultado de que la divergencia coulombiana se elimina sumando diagramas del mismo orden en  $\lambda$ . Mediante este procedimiento resulta una expresión en función de  $\lambda$  con coeficientes finitos. Haremos la hipótesis de que estos resultados son aplicables a los cálculos del coeficiente de transporte, en particular, al coeficiente de autodifusión.

En la reformulación adimensional de la ec. (5.8), por brevedad, consideraremos un sistema ideal de gas electrónico clásico inmerso en un medio continuo positivo que lo neutraliza, con núcleos duros de repulsión para la longitud de Landau  $e^2 / 4\pi \epsilon$  o en coordenadas reducidas, para  $\lambda$ .

El análisis en el resto de esta sección está en función de las variables reducidas

$$\begin{aligned} \bar{r} &= \frac{r}{\lambda_D} & \bar{p} &= \frac{p}{m \lambda_D \omega_p} \\ \bar{t} &= t \omega_p & \frac{d\bar{x}}{d\bar{t}} &= \frac{dx}{\lambda_D \omega_p} \end{aligned} \quad \psi(r) = \rho(r)$$

para la función de distribución

$$\rho_{N+1}^{eq} = \rho(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) \prod_{j=1}^N \phi^{\mu}(\bar{p}_j)$$

donde

$$\phi(\vec{p}_i) = \left(\frac{A}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\vec{p}_i^2 A / 2m}$$

introduciendo las variables reducidas queda

$$\phi(\vec{p}_i) = \pi^{-3/2} e^{-\vec{p}_i^2}$$

mientras que la expresión

$$\rho(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \frac{e^{-\mu(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)}}{\int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\mu(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)}}$$

presenta la misma forma en su expresión adimensional, por tanto

$$\rho_N^0 = (2\pi m \omega_p)^3 f_N^0$$

Las funciones de distribución reducidas, por tanto, en forma adimensional presenta la forma

$$f_s^0 = \omega^{3s} V^s f_s$$

Veamos la expresión del operador de Liouville en forma adimensional. Recordemos que la energía potencial está dada por

$$\mu(r) = \mu V(r) + \frac{pe^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

el operador de propagación libre,  $L_0$ , en forma adimensional

$$L_0 = -i\omega_p \sum_i \bar{P}_i \frac{\partial}{\partial r_i}$$

para el operador de Liouville de interacción, tenemos la descomposición

$$L_{ij}^* = L_{ij}^+ + L_{ij}^-$$

donde

$$L_{ij}^+ = \frac{\partial V(r)}{\partial r_i} \left( \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_j} \right)$$

y

$$L_{ij}^- = \frac{\partial}{\partial r_i} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \left( \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_j} \right)$$

en forma adimensional

$$L_{ij}^+ = \frac{1}{\omega_{pi}^2 m_p} \frac{\partial}{\partial r_i} (\lambda V(r)) \left( \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_j} \right)$$

y

$$L_{ij}^- = \frac{1}{\omega_{pi}^2 m_p} \frac{\partial}{\partial r_i} \left( \frac{\lambda e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda_D r} \right) \left( \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_j} \right)$$

por tanto,

$$L_{ij}^0 = \frac{1}{\omega_{pi}^2 m_p} \frac{\partial}{\partial r_i} \left( \lambda V(r) + \frac{\lambda e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda_D r} \right) \left( \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_j} \right)$$

recordando que el parámetro de plasma tenía la expresión

$$\lambda = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\lambda_D^2}{\lambda_D}$$

y que

$$\frac{1}{\omega_P \lambda_D^2 m \rho} = \omega_P$$

podemos escribir

$$L_{ij}^* = \omega_P \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \left( \rho V(r) + \frac{1}{r} \right) \left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right)$$

Así, el operador de Liouville en forma adimensional

$$L = \omega_P \left[ -i \sum_i^N \vec{p}_i \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} + i \sum_{\langle ij \rangle} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \left( \rho V(r) + \frac{1}{r} \right) \left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) \right]$$

