

T.S-2

R.322



561

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FISICA TEORICA

DESARROLLO EN LA DENSIDAD DEL COEFICIENTE DE AUTODIFUSION
Y ELIMINACION DE SUS DIVERGENCIAS EXPLICITAS EN EL FORMA-
LISMO DE LA REPRESENTACION MATRICIAL DE LA ECUACION DE
LIOUVILLE



DIRECTOR

JUAN DE LA RUBIA PACHECO. Catedrático Director del Departa-
mento de Física Teórica de la Facultad de Ciencias de la
Universidad de Sevilla.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Juan de la Rubia Pacheco'.

CO-DIRECTOR

JOSE JAVIER BREY ABALO
Profesor Agregado del
Departamento de Física
Teórica de la Universi-
dad de Sevilla

MEMORIA presentada para
aspirar al Grado de Doctor
en Ciencias Físicas por el
Licenciado en Ciencias
JOSE LUIZ CRUZ SOTO.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Jose Javier Brey Abalo'.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Jose Luiz Cruz Soto'.

A mi mujer,
a mi hija.

MI AGRADECIMIENTO

Al Prof. D. Juan de la Rubia Pacheco por la inestimable ayuda de todo tipo que siempre me ha dispensado, dándome las máximas facilidades para la realización de este trabajo.

Al Prof. D. J.J. Brey Abalo por iniciarme en mi dedicación a la investigación científica.

A los doctores F. Moreno y F. Romero por su inestimable ayuda y colaboración.

A todos los compañeros del Departamento de Física Teórica por cuanto contribuyeron a crear el ambiente necesario para la realización de esta memoria.

A la Srta. Millán que pacientemente hizo legible mi manuscrito.

I N D I C E

INTRODUCCION GENERAL	1
1. FORMALISMO GENERAL	
1.1. Representación matricial de la ecuación de Liouville	10
1.2 Dinámica de correlaciones. Representación diagramática	14
1.3 Proyectores de vacío y correlación. Ecuaciones generales de evolución	19
1.4 Operador de ordenación temporal. Algunas de sus propiedades	29
1.5 Contribuciones semiconexas. Teorema de factorización	39
2. COEFICIENTES DE TRANSPORTE TERMICOS	
2.1 Introducción	47
2.2 Método de las funciones de autocorrelación . Fórmula de Kubo	51
2.3 Formulación cinética	57
3. DESARROLLO EN LA DENSIDAD DEL COEFICIENTE DE AUTODIFUSION .	
3.1 Introducción	70
3.2 Jerarquía de ecuaciones para las variables dinámicas ϕ_s . Representación matricial . .	73
3.3 Desarrollo en la densidad del operador resolvente $R(z)$. Primeras contribuciones al coeficiente de autodifusión	80

3.4	Representación de Fourier-Laplace	89
3.5	Divergencia logarítmica. Su origen.	100
3.6	Análisis de las contribuciones	108
3.7	Eliminación de las divergencias explícitas .	121
COMENTARIOS FINALES Y CONCLUSIONES		125
BIBLIOGRAFIA		127

INTRODUCCION GENERAL

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) con los gradientes de otra (temperatura, densidad). Las constantes de proporcionalidad son las llamadas coeficientes de transporte (conductividad térmica, de difusión...). 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.

Uno de los problemas fundamentales de la Mecánica Estadística del equilibrio, es ofrecer una deducción alternativa de dichas leyes, así como de sus posibles generalizaciones, basada en el conocimiento de las propiedades microscópicas del sistema. En particular, uno de los objetivos de la Mecánica Estadística del no equilibrio, es el 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 la temperatura, densidad etc) que especifican el estado del sistema.

A pesar de que este problema viene planteandose desde hace más de un siglo, hasta los años cuarenta no se dispuso más que de los métodos basados en los razonamientos intuitivos de

Boltzmann, quien introdujo argumentos probabilísticos en el problema mecánico, deduciendo de este modo su famosa 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, válidas 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 "monoparticular" como suma de la distribución de equilibrio local más 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.

Los primeros trabajos modernos, tendentes a justificar y generalizar la ecuación de Boltzmann, son debidos principalmente

a Bogoliubov y Kirkwood⁴⁾ que tratan de delimitar las hipótesis a efectuar sentando al mismo tiempo las bases que permitan generalizar la ecuación de Boltzmann a sistemas densos. Mas tarde, en 1955, G. Klein e I. Prigogine presentaron un análisis muy sugestivo de la evolución temporal de un sistema termodinámico sin ninguna aproximación sobre la dinámica del movimiento. Sin embargo, su modelo era extremadamente simplificado (conjunto de osciladores armónicos) por lo que, si bien presentaba propiedades asintóticas muy interesantes, no mostraba un comportamiento estrictamente irreversible.

Insistiendo en este punto de vista, Prigogine y sus colaboradores³⁴⁾ desarrollaron un formalismo cinético general cuyo logro más importante fue el mostrar la irreversibilidad como una propiedad objetiva para una amplia gama de sistemas macroscópicos y condiciones iniciales.

Una vez que se tiene una ecuación cinética que generaliza la de Boltzmann para gases moderadamente densos, los coeficientes de transporte pueden obtenerse mediante el empleo de métodos similares a los usados para la ecuación de Boltzmann; es decir, la ecuación se lineariza mediante el desarrollo de la función de distribución alrededor de la de equilibrio local y se buscan soluciones normales de las ecuaciones resultantes. Este procedimiento fue utilizado por primera vez por Choh y Uhlenbeck quienes obtuvieron una expresión para los coeficientes de transporte en la que se incluía el efecto de las interacciones entre tres partículas, expresión que sin embargo no fueron capaces de calcular explícitamente.

Los resultados hasta ahora descritos, hacían pensar que, al menos en principio, se podrían expresar los distintos coeficientes de transporte para gases moderadamente densos, como un desa-

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 partículas del sistema, un coeficiente de transporte genérico G podría desarrollarse en la forma

$$G = G_0 + nG_1 + n^2G_2 + \dots \quad (I.1)$$

donde G_0 sería el término obtenido a partir de la ecuación de Boltzmann, G_1 el resultado de Choh y Uhlenbeck, G_2 envolvería la dinámica de cuatro partículas y así sucesivamente. No obstante, sin entrar de momento en la discusión del anterior desarrollo, bástenos decir que los métodos anteriormente descritos, basados directamente 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 punto de vista adaptado por Kubo y Mori^{26),27)} quienes desarrollaron una elegantísima teoría de los coeficientes de transporte conocida con el nombre de "método de las funciones de autocorrelación" o de las respuestas lineales. La idea básica del método de las funciones de autocorrelación consiste en suponer al sistema en un estado de equilibrio local descrito por la función de distribución total f_N cuya evolución está gobernada por la ecuación de Liouville. Se supone entonces que f_N se puede expresar como la suma de una función de distribución de equilibrio local f_N^0 más unos términos de corrección. La función de distribución de equilibrio local f_N^0 depende de magnitudes macroscópicas locales tales como temperatura, densidad y velocidad media, y también de la posición y velocidad de cada una de las N partículas del sistema. Se supone además que el sistema parte inicialmente de

de un estado de equilibrio local y se estudia su evolución hacia el equilibrio completo. 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 pueden ya obtener expresiones completamente 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 en el método de Kubo, 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 autocorrelación. Es preciso señalar en este sentido la gran elegancia con que Zwanzig⁴⁰⁾ obtuvo, mediante la introducción de la transformada de Laplace, un desarrollo del tipo (I.1) 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 de (I.1) 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 de (I.1).

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 explícitamente al realizarse por Zwanzig este desarrollo (naif) en la densidad a que nos hemos referido. Estas divergencias, (e -explicit), fueron eliminadas por el mismo Zwanzig⁴⁰⁾ utilizando una técnica de inversión adecuada. Esta inversión se realizaba término a término lo que hacía que el procedimiento se volviese rápidamente muy complicado.

Recientemente Bartis y Oppenheim^{5),6)} han desarrollado un procedimiento alternativo para la eliminación de las e -explicit divergencias en todos los órdenes en la densidad. Su procedimiento está basado en el análisis global del desarrollo "naif" 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 a (I.1), 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-Uhlenbeck; todos los demas

7

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 necesario una revisión general tanto de las hipótesis como de los métodos empleados para construirla.

La numerosísima literatura acerca de este problema*, permite asegurar que la divergencia está asociada con el crecimiento hasta el infinito del espacio fásico asociada a la secuencia de colisión del grupo de partículas considerado. Así, en dos dimensiones, ciertas secuencias de colisión entre las partículas dan contribuciones divergentes debido a que el espacio fásico asociado a dichas secuencias crece logarítmicamente con el tiempo entre la primera y la última colisión.

Esencialmente el objetivo de la presente memoria es doble por cuanto pretende en primer lugar poner de manifiesto la equivalencia entre el método de las funciones de correlación para el estudio de los coeficientes de transporte térmicos y el método de las ecuaciones cinéticas, (limitándonos por razones de extensión y simplicidad matemática al coeficiente de autodifusión) y al mismo tiempo se propone encuadrar el problema de las divergencias en el marco de una teoría cinética bien elaborada como es la desarrollada por De la Rubia y Brey¹⁰⁻¹⁸), 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

* Acerca del problema de las divergencias y su resumación, pueden consultarse las referencias 21-25), 31-33), 38 y especialmente la número 20 y referencias citadas allí.

matricial de la ecuación de Liouville introducida por Balescu. En este sentido, y como una primera etapa cuyos resultados se presentan en esta memoria, creemos que la clasificación de la situación nos exigía, en primer lugar, obtener con la mayor economía de medios y con el máximo de transparencia y generalidad posible, una teoría de los coeficientes de transporte en que hayan sido eliminadas de forma sistemática las divergencias explícitas (y así creemos haberlo hecho). De este modo se ha obtenido una ecuación que, libre ya de las citadas divergencias, constituye un punto de partida natural para estudiar y eliminar mediante resumaciones las divergencias logarítmicas.

En este orden de ideas, el plan de la presente memoria es el siguiente:

En el capítulo 1 exponemos muy resumidamente los aspectos más importantes del formalismo general que vamos a utilizar, en el que la evolución temporal de los sistemas aparece como una auténtica dinámica de correlaciones que en el transcurso del tiempo se van creando, propagando y destruyendo. Se incluye además una exposición breve del teorema de factorización del operador resolvente, cuya significación es equivalente a la de Résibois⁷⁾, pero cuya transcripción a nuestro formalismo hace que la naturaleza matemática del mismo sea muy diferente^{19),36)}. Concretamente fijamos nuestra atención en la aplicación de dicho teorema a las denominadas contribuciones semi-conexas las cuales van a jugar un papel de suma importancia en el estudio de las divergencias y su resumación que más tarde efectuaremos.

En el capítulo 2 lo dedicamos al estudio de los coeficientes de transporte térmicos, y más concretamente al coeficiente de autodifusión. Dado que los dos métodos posibles, anteriormente descritos, para calcular coeficientes de transporte, se

basan en la hipótesis y aproximaciones completamente distintas, creemos que es de suma importancia demostrar que ambas son equivalentes y que, por tanto, conducen a las mismas expresiones, cualquiera que sea la densidad del sistema. La demostración de esta equivalencia la hemos hecho efectuando un análisis detallado del método cinético. Para ello hemos partido de las ecuaciones cinéticas obtenidas en el primer capítulo, efectuando un desarrollo en serie de potencias de los gradientes del sistema tanto para la función de distribución monoparticular como para los operadores fundamentales de la teoría. La resolución de las primeras ecuaciones así obtenidas nos permite, partiendo de la definición fenomenológica del coeficiente de autodifusión, llegar a la fórmula de Kubo para el mismo.

Por último, en el capítulo 3, presentamos primeramente un desarrollo alternativo en serie de potencias de la densidad del operador resolvente del sistema y por tanto también del coeficiente de autodifusión⁹⁾. Se reobtienen asimismo, los resultados que los distintos autores han obtenido partiendo del conocido desarrollo en colisiones binarias propuesto por Zwanzig. Finalmente se analiza con detalle el origen de las divergencias ϵ -explicit, lo que nos permite, haciendo uso del teorema de factorización presentado en el primer capítulo, resumir las distintas contribuciones con toda generalidad hasta obtener una expresión para el coeficiente de autodifusión que no contiene divergencias explícitas.

1.1 REPRESENTACION MATRICIAL DE LA ECUACION DE LIOUVILLE

Consideremos un sistema constituido por N partículas idénticas, de masa m , sin estructura interna, que están contenidas en una caja de volumen Ω . 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 interaccionan entre si mediante pares de fuerzas centrales y aditivas que derivan de un potencial $V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$. El hamiltoniano del sistema puede entonces escribirse en la aproximación clásica y no relativista en la forma:

$$H = \sum_i^N p_i^2/2m + \sum_{i<j}^N \lambda V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (1.1)$$

donde λ 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 Γ , por medio de su función de distribución $f_N(x_1, \dots, x_N; t)$ que supondremos normalizada a la unidad:

$$\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N f_N(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; t) = 1 \quad (1.2)$$

y que satisface la ecuación de Liouville:

$$i\partial_t f_N = Lf_N = (L^0 + \lambda L^1)f_N \quad (1.3)$$

donde los diferentes símbolos utilizados están definidos por:

$$L^0 = \sum_j L_j^0, \quad L^1 = \sum_{i < j} L_{ij}^1 \quad (1.4)$$

$$L_j^0 = -i \frac{\vec{p}_j}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{x}_j}, \quad L_{ij}^1 = im^{-1} \frac{\partial V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{\partial \vec{r}_i} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) \quad (1.5)$$

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}_j .

Definimos las funciones de distribución reducidas $f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; t)$ en la forma usual:

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

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

(1.6)

de manera que cumplirán la relación de normalización:

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

(1.7)

La evolución temporal de estas funciones de distribución reducidas, viene regida por la jerarquía de ecuaciones acopladas B.B.G.K.Y. que se deducen directamente mediante integración de la ecuación de Liouville:

$$i\partial_t f_0 = 0$$

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

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

$$\lambda \int d\vec{x}_3 (L_{13}^1 + L_{23}^1) f_3(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3; t)$$

.....

$$\begin{aligned}
 (i\partial_t - \sum_j^s L_j^0) f_s(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_s; t) = & \lambda \sum_{i < j}^s L_{ij}^1 f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; t) + \\
 & \lambda \sum_{r=1}^s \int d\vec{x}_{s+1} L_{r, s+1}^1 f_{s+1}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{s+1}; t)
 \end{aligned}
 \tag{1.8}$$

Establecemos a continuación un postulado que puede entenderse como una definición de sistemas mecánicos que presentan un "buen" comportamiento estadístico*:

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

Este postulado es en realidad de naturaleza matemática pues desde un punto de vista físico parece evidente 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:

$$\vec{f} = \{f_0, f_1(\vec{x}_1; t), f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; t), \dots\} = \{f_s(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_s; t)\}
 \tag{1.9}$$

De este modo, el conjunto de ecuaciones de la jerarquía B.B.G.K.Y. (1.8), puede sustituirse por una ecuación de Liouville matricial

* Para una descripción detallada de este punto, puede consultarse la referencia 1.

$$i\partial_t \vec{f} = L \vec{f} = (L^0 + \lambda L^1) \vec{f} \quad (1.10)$$

donde los distintos elementos de matriz de los operadores matriciales L^0 y L^1 pueden obtenerse fácilmente por comparación directa con el conjunto de ecuaciones (1.8). En efecto, para la componente s del vector función de distribución, obtenemos a partir de (1.10) la siguiente ecuación de evolución:

$$i\partial_t f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; t) = \sum_{r=0}^{\infty} \langle (s) | L^0 + \lambda L^1 | (r) \rangle f_r(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; t) \quad (1.11)$$

que comparada con la correspondiente ecuación (1.8) nos da los siguientes elementos de matriz de los operadores L^0 y L^1

$$\langle (0) | L^0 | (r) \rangle = \langle (0) | L^1 | (r) \rangle = 0 \quad \forall r \quad (1.12)$$

$$\langle (s) | L^0 | (r) \rangle = \delta_{rs} \left(\sum_j L_j^0 \right) ; s > 0 \quad (1.13)$$

$$\langle (1) | L^1 | (r) \rangle = \delta_{r2} \int d\vec{x}_2 L_{12}^1 \quad (1.14)$$

$$\langle (s) | L^1 | (r) \rangle = \delta_{rs} \left(\sum_{i < j}^s L_{ij}^1 \right) + \delta_{r, s+1} \int d\vec{x}_{s+1} \left(\sum_{i=1}^s L_{i, s+1}^1 \right) \quad s > 1 \quad (1.15)$$

Estas últimas ecuaciones ponen de manifiesto un hecho importante que será utilizado posteriormente. En efecto, obsérvese que mientras que L^0 es diagonal en el número de partículas L^1 sin embargo tiene dos partes diferentes entre sí en este sentido, ya que mientras que una de ellas es diagonal en el número de partículas, la otra no lo es. (ecuación (1.15)).

En lo que sigue, denominaremos a (1.10), "ecuación matricial de Liouville".

1.2 DINAMICA DE CORRELACIONES. REPRESENTACION DIAGRAMATICA

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:

$$f_1(\vec{x}_1) = p_1(\vec{x}_1) \quad (1.16)$$

$$f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = p_2(\vec{x}_1 | \vec{x}_2) + p_2(\vec{x}_1 \vec{x}_2) \quad (1.17)$$

$$f_3(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) = p_3(\vec{x}_1 | \vec{x}_2 | \vec{x}_3) + p_3(\vec{x}_1 | \vec{x}_2 \vec{x}_3) + p_3(\vec{x}_2 | \vec{x}_1 \vec{x}_3) + p_3(\vec{x}_3 | \vec{x}_1 \vec{x}_2) + p_3(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \vec{x}_3) \quad (1.18)$$

... 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:

$$f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s) = \sum_{\Gamma_s} p_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; \Gamma_s) = \sum_{\Gamma_s} p_s(\Gamma_s) \quad (1.19)$$

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

Introduciendo (1.19) en (1.11) obtenemos:

$$\sum_{\Gamma_s} i \partial_t p_s(\Gamma_s) = \sum_{r=0}^s \langle (s) | L^0 + \lambda L^1 | (r) \rangle \sum_{\Gamma_r} p_r(\Gamma_r) \quad (1.20)$$

Vamos en este punto 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 $p_s(\Gamma_s)$ perfectamente determinado. Como resultado de tal proceso, la ecuación (1.20) se convierte en un conjunto de ecuaciones de evolución para cada una de las $p_s(\Gamma_s)$ pudiéndose escribir formalmente:

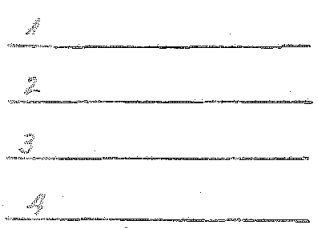
$$i \partial_t p_s(\Gamma_s) = \sum_{r=0}^s \sum_{\Gamma_r} \langle (s), \Gamma_s | L | (r), \Gamma_r \rangle p_r(\Gamma_r) \quad (1.21)$$

Definimos las "paternas de correlación dinámicas" (p.c.d.) como las soluciones de (1.21) sujetas a condiciones iniciales arbitrarias.

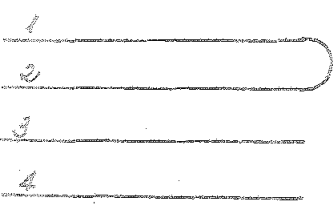
Para hallar los distintos elementos de matriz que aparecen en (1.21) razonamos como sigue. Imaginemos en un instante inicial, el estado del sistema como resultado de una preparación que ha creado diversos tipos de p.c.d. entre las partículas. El sistema se deja evolucionar desde ese momento y lo hará de acuerdo con las siguientes ideas fundamentales:

- 1°) El movimiento libre, sin interacciones, representado por L^0 no puede cambiar el estado de correlación de un grupo de partículas .
- 2°) Es el operador L^I 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.

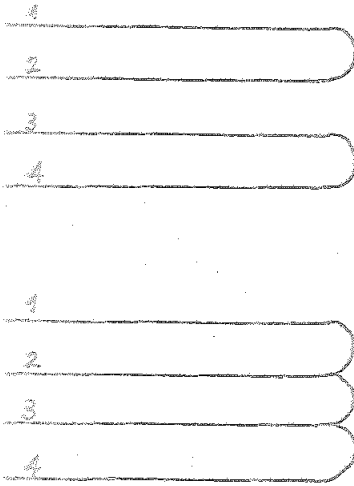
Para distinguir y aclarar este proceso utilizaremos un método gráfico. Representaremos cualquiera de las $p_s(\Gamma_s)$ mediante s líneas superpuestas, asociadas de forma biunívoca a las s partículas. Las líneas correspondientes a partículas que pertenezcan al mismo subconjunto en la partición Γ_s del conjunto $(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s)$, se unen entre sí mediante arcos situados a la derecha del gráfico. Así por ejemplo, en la fig. 1.1 hemos representado algunas de las paternas correspondientes a $s=4$



→ $p_1([0_4]) = p_1(x_1/x_2/x_3/x_4)$



→ $p_2(x_1 x_2 / x_3 / x_4)$



$$\rightarrow P_4(x_1 x_2 | x_3 x_4)$$

$$\rightarrow P_4([C_4]) = P_4(x_1 x_2 x_3 x_4)$$

FIG. 1.1

De acuerdo con la primera de las ideas físicas expresadas anteriormente, se exige que sea:

$$\langle (s), \Gamma_s | L | (r), \Gamma_r \rangle = \delta_{r,s} \delta_{\Gamma_s, \Gamma_r} \left(\sum_{j=0}^s L_j^0 \right) \tag{1.22}$$

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^1 se introducen los dos "vértices de interacción" de las figuras 1.2 y 1.3 asociado cada uno de ellas al operador indicado.

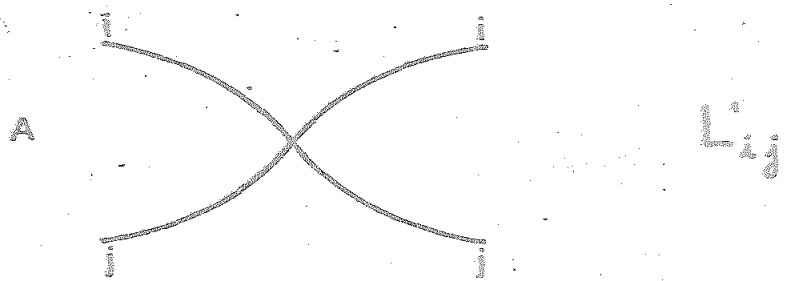


FIG. 1.2

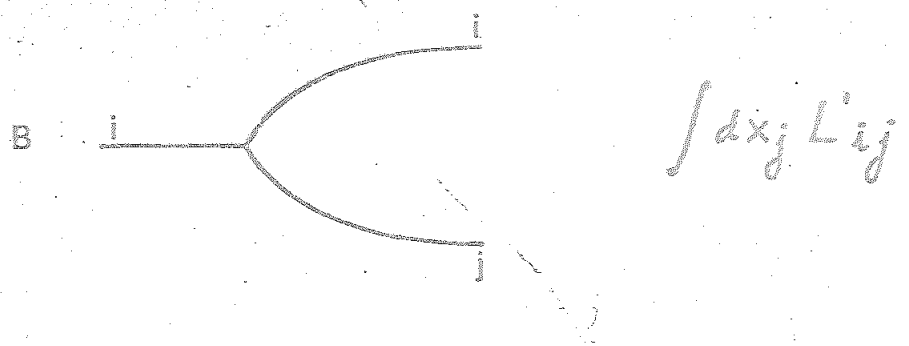


FIG. 1.3

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 $p_s(\Gamma_s)$ correspondiente.