En lo que sigue utilizaremos los operadores de Liouville adimensionales abandonando la representación hasta ahora utilizada, por tanto,

$$L_0 = -i \sum_i^N \vec{p}_i \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}$$

$$L_{ij}^* = i \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \left( \rho V(r) + \frac{1}{r} \right) \left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right)$$

donde la parte coulombiana del potencial está dada por

$$\frac{1}{r}$$

El coeficiente de autodifusión en forma adimensional tiene la forma

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{2}}{m \omega_P \lambda_D} \left| d \vec{p}_i^x p_i^x g(\vec{r}_i) p_i^x \left( \vec{p}_i \right) \right|$$

$$g(\vec{r}_i) = \sum_{\{k\}} F^k(\vec{k}_1 \dots \vec{k}_N) \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \left| \alpha(0 | \vec{k}_1 \dots \vec{k}_N) \right| \prod_{j=2}^N \delta(\vec{p}_j)$$

o en la representación matricial

$$D_{\mu} = \frac{1}{N\Delta^2} \int_0^{\infty} dt \int d\vec{x}_1 p_1^x \langle (1) | U(t) \bar{\phi}(0) \rangle \quad (5.11b)$$

siendo

$$\langle (1) | U(t) \bar{\phi}(0) \rangle = \frac{1}{T} \left( \frac{1}{2} \frac{m}{\Delta} \right)^{\frac{3}{2}(N-1)} \int d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N e^{-itL} p_1^x \frac{1}{N}$$



5.3 Divergencias.

Analicemos la dependencia en  $\lambda$  y  $z$  de algunos de los diagramas introducidos anteriormente en el desarrollo en corto y largo alcance. Veamos primero los diagramas que contienen dos partículas, y de ellos el correspondiente al término de Boltzmann, cuya representación diagramática es

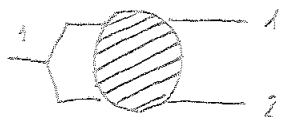


FIG. : 5.3

en el espacio de Fourier tendríamos

$$\frac{N \lambda_0^3}{V} \int d\vec{p}_2 \frac{V}{\lambda_0^3} (-L_{12}^+) R_{12}^+(z) (0|0) f_2^{ef}$$

en nuestra reformulación adimensional escribiremos <sup>(14)</sup>

$$\begin{aligned} \lim_{\lambda \rightarrow 0^+} &= \lim_{\lambda \rightarrow 0^+} \frac{V}{\lambda_0^3} [(-L_{ij}^+) R_{ij}^+(z)] (0|0) J(\vec{p}_i) \\ &= - \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\infty b db \int |\vec{p}_i - \vec{p}_j| \{ J(\vec{p}_i') - J(\vec{p}_i) \} \end{aligned}$$

donde  $J(\vec{p}_i)$  es una función arbitraria del momento reducido de la partícula  $i$ ;  $J(\vec{p}_i')$  es el valor de aquella función después de la colisión con la partícula  $j$ ,  $b$  es el parámetro de impacto,  $|\vec{p}_i - \vec{p}_j|$  es la cantidad de movimiento relativa reducida. En general,  $[J(\vec{p}_i') - J(\vec{p}_i)]$  será del mismo orden que  $J(\vec{p}_i)$  una vez que la colisión ha tenido lugar. Como  $(-L_{ij}^+) R_{ij}^+(z)$  es de corto alcance, el integrando es efectivamente cero para valores del parámetro de impacto mayores que el rango del potencial, que en coordenadas reducidas es  $\lambda$ , por tanto, como

$$\frac{U}{\lambda^3} (-L_{ij}^{\pm}) R_{ij}^{\pm}(\vec{p}) (0|0) \sim \lambda^2$$

y

$$\frac{N\lambda_0^3}{V} \sim \frac{1}{\lambda}$$

tenemos que el diagrama anterior es de orden  $\lambda$ , y será convergente en el límite  $\lambda \rightarrow 0^+$ , que hay que tomar para calcular  $D$ .

Los términos  $\mathcal{L}^1$  en el desarrollo de corto y largo alcance serán responsables de una divergencia artificial de corto alcance, como señalamos, esta divergencia podría desaparecer al considerar todos los términos del desarrollo. Podemos utilizar este hecho para imponer un corte superior a la inversa de la distancia de núcleo duro en las integraciones del vector de onda en cada uno de los términos. Incorporando este corte y eliminando las integrales de cantidad de movimiento que no afectan al procedimiento, un diagrama tal como



FIG.: 5.4

será

$$\frac{N\lambda_0^3}{(2\pi)^3 V} \int_0^{\lambda^{-1}} dk (-L_{12}) (0|\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \left( \frac{\vec{p}_1 - \vec{k}_2}{\omega} - z \right)^{-1} (-L_{21}) (\vec{k}_1 - \vec{k}_2, 0)$$

$$\approx \pi \lambda (2\pi)^{-3} \left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) R(\vec{p}_{12}) \left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right)$$

donde

$$R(\vec{p}_{12}) = \int_0^{\lambda^{-1}} dk \frac{\vec{k} \vec{k}}{k^4} (z + i\vec{p}_{12} \cdot \vec{k})^{-1}$$

Para evaluar este tensor, tomamos el eje Z paralelo a  $\vec{p}_{12}$ , realizando las integraciones angulares, sólo dos elementos no son cero,

$$R_{ii} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \frac{2\pi}{P_{12}} \int_0^{\lambda^{-1}} \frac{dk_z}{k} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{P_{12} k}{z}$$

introduciendo el cambio

$$x = \frac{P_{12} k}{z}$$

tendremos

$$R_{ii} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \frac{2\pi}{P_{12}} \int_0^{P_{12}/z\lambda} \frac{dx}{x} \operatorname{arc} \operatorname{tg} x$$

Aparece una singularidad cuando  $x \rightarrow \infty$  ( $\operatorname{arc} \operatorname{tg} x \rightarrow \frac{1}{2}\pi$ ) y tenemos una parte divergente de  $R_{ii}$

$$(R_{ii})_{div} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \frac{x^2}{P_{12}} \ln \frac{P_{12}}{z\lambda}$$

por tanto, el diagrama estudiado contiene contribuciones de orden  $\lambda^2 \ln \lambda z$  y  $\lambda$ , siendo por tanto divergente.

Los restantes diagramas son mas difíciles de analizar, al ser difíciles las integrales angulares que aparecen y mas fácil realizar razonamientos de tipo físico con el objeto de averiguar sus contribuciones. Así, para el diagrama



FIG.: 5.6

tendríamos

$$\frac{\lambda^3 \int d^3 N}{V} \int d\vec{k} d\vec{k}' \frac{\vec{k}}{k^2} \left( \frac{\partial}{\partial p_1} - \frac{\partial}{\partial p_2} \right) \left( z + i\vec{p}_{12} \cdot \vec{k} \right)^{-1} \frac{\vec{k} - \vec{k}'}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} \times$$

$$\times \left( \frac{\partial}{\partial p_1} - \frac{\partial}{\partial p_2} \right) \left( z + i\vec{p}_{12} \cdot \vec{k}' \right) \frac{\vec{k}'}{|\vec{k}'|^2} \left( \frac{\partial}{\partial p_1} - \frac{\partial}{\partial p_2} \right)$$

la divergencia que se presenta cuando  $k$  es pequeño, debida al interacción coulombiana no se afecta por la orientación de  $\vec{k}$  y  $\vec{k}'$  con respecto a  $\vec{p}_{12}$ . Esta divergencia será máxima cuando  $\vec{k}$  sea paralelo a  $\vec{k}'$ . Podemos estimar la forma de divergencia despreciando la dependencia angular y considerando sólo integrales sobre  $k$  y  $k'$ , reemplazamos

$$\vec{k} \rightarrow |\vec{k}| = k$$

$$\vec{k} - \vec{k}' \rightarrow k - k'$$

$$\vec{k}' \rightarrow k'$$

con esto, el diagrama en estudio será

$$\lambda^2 \int_0^{\lambda^{-1}} dk \int_0^{\lambda^{-1}} dk' (k - k')^{-1} \alpha \lambda \int_0^1 dx \int_0^1 dx' (x - x')^{-1} \alpha \lambda \int_0^1 dx \ln \left( \frac{1-x}{x} \right)$$

con el cambio  $x = \lambda k$ . Vemos, pues, que es convergente en  $z$  y de orden  $\lambda$ .

Usando la misma técnica, este resultado se extiende a todos los diagramas en el desarrollo con operadores Liouvilianos de largo alcance, siendo  $n \geq 3$ .

Por cada operador  $k'$  adicional introducido, tenemos un operador de propagación libre  $g(k')$  adicional y una integración sobre  $\vec{k}$  de tres dimensiones. Esta combinación aumenta el orden, para todo vector de onda, del numerador de la integral en una potencia de  $k$  (cambio  $x = \lambda k$ ), la integral simplificada convierte esta potencia de  $k$  en una potencia de  $\lambda^{-1}$  que anula

exactamente la potencia de  $\lambda$  introducida por el  $\mathcal{L}'$  adicional. Como el diagrama con dos  $\mathcal{L}'$  era divergente ( $\ln z$ ) la potencia extra de  $k$  en el numerador elimina la posibilidad de divergencia  $z$  en los diagramas con  $n$  operadores  $\mathcal{L}'$ , siendo  $n \geq 3$ .