Un estudio exhaustivo de estas cuestiones, así como su aplicación a casos concretos pueden encontrarse en las referencias 1 y 2 por lo que nosotros no entraremos aquí en mas detalles aunque sí 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 propagando entre las partículas del sistema.

Añadiremos ahora una condición adicional a la definición de las p.c.d. Imponemos que en el límite termodinámico se cumpla la condición de normalización (compatibles con (1.6)):

$$N^{-S} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_S p_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_S; 0_S) = 1 \tag{1.23}$$

$$N^{-S} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_S P_S(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_S; \Gamma_S \neq 0_S) = 0$$

$$N \rightarrow \infty, \quad \Omega \rightarrow \infty, \quad N/\Omega = n = \text{cte.} \quad (1.24)$$

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:

$$P_S(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_S; 0_S) = \prod_{i=1}^S f_1(\vec{x}_i) \quad (1.25)$$

$$P_S(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_S; C_S) = g_S(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_S) \quad (1.26)$$

siendo $f_1(\vec{x}_i)$ 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.

1.3 PROYECTORES DE VACIO Y DE CORRELACION. ECUACIONES GENERALES DE EVOLUCION.

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

$$V + C = I$$

$$V^2 = V, \quad C^2 = C$$

$$CV = VC = 0$$

$$(1.27)$$

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

$$\vec{f} = I\vec{f} = (V + C)\vec{f} = V\vec{f} + C\vec{f} = \vec{f}_V + \vec{f}_C \quad (1.28)$$

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

$$V\vec{f} \equiv \vec{f}_V \equiv \{p_s(0_s)\} \quad (1.29)$$

Esta relación define al propio tiempo el operador de vacío V . A partir de (1.28) y teniendo en cuenta (1.29), resulta que la "componente correlacionada" \vec{f}_C del vector función de distribución será:

$$C\vec{f} \equiv \vec{f}_C \equiv \{p_s(\Gamma_s) ; \Gamma_s \neq 0_s\} \quad (1.30)$$

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

$$[L^0, C] = [L^0, V] = 0 \quad (1.31)$$

Utilizando las definiciones (1.29) y (1.30) es inmediato escribir los elementos de matriz de los operadores V y C en la representación de p.c.d.

$$\langle (s), \Gamma_s | V | (r), \Gamma_r \rangle = \delta_{r,s} \delta_{\Gamma_s, 0_s} \delta_{\Gamma_s, \Gamma_r} \quad (1.32)$$

$$\langle (s) , \Gamma_S | C | (r) , \Gamma_R \rangle = \delta_{r,s} \delta_{\Gamma_S \Gamma_R} (1 - \delta_{\Gamma_S, 0_S}) \tag{1.33}$$

Siguiendo las ideas de Zwanzig³⁹⁾, hacemos ahora actuar a los operadores de proyección V y C sobre la representación matricial de la ecuación de Liouville, para obtener,

$$i \partial_t C \vec{f} = i \partial_t \vec{f}_C = CL \vec{f} = CL \vec{f}_C + CL \vec{f}_V \tag{1.34}$$

$$i \partial_t V \vec{f} = i \partial_t \vec{f}_V = VL \vec{f} = VL \vec{f}_C + VL \vec{f}_V \tag{1.35}$$

habiendose admitido formalmente la conmutación de los proyectores V y C con la operación de derivación temporal*.

Integrando formalmente (1.34) y sustituyendo después en (1.35) se obtiene:

$$\vec{f}_C(t) = -i \int_0^t d\tau \exp(-i\tau CL) CL \vec{f}_V(t-\tau) + \exp(-itCL) \vec{f}_C(0) \tag{1.36}$$

$$i \partial_t \vec{f}_V(t) = VL \vec{f}_V(t) - i \int_0^t d\tau VL \exp(-i\tau CL) CL \vec{f}_V(t-\tau) + VL \exp(-itCL) \vec{f}_C(0) \tag{1.37}$$

* Una discusión detallada acerca de la estructura de estos operadores desde un punto de vista formal puede verse en la referencia 19).

Con objeto de introducir un desarrollo perturbativo en λ , 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:

$$\tilde{f}(z) = T\{f(t)\} = \int_0^{\infty} dt \exp(izt) f(t) \quad (1.38)$$

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

$$f(t) = (2\pi)^{-1} \oint_c dz \exp(-izt) \tilde{f}(z) \quad (1.39)$$

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

Se obtiene entonces directamente a partir de (1.36) y (1.37)

$$\tilde{f}_c(z) = -(CL - z)^{-1} (CL \tilde{f}_V(z) + if_c(0)) \quad (1.40)$$

$$z \tilde{f}_V(z) - if_V(0) = VL \tilde{f}_V(z) - VL (CL - z)^{-1} CL \tilde{f}_V(z) +$$

$$VL \frac{1}{i(CL - z)} f_c(0) \quad (1.41)$$



que mediante la introducción del operador resolvente irreducible

$$R_I(z) = (CL - z)^{-1} \quad (1.42)$$

puede escribirse como:

$$\tilde{f}_C(z) = -R_I(z)CL\tilde{f}_V(z) - iR_I(z)f_C(0) \quad (1.43)$$

$$\begin{aligned} z\tilde{f}_V(z) - if_V(0) &= VL\tilde{f}_V(z) - VLR_I(z)C\tilde{f}_V(z) + \\ &+ iVLR_I(z)f_C(0) \end{aligned} \quad (1.44)$$

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

$$CL\tilde{f}_V(z) = C(L^0 + \lambda L')V\tilde{f}_V(z) = C\lambda L'\tilde{f}_V(z) \quad (1.45)$$

podemos escribir (1.43) y (1.44) en la forma:

$$\tilde{f}_C(z) = -\tilde{Q}(z)\tilde{f}_V(z) - i\tilde{P}(z)f_C(0) \quad (1.46)$$

$$\begin{aligned} z\tilde{f}_V(z) - if_V(0) &= VL\tilde{f}_V(z) - \tilde{C}(z)\tilde{f}_V(z) + \\ &+ i\tilde{D}(z)f_C(0) \end{aligned} \quad (1.47)$$



donde se han introducido los siguientes operadores fundamentales de la teoría:

1) Operador de creación irreducible:

$$\tilde{O}(z) = \tilde{R}_I(z) C \lambda L' V \quad (1.48)$$

que en la ecuación (1.46) 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 forma, 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 entre ellas en el transcurso del tiempo.

2) Operador de propagación irreducible

$$\tilde{P}(z) = \tilde{R}_I(z) C \quad (1.49)$$

que en la propia ecuación para $\tilde{f}_c(z)$ actúa sobre las correlaciones existentes en el instante inicial. Representa así la propagación de las correlaciones iniciales del sistema.

3) Operador de destrucción irreducible

$$\tilde{D}(z) = V \lambda L' \tilde{R}_I(z) C \quad (1.50)$$

que en la ecuación para la parte vacía \tilde{f}_v actúa sobre la parte correlacionada $\tilde{f}_c(z)$. 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

$$\tilde{C}(z) = V \lambda L' \tilde{R}_I(z) C \lambda L' V \quad (1.51)$$

Este es el operador básico de todas las teorías estadísticas de los procesos irreversibles.

Estos operadores, pueden desarrollarse en serie de potencias de λ (potencial de interacción) mediante el uso reiterado de la identidad entre operadores:

$$A^{-1} - B^{-1} = B^{-1}(B - A)A^{-1} \quad (1.52)$$

Tomando $A = CL - z$ y $B = CL^0 - z$, se obtiene así por iteración (admitida la convergencia del desarrollo):

$$\tilde{R}_I(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n R_0(z) (-C L^0 R_0(z))^n \quad (1.53)$$

donde hemos introducido el operador "resolvente no perturbado"

$$R_0(z) = (C L^0 - z)^{-1} \quad (1.54)$$

que, teniendo en cuenta que $\tilde{R}_I(z)$ aparece siempre con un proyector de correlaciones C a su derecha, puede considerarse simplemente como

$$R_0(z) = (L^0 - z)^{-1} \quad (1.55)$$

Señalemos, 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 (1.53), entre cada dos operadores L^i aparece siempre un operador de correlaciones C que asegura la no existencia en dichos desarrollos de estados intermedios que sean aportación 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 (F_s). Las contribuciones se representan diagramáticamente mediante una cadena constituida por las dos clases de vértices definidos en la figura 1.2, 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 partícula cruce la recta de "corte".

Así un diagrama como el de la figura 1.4 es irreducible de acuerdo con la regla anterior, mientras que el diagrama de la figura 1.5 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. 1.4

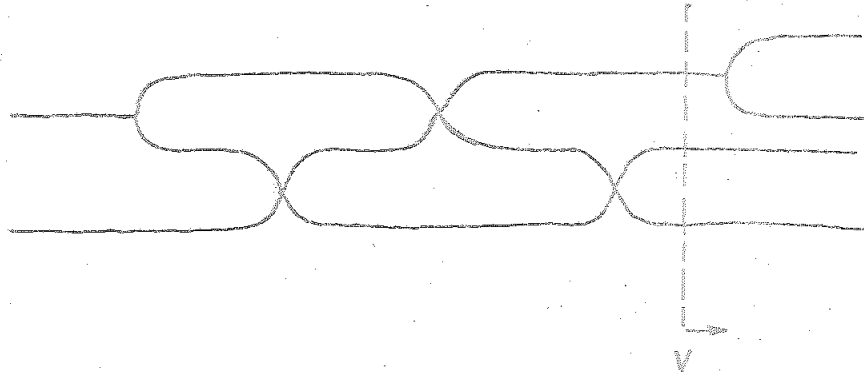


Fig. 1.5

Tomando la transformada inversa de Laplace y haciendo uso del teorema de convolución en las ecuaciones (1.46) y (1.47), obtenemos:

$$\tilde{F}_c(t) = - \int_0^t d\tau C(\tau) \tilde{F}_v(t-\tau) - i P(t) \tilde{F}_c(0) \quad (1.56)$$

$$i \partial_t \tilde{F}_v(t) = V L \tilde{F}_v(t) - \int_0^t d\tau C(\tau) \tilde{F}_v(t-\tau) - i P(t) \tilde{F}_c(0) \quad (1.57)$$

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 reversible, ponen de manifiesto cómo 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 iniciales que en ellas aparecen, dado que sobre estos y otros temas existen abundantes publicaciones

que en gran parte han sido elaboradas en el seno del Departamento de Mecánica Estadística de la Universidad de Sevilla*. Señalaremos no obstante, y para terminar este tema, que el paso al denominado régimen cinético, válido para tiempos suficientemente grandes comparado con el característico de colisión del sistema, se efectúa con ayuda de las siguientes hipótesis:

$$\tilde{G}(t) \rightarrow 0$$

$$D(t) f_c(0) \rightarrow 0$$

para $t \gg t_c$

$$C(t) \rightarrow 0$$

$$P(t) f_c(0) \rightarrow 0$$

(1.58)

con lo que a partir de (1.56) y (1.57) se obtienen las denominadas ecuaciones cinéticas:

$$\dot{\tilde{f}}_c(t) = - \int_0^{\infty} d\tau G(\tau) \tilde{f}_v(t-\tau) \quad (1.59)$$

$$i\partial_t \tilde{f}_v(t) = V L \tilde{f}_v(t) - \int_0^{\infty} d\tau C(\tau) \tilde{f}_v(t-\tau) \quad (1.60)$$

De esta forma se introduce la irreversibilidad en nuestro formalismo. Obsérvese además, cómo para tiempos mayores que el tiempo de colisión, se obtiene una ecuación cerrada de evo-

* Ver por ejemplo referencias de 7 a 9 y de 11 a 19 y referencias citadas en estas.

lución por la parte vacía, mientras que la parte correlacionada $\tilde{f}_c(t)$ evoluciona acoplada al vacío, de acuerdo con la hipótesis central de la teoría de Bogoliubov.

1.4.- OPERADOR DE ORDENACION TEMPORAL. ALGUNAS DE SUS PROPIEDADES.

Hemos visto hasta ahora, cómo el sistema y su evolución hacia un estado final de equilibrio, puede describirse mediante una ecuación matricial de Liouville cuya solución formal puede escribirse

$$\tilde{f}(t) = (2\pi i)^{-1} \oint_C dt \exp(-izt) \tilde{R}(z) \tilde{f}(0) \quad (1.61)$$

siendo

$$\tilde{R}(z) = (L - z)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} R_0(z) (-\lambda L^{-1} R_0(z))^n \quad (1.62)$$

y

$$R_0(z) = (L_0 - z)^{-1}$$

los operadores resolvente perturbado y no perturbado respectivamente.

Si aplicamos la transformada de Laplace al operador $\tilde{R}(z)$ y tenemos en cuenta el teorema de convolución generalizado, se obtiene:

$$\begin{aligned}
R(t) &= (2\pi)^{-1} \oint dz \exp(-izt) \tilde{R}(z) = i \exp(-itL) = iU(t) = \\
&= iU_0(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \cdots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n i U_0(t-\tau_1)(-\lambda L') \times \\
&\quad \times (-\lambda L') \cdots i U_0(\tau_{n-1} - \tau_n)(-\lambda L') i U_0(\tau_n)
\end{aligned} \tag{1.63}$$

siendo

$$U_0(t) = \exp(-itL_0) \tag{1.64}$$

con lo que evidentemente

$$U_0(\tau_i - \tau_j) = U_0(\tau_i) U_0(\tau_j) \tag{1.65}$$

puediéndose escribir entonces la ecuación (1.63) en la forma:

$$\begin{aligned}
R(t) &= iU_0(t) + iU_0(t) \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^t d\tau_1 \cdots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n L'(\tau_1) L'(\tau_2) \times \\
&\quad \times \cdots L'(\tau_n)
\end{aligned} \tag{1.66}$$

habiéndose definido los nuevos operadores $L'(\tau_i)$ por

$$L'(\tau_i) = U_0(-\tau_i) L' U_0(\tau_i) \tag{1.67}$$

Observéese que en cada $L'(\tau_i)$ de (1.66) sólo aparecen los propagadores de las partículas que intervienen en la interacción. Todos los demás se anulan por conmutar con L' .

En la expresión (1.66), las interacciones entre las partículas aparecen ordenadas temporalmente, pues la integral múltiple que aparece se extiende a un recinto definido por:

$$t > \tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \dots > \tau_n > 0$$

(1.68)

este hecho se traduce en el lenguaje diagramático introducido por Balescu, en que la lectura temporal de los diagramas debe hacerse de derecha a izquierda.

A continuación vamos a introducir el operador T de ordenación temporal. Para ello consideremos en primer lugar a modo de ejemplo, el término de (1.66) correspondiente a $n=2$ y dentro de él un elemento de matriz cualquiera en que las L' de interacción corresponden a los pares de partículas α y β que pueden ser iguales o distintos. Dicho término es proporcional a:

$$\int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2) =$$

$$\frac{1}{2} \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2) +$$

$$\frac{1}{2} \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2)$$

(1.69)

La integral doble que aparece en el segundo sumando de esta

expresión se extiende a un recinto definido por

$$t > \tau_1 > \tau_2 > 0$$

o sea el área rayada en la figura 1.6

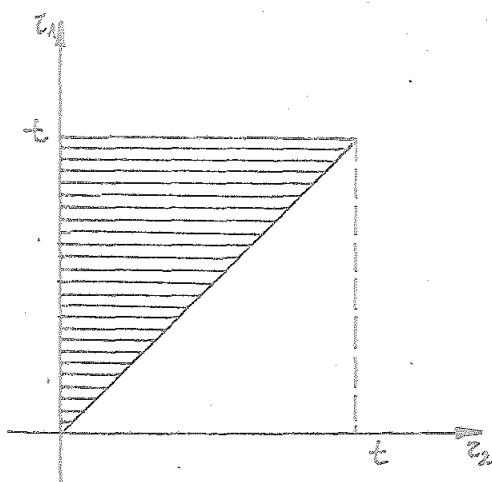


Fig. 1.6

Este dominio de integración puede expresarse también por las condiciones

$$t > \tau_2 > 0$$

$$t > \tau_1 > \tau_2$$

con lo que (1.69) se puede escribir:

$$\int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2) =$$

$$\frac{1}{2} \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2) + \frac{1}{2} \int_0^t d\tau_2 \int_{\tau_2}^t d\tau_1 L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2)$$

Si en este último término hacemos el cambio de variables $\tau_1 \leftrightarrow \tau_2$ y además introducimos la función θ de Heaviside definida por

$$\theta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases}$$

podemos escribir finalmente:

$$\begin{aligned} & \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2) = \\ & \frac{1}{2} \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2) \theta(\tau_1 - \tau_2) + \\ & \frac{1}{2} \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 L'_\alpha(\tau_2) L'_\beta(\tau_1) \theta(\tau_2 - \tau_1) = \\ & = \frac{1}{2} \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 T \{L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2)\} \end{aligned}$$

(1.71)

donde la última igualdad define al operador T . Resulta entonces que el operador de ordenación temporal T es tal que al actuar sobre una secuencia de operadores dependientes del tiempo, los ordena temporalmente de derecha a izquierda. Es necesario insistir en el hecho de que el operador T así definido, no permuta el orden de las colisiones.

La generalización para el término n-simo del desarrollo (1.66), es inmediata obteniéndose:

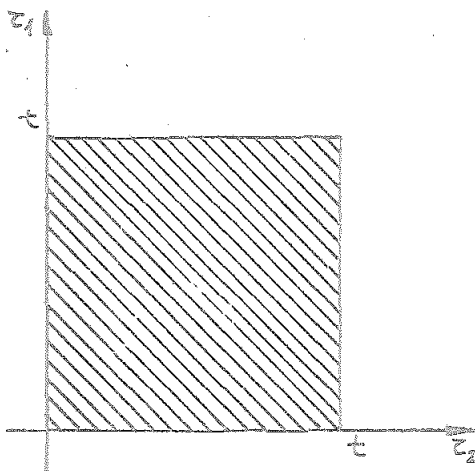
$$\int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n L_{\alpha_1}'(\tau_1) L_{\alpha_2}'(\tau_2) \dots L_{\alpha_n}'(\tau_n) =$$

$$\frac{1}{n!} \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n T \{L_{\alpha_1}'(\tau_1) L_{\alpha_2}'(\tau_2) \dots L_{\alpha_n}'(\tau_n)\} \quad (1.72)$$

Volvamos al ejemplo considerado inicialmente y de acuerdo con el significado del operador T definido en (1.71), veámos como puede escribirse la siguiente expresión

$$\int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 L_{\alpha}'(\tau_1) L_{\beta}'(\tau_2)$$

cuyo dominio de integración está representado en la figura 1.7



$$0 < \tau_1 < t$$

$$0 < \tau_2 < t$$

Fig. 1.7

Supondremos además, porque nos interesa en los razonamientos que vendrán posteriormente, que los pares de partículas considerados α y β no tienen ninguna partícula común. Esto se traducirá con el hecho de los operadores L'_α y L'_β van a actuar sobre variables distintas, (recuerdese que cada operador contiene únicamente variables del par de partículas a que se refiere), por lo que su conmutador será nulo:

$$[L'_\alpha, L'_\beta] = 0$$

(1.73)

El dominio de integración de la figura 1.7 puede dividirse en dos recintos disjuntos correspondientes a los de la figura 1.8.

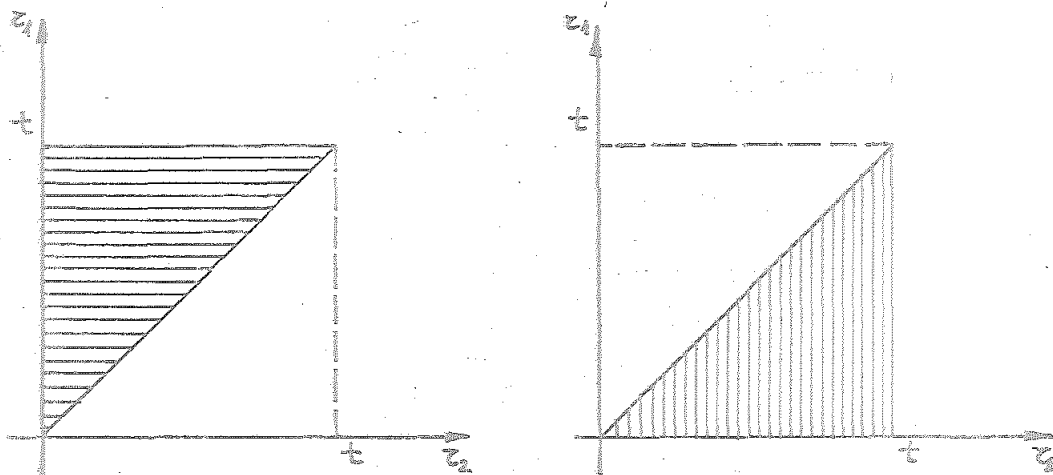


Fig. 1.8

y definidos por

$$0 < \tau_2 < \tau_1 < t$$

$$0 < \tau_1 < \tau_2 < t$$

con lo que la expresión considerada puede escribirse:

$$\begin{aligned} & \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2) = \\ & = \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2) + \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 L'_\alpha(\tau_2) L'_\beta(\tau_1) \end{aligned} \quad (1.74)$$

que teniendo en cuenta la conmutación de L'_α y L'_β podemos escribir también:

$$\begin{aligned} & \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2) = \\ & = \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2) + \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 L'_\beta(\tau_1) L'_\alpha(\tau_2) \end{aligned} \quad (1.75)$$

De esta forma, tenemos en el segundo miembro, ordenados temporalmente los argumentos de L'_α y L'_β y habiéndose reducido el intervalo de integración al correspondiente de la figura 1.6. El significado de (1.75) es evidente ya que lo que quiere decir no es más que el que la secuencia de colisiones $L'_\alpha L'_\beta$ entre 0 y t llevándose a cabo

de todas las formas posibles, puede considerarse como la secuencia de colisiones $L'_\alpha L'_\beta$ ocurriendo antes la colisión L'_β , más la secuencia de colisiones $L'_\alpha L'_\beta$ ocurriendo antes la colisión L'_α .