Vemos ahora los diagramas en los que algunos de los operadores  $\mathcal{L}'$  han sido sustituidos por núcleos de corto alcance  $u^+$ , por ejemplo, consideremos el diagrama

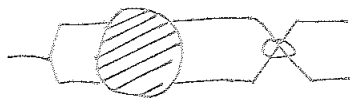


FIG.: 5.7

Como el operador  $u^+$  tiene buen comportamiento en el límite de larga longitud de onda, el orden del vector de onda del numerador se incrementa en lugar de un sólo factor  $k$ , en dos cuando se introduce un operador  $u^+$ . Después del cambio en la integral esto produce un factor  $\lambda^{-2}$  que cancela la  $\lambda^2$  asociada con el operador  $u^+$  y de nuevo no hay divergencias  $z$ .

Vemos pues, que en el caso de dos partículas, todos los diagramas son de orden  $\lambda$  o  $\lambda u \lambda$  y sólo el diagrama



FIG.: 5.8

es divergente.

Analicemos a continuación los restantes diagramas, pero realizando la aproximación RING, de la misma forma que hicimos en la sección 4 al estudiar la divergencia logarítmica en los coeficientes de transporte. Un diagrama ring de orden  $n$ , esto es, con  $n$  partículas siendo  $n \geq 3$ , conectadas estas mediante

m operadores liouvillianos de largo alcance  $\mathcal{L}^1$  y g operadores de corto alcance  $\mathcal{M}^+$ , tales que  $m + g = n$ , con la limitación de que los operadores  $\mathcal{L}^1$  diagonales no están permitidos debido a la neutralidad del sistema <sup>(59)</sup>, lo representaremos por

$$P_n(m, g)$$

ejemplos de tales diagramas serían

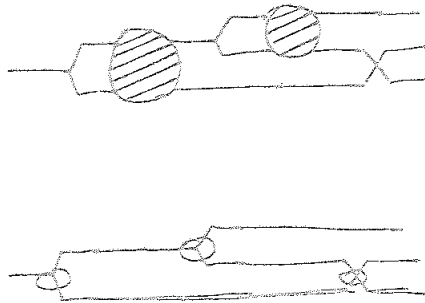


FIG.: 5.9

Debido a lo expuesto en la sección 4, consideramos sólo diagramas en los cuales la partícula 1 no interacciona excepto al comienzo y el final del diagrama.

Usando la regla aproximada de los operadores de cantidad de movimiento e ignorando las integraciones angulares, para la expresión de los diagramas ring con sólo operadores  $\mathcal{L}^1$

$$R_{n0}^n \propto \lambda^n \left( \frac{N d^3}{V} \right)^{n-1} \int dk \frac{\bar{k}}{k^2} \bar{v}_{p_{12}} \left( \bar{z} + \bar{p}_{12} \bar{k} i \right)^{-1} \frac{\bar{k}}{k^2} \bar{v}_{p_{23}} \left( \bar{z} - \bar{p}_{23} \bar{k} i \right)^{-1} \dots \frac{\bar{k}}{k^2} \bar{v}_{p_{n-1,n}} \left( \bar{z} + i \bar{k} \bar{p}_{n-1,n} \right)^{-1} \frac{\bar{k}}{k^2} \bar{v}_{p_{1n}}$$

nos queda

$$R_{n0}^n \propto \lambda \int_0^{d-1} dk \left( \bar{z} + Ak \right)^{2n-3}$$

la dependencia en  $k$  del factor  $\alpha$  varía de un término a otro, pero esto no afecta al comportamiento para pequeños valores de  $k$ . Realizando el cambio  $x=k/z$ , tenemos

$$R_{n0} \propto \frac{\lambda}{z^{2n-4}} \int_0^{1/\lambda z} \frac{dx}{(1+\lambda x)^{2n-3}}$$

expresión que es convergente en el límite  $iz \rightarrow 0^+$  y un diagrama Ring en los operadores lituvilianos  $\mathcal{L}^1$  es de orden

$$\lambda z^{4-2n}$$

puede comprobarse que (60)

$$R_{12}^3 \propto \lambda^3 k z \quad R_{03}^3 \propto \lambda^3$$

$$R_{04}^4 \propto \lambda^5 k z \lambda$$

y para las demás combinaciones

$$R_{mg}^n \propto \lambda^{l+1} z^{4-2m-g}$$

Un diagrama ring con sólo operadores  $\mathcal{U}^+$  ( $m=0$ ) es divergente para  $n = g \geq 4$ . Esta divergencia también aparece en los sistemas con sólo potenciales de corto alcance. Su eliminación produce un término  $m^2 k n$  en el coeficiente de transporte. Esta divergencia está provocada por ciertas colisiones que envuelven 4 o más partículas.

Vemos, pues, que en los sistemas coulombianos, dos tipos de procesos contribuyen a la divergencia de los diagramas ring ; en los diagramas con sólo operadores  $\mathcal{L}^1$  la singularidad de

para cuando  $k$  tiende a cero y la singularidad de los propagadores libres. Deben tratarse estos efectos de forma conjunta en la resumación para obtener un resultado convergente.

Pueden considerarse otros diagramas a partir de los diagramas de dos partículas o de los diagramas ring añadiendo partículas extras que interaccionen bien mediante  $\mathcal{L}'$  o bien mediante los  $\mathcal{U}^+$ , conectando un grupo dado de partículas interaccionantes, se puede demostrar (61), que los ring diagramas  $\mathcal{L}'$  y los diagramas de dos partículas  $\mathcal{L}'$  son los únicos diagramas de orden  $\lambda$  o menos y que todos los demás diagramas son al menos de orden  $\lambda^2$  o  $\lambda^2 \mu \lambda$  con varios grados de divergencia.

Teniendo en cuenta la expresión del coeficiente de autodifusión en forma adimensional, ec. (5.11), como  $\omega_p$  y  $\lambda$  con  $\mu$  tienen un factor  $\mu^{1/2}$ , los diagramas de dos partículas con  $\mathcal{L}'$  y los diagramas ring con operadores  $\mathcal{L}'$  producen contribuciones al coeficiente de autodifusión de orden  $\mu \lambda \eta$  y  $\eta$ . La primera corrección debe ser pues de orden  $\mu^{3/2} \lambda \eta$ .

Vemos, pues, de lo anterior, que el análisis de las divergencias en todos los órdenes de la densidad es extremadamente complicado, debido a los distintos grados de divergencia en  $\lambda$  que presentan las contribuciones. Además, como encontramos para el diagrama de dos partículas con el operador liouvilliano de largo alcance, contenía contribuciones de orden  $\lambda$  y  $\mu \lambda^2$ . La presencia de esta divergencia es una indicación de que las técnicas realizadas para potenciales de corto alcance no son aplicables a este problema.



## 6. Conclusiones.

Dentro de la línea de investigación del Departamento de Física Teórica de la Universidad de Sevilla durante los últimos años, hemos profundizado en el estudio del formalismo de las ecuaciones cinéticas, en la representación matricial. En trabajos anteriores se ha puesto de manifiesto la equivalencia del método de las funciones de correlación y el método cinético. En el primer método nos interesamos por la respuesta lineal que el sistema da, sobre un valor microscópico medio de transporte, al separarlo ligeramente de su estado de equilibrio, en el segundo método se sigue la evolución, general e irreversible, del sistema hacia el nuevo estado de equilibrio. Ambos métodos llegan a expresiones idénticas de los coeficientes de transporte. Sin embargo, en ambos métodos, el desarrollo en serie, expresión del coeficiente de transporte en estudio, presenta divergencias en todos sus términos.

Después de estudiar la forma en que se presentan estas divergencias, en forma teórica, poniéndose de manifiesto la presencia de un término  $n^2 \ln n$  en el desarrollo en la densidad de los coeficientes de transporte, se analizan los resultados experimentales, como resultados de tales estudios se evidencia que el término  $n^2 \ln n$  no es necesario para representar los datos del desarrollo en la densidad. Aunque, en muchos casos, los datos experimentales, están mejor representados si un término  $n^2 \ln n$  pequeño se incluye. La situación pues, desde el punto de vista teórico, para los coeficientes de transporte, no está suficientemente clara.

Como ventajas del trabajo expuesto cabe resaltar:

1ª El tomar como punto de partida la ecuación matricial ha permitido al desarrollo realizarse directamente en el espacio de las fases y ordenar los términos del desarrollo en la densidad de una forma directa, contrariamente a como sucede en el desarrollo en colisiones binarias.