Escribiendo (1.75) en función del operador T , queda:

$$\begin{aligned} & \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2) = \\ & = \frac{1}{2} \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 T \{ L'_\alpha(\tau_1) L'_\beta(\tau_2) + L'_\beta(\tau_1) L'_\alpha(\tau_2) \} \end{aligned} \quad (1.76)$$

La generalización al caso n-simo en que tengamos n pares de partículas sin ningún elemento en común ninguno de ellos, es evidente, obteniéndose

$$\begin{aligned} & \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 \dots \int_0^t d\tau_n L'_{\alpha_1}(\tau_1) L'_{\alpha_2}(\tau_2) \dots L'_{\alpha_n}(\tau_n) = \\ & = \frac{1}{2} \int_0^t d\tau_1 \dots \int_0^t d\tau_n T \left\{ \sum_{P_{12\dots n}} (L'_{\alpha_1} L'_{\alpha_2} \dots L'_{\alpha_n}) \right\} \end{aligned} \quad (1.77)$$

donde por definición,

$$\sum_{P_{12\dots n}} (L'_{\alpha_1} L'_{\alpha_2}) = L'_{\alpha_1} L'_{\alpha_2} + L'_{\alpha_2} L'_{\alpha_1} \quad (1.78)$$

Por último, antes de acabar este apartado, consideremos la siguiente expresión:

$$\int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \int_0^{\tau_2} d\tau_3 L'_{\alpha_1}(\tau_1) L'_{\alpha_2}(\tau_2) L'_{\beta}(\tau_3) \quad (1.79)$$

de manera que el par β no tiene ninguna partícula en común ni con α_1 ni con α_2 , de forma que:

$$|L'_{\alpha_1}, L'_{\beta}| = |L'_{\alpha_2}, L'_{\beta}| = 0 \quad (1.80)$$

Siguiendo los razonamientos anteriores, podemos escribir:

$$\begin{aligned} & \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \int_0^{\tau_2} d\tau_3 L'_{\alpha_1}(\tau_1) L'_{\alpha_2}(\tau_2) L'_{\beta}(\tau_3) = \\ & = \frac{1}{3} \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \int_0^{\tau_2} d\tau_3 T \{ L'_{\alpha_1}(\tau_1) L'_{\alpha_2}(\tau_2) L'_{\beta}(\tau_3) + \\ & + L'_{\alpha_1}(\tau_1) L'_{\beta}(\tau_2) L'_{\alpha_2}(\tau_3) + L'_{\beta}(\tau_1) L'_{\alpha_1}(\tau_2) L'_{\alpha_2}(\tau_3) \} \end{aligned} \quad (1.81)$$

La única diferencia respecto a lo visto anteriormente es que L'_{α_1} y L'_{α_2} aparecen siempre en el mismo orden, lo

lo que traduce el hecho de que en el primer miembro, las integrales respecto de sus argumentos temporales aparecen concatenadas.

1.5. CONTRIBUCIONES SEMICONEXAS. TEOREMA DE FACTORIZACION

De todas las contribuciones a $R(t)$ contenidas en (1.66), consideraremos en adelante un tipo particular de ellas que llamaremos semiconexas, que están definidas por las siguientes características:

a) En la secuencia de colisiones

$$L''(\tau_1) L'(\tau_2) L'(\tau_3) \dots L'(\tau_n)$$

existe un instante τ_i , ($\tau_i \neq 0$), tal que todas interacciones que tienen lugar en el intervalo de tiempo $(0, \tau_i)$ están caracterizadas por efectuarse en dos grupos de partículas $\{\alpha\}$ y $\{\beta\}$ separadamente. Dicho de otro modo, entre los instantes de 0 a τ_i , las partículas de grupo $\{\alpha\}$ evolucionan interaccionando entre sí, e igual para las partículas $\{\beta\}$, pero en ningún caso hay interacciones que ligen una partícula del grupo $\{\alpha\}$ con alguna del grupo $\{\beta\}$. Los diagramas que representan dichas contribuciones, deberán ser tales que en el intervalo $(0, \tau_i)$ 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 $\{\alpha\}$, se efectúan todas después que las interacciones que tienen lugar entre las partículas del grupo $\{\beta\}$. Diagramáticamente esta condición se traducirá, como sabemos, en que todos los vértices L'_α estén representados a la izquierda de los L'_β .

A una contribución de este tipo la denominaremos, como ya hemos dicho, contribución semiconexa y un ejemplo de las mismas está representado diagramáticamente en la figura 1.9, correspondiendo a la secuencia de colisiones

$$\dots L_{23}^i L_{12}^i L_{45}^i L_{45}^i$$

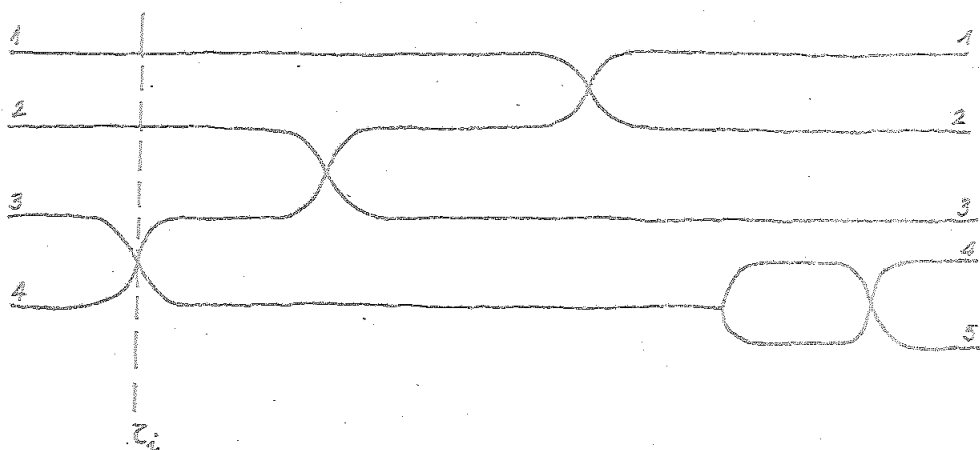


Fig. 1.9

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

Supondremos por razones de generalidad, que el número de interacciones L_{α}^i entre partículas del grupo $\{\alpha\}$ en el intervalo $(0, \tau_i)$, es q y p el número L_{β}^i del grupo $\{\beta\}$. De acuerdo con (1.66), una contribución de este tipo a $R(t)$ se escribiría:

$$\begin{aligned}
R(t)|_s = & iU_0(t)(-i\lambda)^n \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{i+1}} d\tau_{i+1} \dots \int_0^{\tau_{i+q-1}} d\tau_{i+q} \\
& \int_0^{\tau_{i+q}} d\tau_{i+q+1} \dots \int_0^{\tau_{i+q+p-1}} d\tau_{i+q+p} L'_1(\tau_1) \dots L'_i(\tau_i) L'_{\alpha_1}(\tau_{i+1}) \\
& L'_{\alpha_2}(\tau_{i+2}) \dots L'_{\alpha_q}(\tau_{i+q}) L'_{\beta_1}(\tau_{i+q+1}) \dots L'_{\beta_p}(\tau_{i+q+p})
\end{aligned}
\tag{1.82}$$

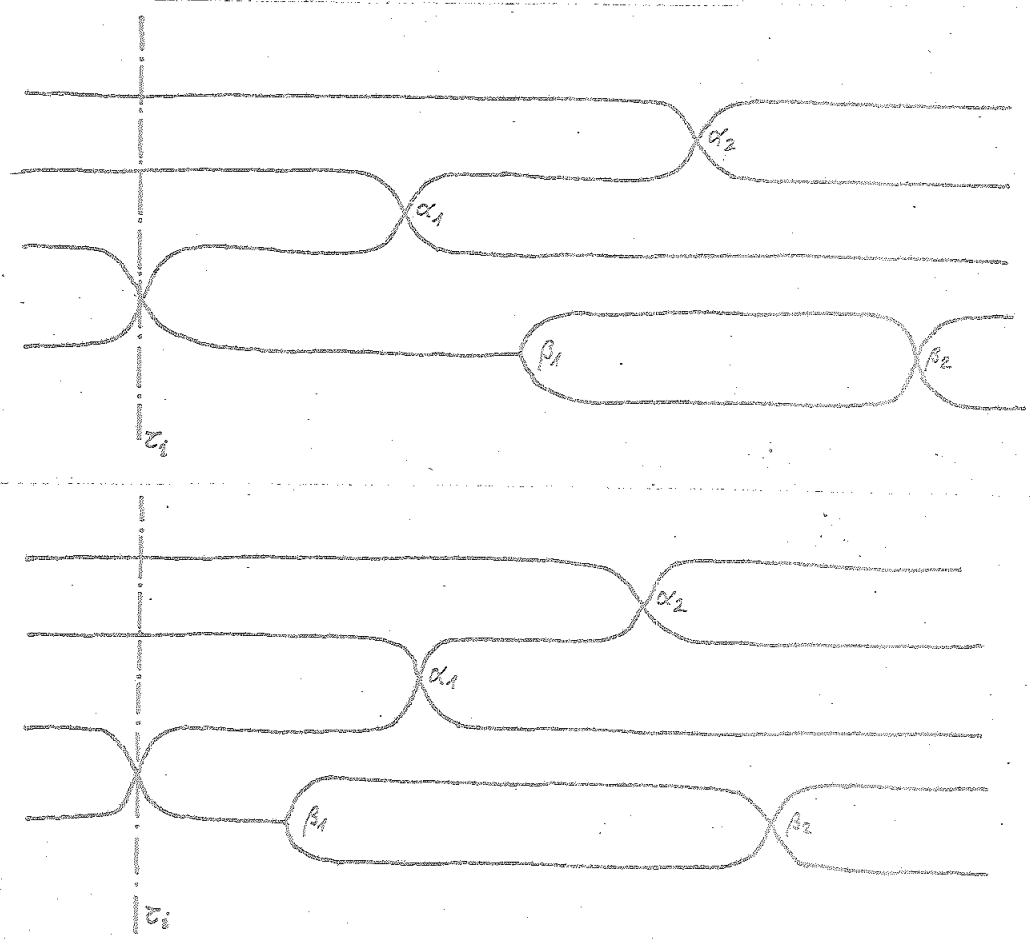
Si aplicamos el operador T a partir del instante τ_i , podemos escribir la expresión anterior como