2º Al generalizar la representación diagramática de Balescu tenemos unas estructuras diagramáticas cuya topología es extremadamente simple no siendo necesario resaltar mas que un tipo particular de expresiones, denominadas estrictamente semiconectadas. Tomando como punto de partida la tesis doctoral de J.L.Cruz<sup>(38)</sup> hemos incorporado al formalismo la eliminación de las divergencias logarítmicas de los coeficientes de transporte, introduciendo de forma sistemática distintas aproximaciones que han permitido reobtener resultados parciales de otros autores, para finalmente encontrar una expresión mucho mas general que contiene como caso particular a las anteriores.

3º Hemos trasladado directamente este procedimiento sistemático de obtener las distintas aproximaciones al caso de un plasma multicomponentes, completamente ionizado, con potenciales de corto y largo alcance. Los distintos desarrollos realizados hasta ahora, incluyen hipótesis concernientes al corto alcance del potencial o potenciales intermoleculares, y de esta forma llegan a resultados microscópicos consistentes del comportamiento del plasma. Para extender la teoría de forma que cubra otros importantes sistemas con largo alcance, deben estudiarse dos cuestiones, a) el comportamiento de las funciones de correlación de equilibrio, a tiempo constante, en el límite de gran longitud de onda y b) el comportamiento de funciones de correlación de equilibrio, con dependencia temporal, en el límite de gran longitud de onda y baja frecuencia. Se ha analizado un método para el análisis de las funciones de correlación con dependencia temporal. En particular, se evalúa un coeficiente de transporte particular, el coeficiente de autodifusión, para un plasma multicomponentes completamente ionizado, con temperaturas donde el comportamiento microscópico está adecuadamente descrito por las leyes de la Mecánica Clásica. Se supone que las partículas interactúan mediante potenciales coulombiano y de corto alcance y que las interacciones magnéticas no son importantes. También se considera al plasma aislado de la influencia de campos exteriores magnético y eléctrico. Al analizar, en las distintas aproximaciones, la aparición de divergencias en los coeficientes de transporte, no se hace factible un procedimiento asequible de eliminación de ellas en todos los órdenes de la densidad, como es el caso del desarrollo en la densidad.

## BIBLIOGRAFIA:

1. M.S. Green y R.A. Piccirelli, *Phys. Rev.* 132, 1388 (1963)
2. N.N. Bogoliubov, en Studies in Statistical Mechanics, G.E. Uhlenbeck y J. de Boer, eds., Vol. I, North Hollans Publ. Co., Amsterdam (1962)
3. S.T. Choh y G.E. Uhlenbeck, The Kinetic Theory of Dense Gases, University of Michigan Report, Ann Arbor (1958), ver también G.E. Uhlenbeck y G.W. Ford Lectures on Statistical Mechanic, American Mathematical Society, Providence (1963).
4. E.G.D. Cohen, *Physica* 28, 1025, 1045, 1060 (1962); *J. Math. Phys.* 4, 143 (1963).
5. M.S. Green, *J. Chem. Phys.* 25, 836 (1956), *Physica* 24, 393 (1958),
6. Algunos estudios sobre la ecuación de Boltzmann y su generalización a altas densidades se encuentra en (a) S.T. Chapman y T.G. Cowling, The Mathematical Theory of Non Uniform Gases, 3rd ed., Cambridge University Press, London (1970); (b) P. Resibois y M. DeLeener, Classical Kinetic Theory of Fluids, John Wiley, New York (1977), (c) E.G.D. Cohen en Transport Phenomena in Fluids, H.J.M. Hanley ed., Marcel Dekker, New York (1970); (d) J.R. Dorfman y H. Van Beijeren, en Statistical Mechanics, B, Time Dependent Processes, B. Berne, ed., Plenum Press, New York (1977); (e) J.H. Ferziger y H.G. Kaper, Mathematical Theory of Transport Processes in Gases, North Holland, Amsterdam (1972); (f) J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss y R.B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley, New York (1954); y (g) C. Cercignani, Theory and Application of the Boltzmann Equation, Elsevier, New York, (1975).
7. D. Enskog en Kinetic Theory, Vol. 3, S. Brush, ed., Pergamon Press, New York (1972).
8. J.R. Dorfman y E.G.D. Cohen, *J. Math. Phys.* 8, 282 (1967).
9. M.S. Green, *Phys. Rev.* 136A, 905 (1964).
10. A. Einstein, *Ann. Phys.* 17, 549 (1905)