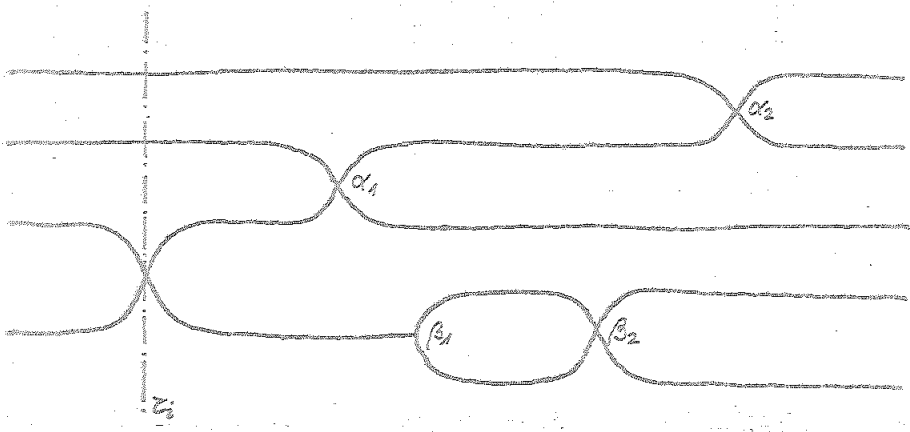
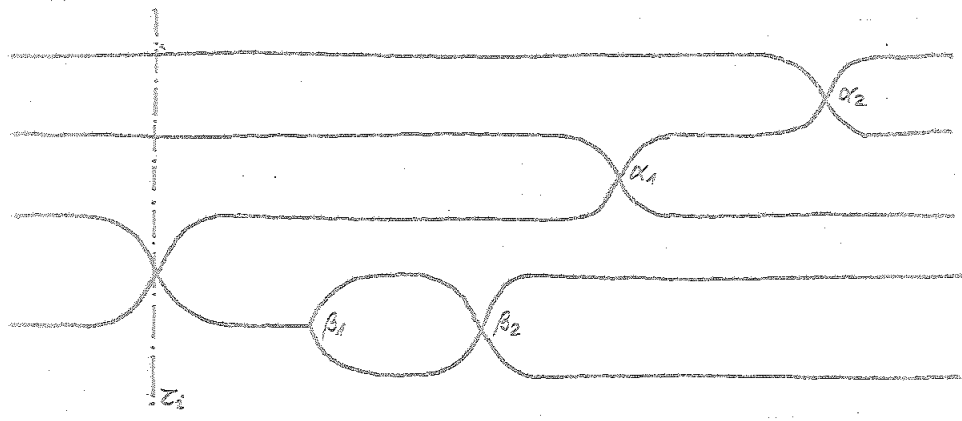
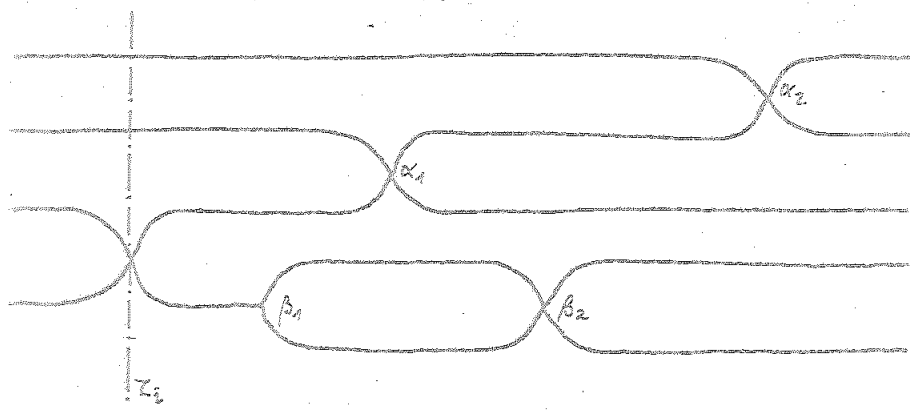
$$\begin{aligned}
R(t)|_s = & (p+q)^{-1} iU_0(t)(-i\lambda)^n \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{i+1}} d\tau_{i+1} \dots \\
& \dots \int_0^{\tau_i} d\tau_{i+q} \dots \int_0^{\tau_i} d\tau_{i+q+p} L'_1(\tau_1) L'_2(\tau_2) \dots L'_i(\tau_i) \\
& T_{\tau_i} \{ L'_{\alpha_1}(\tau_{i+1}) L'_{\alpha_2}(\tau_{i+2}) \dots L'_{\alpha_q}(\tau_{i+q}) L'_{\beta_1}(\tau_{i+q+1}) \dots \\
& \dots L'_{\beta_p}(\tau_{i+q+p}) \}
\end{aligned}
\tag{1.83}$$

A partir de esta contribución semiconexa generamos su clase del modo siguiente:

Consideremos todas las contribuciones que tienen iguales las n-q-p interacciones que van desde τ_i hasta t. Además, las interacciones $L'_\alpha, (L'_\beta)$, tienen lugar en el mismo orden relativo en que se presentan en la secuencia original, es decir $L'_\alpha, (L'_\beta)$ tiene lugar antes que la $L'_{\alpha q-1}, (L'_{\beta p-1})^q$ y así sucesivamente. Lo único que diferencia estas contribuciones respecto de la contribución que les genera es el orden en que aparecen las interacciones L'_α y L'_β , es decir, mientras en la contribución original todas las L'_β tienen lugar antes que todas las L'_α , en las demás contribuciones están representadas todas las posibilidades sin mas que dejar el mismo orden entre las L'_α y también el mismo orden entre las L'_β .

Así, la clase generada por el ejemplo de la figura 1.9, estaría formada por ella misma y por todos los diagramas representados en la figura 1.10.





Está claro entonces que el número de contribuciones de una clase es $(q+p)! / q!p!$ y que la suma de todas ellas puede escribirse:

$$\sum_S R(t) = iU_0(t)(-i)^n \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \cdots \int_0^{\tau_{i-1}} d\tau_{i+1} \cdots \int_0^{\tau_i} d\tau_{i+q} \cdots$$

$$\cdots \int_0^{\tau_i} d\tau_{i+q+p} L'(\tau_1) \cdots L'(\tau_i) \frac{1}{(p+q)!} \times$$

$$T \left\{ \sum_{p(\{\alpha\}, \{\beta\})} (L'_{\alpha_1} \cdots L'_{\alpha_q} L'_{\beta_1} \cdots L'_{\beta_p}) \right\} \quad (1.84)$$

donde $p(\{\alpha\}, \{\beta\})$ actúa igual que en (1.77) permutando el orden de las interacciones de todas las formas posibles, pero dejando el mismo orden relativo para las L'_{α} y también para las L'_{β} . De esta forma, nos aseguramos que en (1.84) se hayan contado únicamente las contribuciones que pertenecen a la clase S. Pero esta expresión puede escribirse, de acuerdo con (1.81) y su generalización, en la forma:

$$\sum_S R(t) = iU_0(t)(-i\lambda)^i \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \cdots \int_0^{\tau_{i-1}} d\tau_i L'(\tau_1) \cdots$$

$$\cdots L'(\tau_i) S_{\alpha}(\tau_i) S_{\beta}(\tau_i) \quad (1.85)$$

siendo

$$S_{\alpha}(\tau_i) = (-i\lambda)^q \int_0^{\tau_i} d\tau_1 \cdots \int_0^{\tau_{q-1}} d\tau_q L'_{\alpha_1}(\tau_1) \cdots L'_{\alpha_q}(\tau_q) \quad (1.86)$$

y

$$S_{\beta}(\tau_i) = (-i\lambda)^P \int_0^{\tau_i} d\tau_1 \dots \int_0^{\tau_{p-1}} d\tau_p L'_{\beta_1}(\tau_1) \dots L'_{\beta_p}(\tau_p) \quad (1.87)$$

que constituye la demostración del teorema de factorización.

La interpretación física de este teorema resulta evidente. Durante el intervalo de tiempo que va desde 0 hasta τ_i , ninguna de las partículas del grupo $\{\alpha\}$ interacciona con ninguna otra del grupo $\{\beta\}$ y por tanto, evolucionan ignorándose mutuamente durante dicho intervalo de tiempo.

Antes de seguir, hemos de señalar que este teorema de factorización que hemos obtenido para las clases semiconexas, es fácilmente generalizable a cualquiera otra clase de contribuciones, con tal de que verifiquen el requisito fundamental de que entre dos instantes cualquiera de tiempo τ_j y τ_i (en nuestro caso $\tau_j = 0$), el sistema evolucione en dos grupos separados de partículas. Sin embargo, para nuestros propósitos, es suficiente la consideración de contribuciones semiconexas, remitiendo al lector interesado a las referencias números 19, 36.

Otro tipo particular de contribuciones que también va a ser interesante considerar es el que denominaremos contribuciones disconexas, que serán aquellas en que los dos grupos de partículas evolucionan siempre separadamente. En este caso, es evidente que se obtiene:

$$\sum_D K(t) = i U_0(t) S_{\alpha}(t) S_{\beta}(t)$$

donde $S_\alpha(t)$ y $S_\beta(t)$ tienen las mismas expresiones (1.86) y (1.87) sin más que sustituir τ_i por t .

En las figuras 1.11 y 1.12 están representadas diagramáticamente un ejemplo de contribuciones conexas y disconexas, respectivamente:

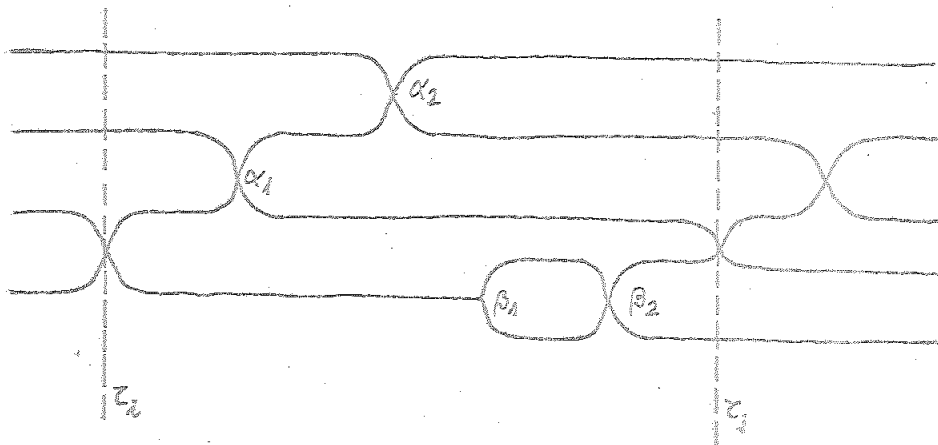


Fig. 1.11

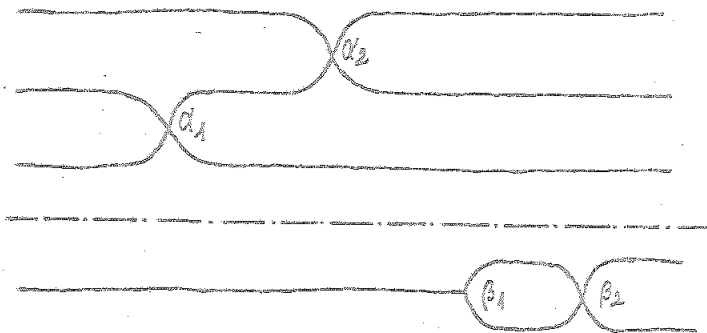


Fig. 1.12

12. COEFICIENTES DE TRANSPORTE TERMICOS. COEFICIENTE DE AUTODIFUSION.

12.1. INTRODUCCION.

Como señalabámos en la introducción general, uno de los principales objetivos de la Mecánica Estadística de los Procesos Irreversibles es la deducción de las ecuaciones de transporte y su posible generalización basada en el conocimiento microscópico de los sistemas. Ello nos permitiría, por un lado, conocer el margen de validez de las leyes macroscópicas y, por otro, encontrar expresiones teóricas para los coeficientes de transporte que nos hagan comprender mejor su dependencia respecto de los parámetros (tales como temperatura, densidad, etc) que especifican el estado del sistema.

Para un estudio sistemático de los coeficientes de transporte, es conveniente dividirlos en dos grandes grupos. El primero lo constituyen los denominados coeficientes de transporte mecánicos, correspondientes a una perturbación externa al 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 que se denomina genéricamente 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 citado, y más concretamente el coeficiente de autodifusión, será el objeto de nuestro estudio en el presente capítulo.

Durante mucho tiempo la ecuación de Boltzmann constituyó la única fuente teórica para el cálculo de los coeficientes de transporte, y aunque sus resultados fueron altamente satisfactorios, su campo de aplicación era muy limitado ya que la ecuación de Boltzmann no es adecuada para el estudio de sistemas moderadamente densos.