11. M.S. Green, *J.Chem.Phys.* 22, 398, (1954).
12. Para un estudio con referencias sobre el método de la función de correlación ver R. Zwanzig, *Ann.Rev Phys. Chem.* 16, 67 (1965); W.A.Steele en Transport Phenomena in Fluids, H.J.M. Hanley, ed., Marcel Dekker, New York (1970), J.R.Dorfmann y H.Van Beijeren, Referencia (6 d), y S. Brush, Kinetic Theory, Vol. 3, antes citado. Para una discusión de las ecuaciones de transporte no lineales ver C.K. Wong, J.A.McLennan, N.Lindenfeld y J.W. Dufty, *J.Chem.Phys.* 58, 1563 (1978), y R. Zwanzig, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* 64, 74 (1978).
13. M.H.Ernst, Tesis doctoral, Universidad de Amsterdam (1965). Una descripción de este método mas reciente está en M.H.Ernst, E.H.Hauge, y J.M.J. Van Leeuwen, *J.Stat.Phys.* 15, 23 (1976).
14. Zwanzig, R., *J.Chem.Phys.*, 129, 486, (1969).
15. Para la definición de "buen comportamiento estadístico" ver por ejemplo, R. Balescu en Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Mechanics. Wiley Interscience. New York (1975).
16. R.Balescu, *Physica*, 56, 1, (1971).
17. R.Zwanzig, *J.Chem.Phys.* 33, 1338, (1969).
18. De la Rubia, J.Brey, F. Romero, *An.Fis.*, 70, 327 (1974).
20. J.Brey, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, (1973).
21. J.Brey, *Physica*, 86A, 191, (1977)
22. J.L.Cruz, Tesina de Licenciatura, Universidad de Sevilla, (1974).
23. J.De la Rubia, J.Brey, *An.Fis.* 69, 33, (1973).
24. J.De la Rubia, J.Brey, *An.Fis.* 69, 361, (1973).
25. J.De la Rubia, J.Brey, *An.Fis.* 69, 369, (1973).
26. J.De la Rubia, J.Brey, *Physica*, 74, 598, (1974).
27. J.De la Rubia, J.Brey, *Physica*, 80A, 260, (1975).
28. J.De la Rubia, J.Brey, F.Moreno, *An.Fis.*, 70, 213, (1974).
29. J.De la Rubia, J.Brey, F.Romero, *An.Fis.*, 70, 327, (1974).



30. K.Kawasaki y I.Oppenheim, *Phys.Rev.* 139A, 649 (1965), y J.W. Dufty y K.E. Gubbins, *Chem. Phys. Lett.* 64, 142 (1979), donde se discute el desarrollo en la densidad de los coeficientes de transporte para potenciales con parte atractiva.
  31. Una discusión de los efectos que introduce una parte atractiva del potencial, se encuentra en la referencia (6f). Un estudio más reciente está en R.F. Snider, *J.Chem. Phys.* 61, 2320, (1974), y también R.D.Olmsted y C.F.Curtiss, *J.Chem.Phys.* 62, 903 3979, (1975); y 63, 1966 (1975).
  32. D.A. Montgomery y D.Tidman, *Plasma Kinetic Theory*, McGraw-Hill, New York, (1964).
  33. S.Ono y J.Shizume. *Soc. Japan* 18, 29 (1965).
  34. Proceeding of the International Seminar on the Transport Properties of Gases, J. Kestin y J.Ross, eds., Brown University, Providence, Rhode Island (1964).
  35. J.T.Bartis y I.Oppenheim *Physica*, 74, 1, (1974).
  36. J.T.Bartis y I.Oppenheim, *Phys.Rev.* 8A, 3174, (1973).
  37. H.C.Longuet-Higgins y J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* 25, 884 (1956).
  38. J.L. Cruz, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, (1978).
  39. K.Kawasaki y I.Oppenheim, *Phys. Review*, 6A, 136 (1964).
  40. J.V.Sengers en The Boltzmann Equation, E.G.D.Cohen y W.Thirring, eds, Springer, Vienna (1973); J.V. Sengers, D.T. Gillespie y J.J. Perez-Esandi, *Physica* 90A, 365 (1978) y referencias contenidas allí.
  41. H.J.M.Hanley ; R.D. McCarty y E.G.D.Cohen, *Physica* 60, 322, (1972), y referencias allí contenidas. R.F. Snider y F.Curtiss, *Phys. Fluids* 1, 122, (1958). D.K.Hoffman y C.F. Curtiss, *Phys.Fluids*, 8, 890, (1965). V.M.Kuznetsov, *High Temperature Research* 16, 1005, (1979). El trabajo de la referencia (31).
  42. J.Weinstock, *Phys. Rev.* 132, 454 (1963); 140, 460 (1965); R.Goldman y E.A.Frieman, *Bull.Amer. Phys. Soc.* 10, 531 (1965), y *J.Mathem. Phys.* 7, 2153, (1966), 8, 1410 (1967); J.R. Dorfman y E.G. D.Cohen, *Phys. Lett.* 16, 124, (1965), *J. Math. Phys.* 8, 282, (1967).
- Un estudio del problema de la divergencia está en S.Brush, Kine-  
Perгамon Press, New York (1972).