La teoría moderna de los coeficientes de transporte puede decirse que nace con los conocidos trabajos de Green, Kubo y Mori, quienes fueron capaces de expresarlos como funciones de autocorrelación de variables dinámicas del sistema. Sin embargo, aunque el método de las funciones de autocorrelación, conduce a expresiones concretas para todos los coeficientes de transporte, la situación no es la misma para todos ellos, pues mientras las expresiones de los coeficientes de transporte mecánicos son rigurosas, en el sentido de que se deducen directamente de las ecuaciones de la Mecánica Estadística sin ninguna hipótesis complementaria, las expresiones de los coeficientes de transporte térmicos, en cambio, se deducen con ayuda de hipótesis más o menos bien justificadas. Por otra parte, el método de Kubo de las funciones de autocorrelación, proporciona únicamente un punto de partida para la realización de cálculos explícitos y necesita ser complementado por técnicas que permitan estudiar la dinámica de todo el sistema. El problema está en consecuencia, muy lejos de su resolución completa y corresponde a los formalismos perturbativos el dar expresiones más explícitas de estos coeficientes de transporte. En la práctica este programa es muy difícil de desarrollar, habiéndose podido efectuar cálculos explícitos para algunos modelos teóricos muy particulares y en el límite de gases diluidos, en cuyo caso se llega a los mismos resultados que se obtienen a partir de la ecuación de Boltzmann.

Otro método general para la obtención de coeficientes de transporte, consiste en obtener en primer lugar ecuaciones cinéticas generales (válidas para sistemas inhomogéneos y para cualquier densidad del sistema) directamente de la ecuación de Liouville, mediante la introducción de hipótesis convenientes, tal y como hemos hecho en el primer capítulo de este trabajo. En segundo lugar, se necesitan desarrollar métodos que permitan la resolución de estas ecuaciones, pudiéndose obtener así expresiones explícitas para los distintos coeficientes de transporte. Estos métodos, puede considerarse que son una generalización de los utilizados para la resolución de la ecuación de Boltzmann y la puesta a punto de los mismos, así como la comparación de los resultados obtenidos con los que proporciona el método de Kubo, serán el tema de estudio en el presente capítulo, ya que es una cuestión crucial estudiar si dan los mismos resultados para cualquier orden en la densidad dado que ninguno de los dos métodos generales es exacto, y se basan en hipótesis bastantes importantes. La equivalencia de estos dos métodos, constituiría así una prueba de consistencia interna para ambas teorías, permitiendo acrecentar la confianza en la validez de las mismas.

Sin embargo, debe quedar claro que esta concordancia no puede constituir en modo alguno una demostración de la teoría de las funciones de autocorrelación. El método cinético que vamos a exponer lleva implícito, además de las hipótesis de irreversibilidad, otras aproximaciones del tipo de las que se efectúan en el método de Chapman-Enskog de resolución de ecuaciones cinéticas que no han sido justificadas rigurosamente, si bien las ideas físicas en que se basan nos parecen más claras que las que se manejan en la teoría de las funciones de autocorrelación.

Así, el contenido de este capítulo está organizado de la siguiente forma. En el apartado (2.2) exponemos someramente los puntos fundamentales en que se basa la teoría de Kubo y de Mori. Concretamente se estudia, dentro del grupo de los coeficientes térmicos, el coeficiente de autodifusión. En el siguiente apartado (2.3), se desarrolla el método cinético de obtención de coeficientes de transporte térmicos. Para ello partimos de las ecuaciones cinéticas deducidas en el capítulo I y desarrollamos en los gradientes tanto la función de distribución de una partícula como los distintos operadores de la teoría. De este modo se obtiene una ecuación lineal en los gradientes cuya resolución es necesaria para la obtención del coeficiente de autodifusión. Finalmente, la solución de esta ecuación, se emplea en el apartado (2.4), en el que se muestra cómo se obtiene la expresión de Kubo para el coeficiente de autodifusión.

2.2. METODO DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACION. FORMULA DE KUBO.

Como ya hemos dicho, nos proponemos demostrar en este capítulo la equivalencia entre la formulación de Kubo y la formulación cinética para el coeficiente de autodifusión. Para ello, nos parece interesante exponer muy brevemente las ideas básicas y el método de las funciones de correlación, haciendo especial hincapié en las hipótesis que son necesarias para llegar a la fórmula de Kubo, a partir de la definición fenomenológica del coeficiente de autodifusión D . Como es bien sabido, existen varios métodos para ello, entre los cuales hemos seleccionado el de la hipótesis de equilibrio local.

Partimos de la solución formal de la ecuación de Liouville que escribimos aquí en la forma:

$$f_N(t) = f_N(0) + i^{-1} \int_0^t dt \exp(-i^*L) L f_N(0)$$

(2.1)

y supondremos que el sistema está inicialmente en un estado de equilibrio local que viene descrito por la función de distribución

$$f_N(0) = Z^{-1} \exp \left(-\beta \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^N V_{ij} \right\} - \right. \\ \left. - \beta \int d\vec{r} n(\vec{r}) \mu(\vec{r}) \right)$$

(2.2)

donde $n(\vec{r})$ es la densidad numérica de partículas del sistema. En (2.2), Z es la función de partición del sistema y

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.3)$$

La hipótesis (2.2) es el punto básico de todo el desarrollo. Introduciendo (2.3) en (2.2) queda:

$$f_N(0) = Z^{-1} \exp \left(-\beta \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V_{ij} \right\} - \beta \sum_{i=1}^N \mu(\vec{r}_i) \right) \quad (2.4)$$

o equivalentemente

$$f_N(0) = z^{-1} \exp \left(-\beta H - \beta \sum_{i=1}^N \mu(\vec{r}_i) \right) \quad (2.5)$$

siendo

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V_{ij} \quad (2.6)$$

Teniendo en cuenta la forma (2.2) de $f_N(0)$ es fácil evaluar la expresión $Lf_N(0)$ que aparece en (2.1), resultando:

$$L f_N(0) = i\beta m^{-1} \sum_{i=1}^N p_i^\alpha \frac{\partial \mu(\vec{r}_i)}{\partial r_i^\alpha} f_N(0) \quad (2.7)$$

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

$$L f_N(0) = i\beta m^{-1} \sum_{i=1}^N p_i^\alpha \frac{\partial \mu(\vec{r}_i)}{\partial r_i^\alpha} f_n^{eq} \quad (2.8)$$

siendo

$$f_N^{eq} = (Z^{eq})^{-1} \exp(-\beta H) \quad (2.9)$$

La solución formal de la ecuación de Liouville (2.1), resulta entonces en este primer orden en los gradientes

$$f_N(t) = f_N(0) + \beta m^{-1} \int_0^t d\tau e^{-i\tau L} \times \sum_{i=1}^N p_i^\alpha \frac{\partial \mu(\vec{r}_i)}{\partial r_i^\alpha} f_N^{eq} \quad (2.10)$$

Calculemos ahora la densidad local de masa $\rho(\vec{r}) = \overline{m \cdot n(\vec{r})}$ en el estado definido por $f_N(0)$. Efectuando cálculos sencillos y particularizando para el punto \vec{r}_1 , se obtiene:

$$\rho^0(\vec{r}_1) = N \int d\vec{p}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N m f_N(0) \quad (2.11)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} &= -\beta \frac{\partial \mu(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} \rho(\vec{r}_1) + N \int d\vec{p}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \times \\ &\times m \left(-\beta \sum_{i>1}^N \frac{\partial V_{1i}}{\partial \vec{r}_1} \right) f_N(0) \end{aligned} \quad (2.12)$$

En esta expresión, el segundo sumando del segundo miembro, es el término proporcional a la fuerza que el resto de las partículas del sistema ejercen sobre la partícula 1. Si al igual que hicimos anteriormente, sustituimos $f_N(0)$ por la función de distribución de equilibrio, dicho término es nulo y (2.12) puede escribirse:

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} = -\beta \frac{\partial \mu(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} \frac{N}{\Omega} m \quad (2.13)$$

Fenomenológicamente el coeficiente de autodifusión D para un fluido isótropo en ausencia de gradientes de velocidades, se define mediante *

$$D = - \frac{\langle \vec{j}(\vec{r}) \cdot \vec{r} \rangle_{t \rightarrow \infty}}{\vec{V} \rho(\vec{r})} \quad (2.14)$$

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

$$\vec{j}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.15)$$

Calculemos ahora el valor medio indicado en (2.14) 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. En otras palabras:

$$\langle \vec{j}(\vec{r}) \rangle_0 = 0 \quad (2.16)$$

Con todo, teniendo en cuenta (2.10) nos queda

* Evidentemente, el aceptar, cuando se escribe (2.14), que no existen gradientes de velocidad es coherente con la forma (2.2) postulada para $f_N(0)$.

$$\begin{aligned}
\langle \vec{j}(\vec{r}) \rangle_{t \rightarrow \infty} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \left(\sum_{i=1}^N \vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right) \times \\
&\times \beta m^{-1} \int_0^t d\tau e^{-i\tau L} \sum_{j=1}^N p_j^\alpha \frac{\partial u(\vec{r}_j)}{\partial r_j^\alpha} f_N^{eq}
\end{aligned}
\tag{2.17}$$

que también podemos escribir como:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{j}(\vec{r}) \rangle_{t \rightarrow \infty} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \left\{ \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\} \times \\
&\times \beta m^{-1} \int_0^t d\tau e^{-i\tau L} \int d\vec{r}' \sum_{j=1}^N p_j^\alpha \frac{\partial u(\vec{r}')}{\partial r'^\alpha} \times \\
&\times \delta(\vec{r} - \vec{r}') f_N^{eq}
\end{aligned}
\tag{2.18}$$

Efectuaremos ahora las dos hipótesis siguientes:

- a) La integral respecto del tiempo que aparece en (2.18) alcanza un valor constante independiente del tiempo. Esto es equivalente a 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.
- b) El integrando de (2.18) 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:

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{j}(\vec{r}) \rangle_{t \rightarrow \infty} &= 1/3 \beta m^{-1} \vec{v}_u(\vec{r}) N/V \int_0^{\infty} d\tau \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \times \\
 &\times \vec{p}_1 e^{-i\tau L} \vec{p}_1 f_N^{eq} \quad (2.19)
 \end{aligned}$$

Con lo que sin más que tener en cuenta (2.13), se obtiene ya de (2.14) la expresión de Kubo para el coeficiente de auto-difusión²⁸⁾

$$D = 1/3 \cdot m^{-2} \int_0^{\infty} d\tau \langle \vec{p}_1 e^{-i\tau L} \vec{p}_1 \rangle_0$$

(2.20)

Habiendo hecho uso repetidamente de la isotropía del sistema.

III. FORMULACION CINETICA

Otro método válido también para el estudio de los coeficientes de transporte, distinto al de Kubo expuesto anteriormente, es el de la formulación cinética del problema. El punto de vista adoptado aquí es completamente distinto al del método de las funciones de correlación, ya que mientras en este último nos interesábamos únicamente por la respuesta que el sistema daba, sobre un valor medio microscópico de transporte, cuando se le separaba ligeramente de su estado de equilibrio, en el método cinético se sigue la evolución general e irreversible del sistema hacia el nuevo estado de equilibrio. Pretende-

mos demostrar aquí la equivalencia de ambos métodos no sólo en lo que se refiere a la identidad de los resultados finales que se obtienen por uno y otro método, sino también en lo referente a las distintas hipótesis necesarias para llegar a las mismas.