43. J.V. Sengers, *Phys. Fluids*, 9,1685,(1966).
44. L.K.Haines,J.R.Dorfman y M.H.Ernst, *Phys.Rev.*144,207,(1966)
45. K.Kawasaki y I.Oppenheim 139A,1763 (1967), y en Statistical Mechanics, T,Bak,ed. Benjamin ,New York (1967) pg. 313.
46. J.Weinstock.*Phys.Rev. Lett.* 17,130 (1966).
47. E.G.D.Cohen,Statistical Mechanic at the Turn of the Decade, E.G.D.Cohen ,ed.,Marcel Dekker,New York (1971).
48. Y.Kan J.R. Dorfman,*Phys. Rev.* A16,2447 (1977) ,y Y.Kan, *Physica*,93A,191,(1978).
49. Y.Kan,J.R.Dorfman y J.V.Sengers en Proc. of the Seventh Symposium on Thermophysical Properties,A.Cezairliyan,ed. ASME,New York (1977) ; H.R. Van den Berg y N.J.Trappeniers, *Chem.Phys.Lett.* 58,12 (1978).
50. A.Gervois,C.Normand-Albe y Y.Pomeau ,*Phys. Rev.* A12,1570, (1975);A.Gervois y Y.Pomeau, *Phys.Rev.* A9,2196 (1975).
51. B.J.Alder,T,E.Mainwright y D.M.Gass, *J.Chem.Phys.* 53,3813, (1970).
52. W.W.Wood en The Boltzmann Equation,E.G.D.Cohen y W.Thirring , ed.,Springer,Viena (1973); W.W. Wood en Fundamental Problems in Statistical Mechanics,Vol III,E.G.D.Cohen ed.,North Holland,Amsterdam (1975).J.J.Erpenbeck y W.W.Wood,*Ann.Rev. Phys. Chem.* 27, 319 (1976).
53. J.H.J.Van Leeuwen y A.Weijland,*Physica* 36,457 (1967);38,35 (1968).
54. E.H.Hauge y E.G.D.Cohen,*Phys. Lett.* 25A,78 (1967);*J.Math. Phys.* 10,347 (1969).
55. C.Bruin,*Physica* 72,261 (1971).
56. W.W.Wood y F.Lado,*J.Comp.Phys. Lett.* 39A,397 (1972).
57. H.Van Beijeren y E.H.Hauge,*Phys.Lett.*39A,397,(1972).
58. K.Kasaki y I.Oppenheim,*Phys. Rev.* 6A,139 (1965).
59. J.T.Bartis y I.Oppenheim,*Phys.Rev.*3,6 (1970).
60. J.Albers y I,Oppenheim,*Physica* 59,161 (1972).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral del

D. José Cotruvo Bautista  
titulada: Divergencias en la coeficiente de transporte Divergencia Logaritmica Aplicacion al plasma

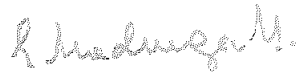
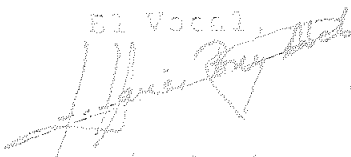
se acordó otorgarle la calificación de Meramente  
"cum laude"

Sevilla, 29 de abril de 1981

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,



El Presidente,

El Secretario,

El Doctorado,