Puesto que, como acabamos de decir, en el método cinético estamos interesados en la evolución irreversible del sistema hacia un estado de equilibrio, nuestro punto de partida será las ecuaciones maestras que obtuvimos en el primer capítulo de este trabajo, ecuaciones (1.58) y (1.57)

$$i\partial_t \dot{\mathbb{F}}_V(t) = V L \dot{\mathbb{F}}_V(t) - \int_0^t d\tau C(\tau) \dot{\mathbb{F}}_V(t-\tau) - iD(t) \dot{\mathbb{F}}_C(0) \quad (2.21)$$

$$\dot{\mathbb{F}}_C(t) = - \int_0^t d\tau G(\tau) \dot{\mathbb{F}}_V(t-\tau) - iP(t) \dot{\mathbb{F}}_C(0) \quad (2.22)$$

O mejor aún, puesto que únicamente nos interesa el régimen estacionario que se establece en el sistema para tiempos suficientemente grandes, y no el régimen transitorio que dichas ecuaciones definen, podemos escribir:

$$i\partial_t \dot{\mathbb{F}}_V(t) = V L \dot{\mathbb{F}}_V(t) - \int_0^\infty d\tau C(\tau) \dot{\mathbb{F}}_V(t-\tau) \quad (2.23)$$

$$\dot{\mathbb{F}}_C(t) = - \int_0^\infty d\tau G(\tau) \dot{\mathbb{F}}_V(t-\tau) \quad (2.24)$$

Habiendo admitido al escribir dichas ecuaciones, una clara separación entre la escala de tiempo cinética, caracterizada por t_c , y la hidrodinámica caracterizada por t_H de forma que:

$$t_c \ll t \ll t_H \quad (2.25)$$

Las ecuaciones (2.23) y (2.24) son válidas para describir la evolución del sistema cualquiera que sea la magnitud de los gradientes que en el mismo existan. Consecuentemente, puesto que pretendemos construir una teoría lineal, lo primero que tendremos que hacer será efectuar un desarrollo perturbativo de dichas ecuaciones en los gradientes para quedarnos finalmente con la primera aproximación. Dicho en otras palabras, tenemos que linearizar dichas ecuaciones en los gradientes, pero ello sólo será físicamente correcto si admitimos que el sistema está lo suficientemente cercano al equilibrio como para que los gradientes locales de las magnitudes macroscópicas puedan considerarse pequeños frente a estas, es decir en nuestro caso

$$\frac{|\vec{\nabla}\rho|}{\rho} \ll 1 \quad (2.26)$$

Además, como veremos más adelante, para el cálculo de los valores medios de los flujos que nos interesan, es suficiente con el conocimiento de la función de distribución monoparticular. Con todo, admitimos el siguiente desarrollo de en serie de potencias de los gradientes

$$f_1 = f_1^{(0)} + \zeta f_1^{(1)} + \zeta^2 f_1^{(2)} + \dots \quad (2.27)$$

siendo ζ un parámetro testigo adimensional cuyo exponente nos indica el orden de los gradientes retenidos y que al final haremos igual a la unidad.

Este desarrollo induce automáticamente un desarrollo análogo para la parte vacía del vector función de distribución

$$\hat{f}_V(t) = \hat{f}_V^{(0)}(t) + \zeta \hat{f}_V^{(1)}(t) + \dots \quad (2.28)$$

donde los distintos componentes son de la forma

$$\hat{f}_V^{(0)} = \{ f_1^{(0)} f_1^{(0)} \dots f_1^{(0)} \} \quad (2.29)$$

$$\hat{f}_V^{(1)} = \{ \sum f_1^{(0)} f_1^{(0)} \dots f_1^{(1)} \dots f_1^{(0)} \} \quad (2.30)$$

.....

Admitimos también de la misma forma, un desarrollo análogo en serie de potencias de los gradientes de los operadores de colisión y de creación que escribimos formalmente:

$$C(t) = C^{(0)}(t) + \zeta C^{(1)}(t) + \dots \quad (2.31)$$

$$G(t) = G^{(0)}(t) + \zeta G^{(1)}(t) + \dots \quad (2.32)$$

El orden de cada una de las contribuciones de uno de estos operadores lo determinará el orden en los gradientes que resulte cuando actúe sobre la parte vacía del vector función de distribución.

Si se introducen todos estos desarrollos en nuestra ecuación (2.23) y se tiene en cuenta que el primer miembro de dicha ecuación es de segundo orden en los gradientes, así como que el término de Vlasov lo es de primer orden, se obtiene, identificando los coeficientes de las distintas potencias de τ ,

$$0 = \int_0^{\infty} d\tau c^{(0)}(\tau) \dot{f}_V^{(0)}(t-\tau) \quad (2.33)$$

$$0 = \{VL\dot{f}_V^{(0)}\}^{(1)} - \int_0^{\infty} d\tau c^{(0)}(\tau) \dot{f}_V^{(1)}(t-\tau) - \int_0^{\infty} d\tau c^{(1)}(\tau) \dot{f}_V^{(0)}(t-\tau) \quad (2.34)$$

La deslocalización temporal de las distintas f_V que aparecen en nuestras ecuaciones pueden eliminarse sin más si nos restringimos a los dos primeros órdenes en los gradientes. En efecto, teniendo en cuenta que podemos desarrollar

$$\dot{f}_V^{(s)}(t-\tau) = \dot{f}_V^{(s)}(t) - \tau \partial_t \dot{f}_V^{(s)} \quad (2.35)$$

y volviendo a recordar que la derivada temporal introduciría al menos un orden dos en los gradientes, si queremos retener sólo hasta el primer orden en nuestras ecuaciones, nos queda:

$$0 = \int_0^{\infty} d\tau C^{(0)}(\tau) \hat{f}_V^{(0)}(t) = \lim_{iz \rightarrow 0^+} \tilde{C}^{(0)}(z) \hat{f}_V^{(0)}(t) \quad (2.36)$$

$$0 = \{V L \hat{f}_V^{(0)}\}^{(1)} - \lim_{iz \rightarrow 0^+} \tilde{C}^{(0)}(z) \hat{f}_V^{(1)}(t) - \\ - \lim_{iz \rightarrow 0^+} \tilde{C}^{(1)}(z) \hat{f}_V^{(0)}(t) \quad (2.37)$$

donde además hemos tenido en cuenta la definición de la transformada de Laplace y que formalmente:

$$\int_0^{\infty} d\tau C(\tau) = \lim_{iz \rightarrow 0^+} \tilde{C}(z) \quad (2.38)$$

Puede verse entonces fácilmente, que la primera de las anteriores ecuaciones admite una solución $f_V^{(0)}$ formada a partir de funciones de distribución de una partícula de la forma:

$$f_1^{(0)} = n(\vec{r}) (2\pi K T(\vec{r}) m)^{-3/2} e^{-\beta/2m (\vec{p} - m\vec{u}_0(\vec{r}))^2} \quad (2.39)$$

En nuestro caso, y para no salirnos del fenómeno que nos interesa, admitiremos únicamente la existencia de un gradiente en la densidad numérica de partículas $n(r)$

$$f_1^{(0)} = n(\vec{r}) (2\pi m K T)^{-3/2} e^{-\beta p^2/2m} \quad (2.40)$$

que coincide con la f_1 reducida que se obtiene a partir de la función de distribución de equilibrio local $f_N^{(0)}$ que postulamos en el método de las funciones de autocorrelación.

De acuerdo entonces con su significado $f_1^{(1)}(\vec{x}_1)$ tiene la forma:

$$f_1^{(1)}(\vec{x}_1) = \vec{\nabla}_\rho(\vec{r}_1) \cdot \delta\phi(\vec{p}_1) \quad (2.41)$$

Teniendo en cuenta esta forma de $f_1^{(1)}$ se tiene entonces para el segundo sumando de (2.37) es

$$\begin{aligned} \tilde{c}^{(0)}(z) \tilde{f}_V^{(1)} &= \tilde{c}^{(0)}(z) \{ \sum f_1^{(0)} \dots f_1^{(1)} \dots f_1^{(0)} \} \\ &= \tilde{c}^{(0)}(z) \{ \sum f_1^{(0)} \dots \vec{\nabla}_{r_i \rho}(\vec{r}_i) \cdot \delta\phi(\vec{p}_i) \dots f_1^{(0)} \} \end{aligned} \quad (2.42)$$

si cada una de las $f_1^{(0)}$ que nos aparecen en esta expresión las desarrolláramos alrededor de la f_1^{eq} correspondiente, está claro que la primera corrección a f_1^{eq} contendría ya un término proporcional al gradiente de $\psi(\vec{r})$, que junto con el que aparece de forma explícita en (2.42) daría una contribución de orden superior al primero. Por ello, si queremos conservar en (2.42) el primer orden en los gradientes,

está claro que debemos sustituir cada $f_1^{(0)}$ que aparece por la f_1^{eq} correspondiente. Por otra parte, utilizando el mismo razonamiento y teniendo en cuenta la lentitud de variación de v_p podemos finalmente escribir:

$$\tilde{c}^{(0)}(z) f_V^{(1)} = \tilde{v}_p \cdot \tilde{c}^{(0)}(z) \left\{ \sum f_1^{eq} \dots \delta \phi(\vec{p}_1) \dots f_1^{eq} \right\}$$

(2.43)

y también, teniendo en cuenta el carácter homogéneo de la función sobre la que actúa $\tilde{c}^{(0)}(z)$ podemos escribir:

$$\tilde{c}^{(0)}(z) f_V^{(1)} = \tilde{v}_p \cdot \{ \tilde{c}(z) - VL \} \left\{ \sum f_1^{eq} \dots \delta \phi(\vec{p}_1) \dots f_1^{eq} \right\}$$

(2.44)

Procediendo de la misma forma que hasta aquí se ha hecho, sumando y restando las correlaciones de equilibrio correspondientes a la función de distribución de equilibrio local (2.2) y mediante transformaciones más o menos complicadas, puede verse que los restantes términos de la ecuación (2.37) se puede escribir en la forma (para más detalle vease referencia 36)

$$\{ VL f_V^{(0)} \}^{(1)} - \lim_{iz \rightarrow 0^+} \tilde{c}^{(1)}(z) f_V^{(0)}(t) =$$

$$= \lim_{iz \rightarrow 0^+} \{ V - \tilde{D}(z) \} \{ L f^{(0)} \}^{(1)}$$

(2.45)

Donde, recordémoslo de nuevo, el vector \vec{f} de esta expresión, estará formado por las correspondiente d.c.p. que describen el estado del sistema dado por (2.2). A continuación y sin más que tener en cuenta la definición de funciones de distribución reducidas, puede demostrarse que las deducidas a partir de (2.2) verifican la siguiente jerarquía BBGKY:

$$\begin{aligned} i\partial_t f_s^{(0)} &= L_s f_s^{(0)} + \sum_{j=1}^S \int d\vec{x}_{s+1} L_{j,s+1}^1 f_{s+1}^{(0)} = \\ &= i\beta/m \sum_{j=1}^S \vec{p}_j \cdot \vec{\nabla}_\mu(\vec{x}_j) f_s^{(0)} \end{aligned}$$

(2.46)

Que en los mismos razonamientos empleados hasta ahora, podemos al quedarnos en el primer orden en los gradientes, escribir:

$$i\partial_t f_s^{(0)} \approx i\beta/m \vec{\nabla}_\mu \cdot \sum_{i=1}^S \vec{p}_i f_s^{eq}$$

(2.47)

Entonces la ecuación (2.45) queda:

$$\begin{aligned} \{ V L f_V^{(0)} \}^{(1)} - \lim_{i \rightarrow 0} \bar{c}^{(1)}(z) f_V^{(0)}(t) &= \\ = \lim_{i \rightarrow 0} \{ V - \bar{v}(z) \} \{ i\beta/m \vec{\nabla}_\mu \cdot \sum_{i=1}^S \vec{p}_i f_s^{eq} \} &= \end{aligned}$$

$$= \lim_{iz \rightarrow 0^+} \{V - \tilde{V}(z)\} \{ -i\Omega/Nm^2 \vec{\nabla}_0 \phi_s \} \quad (2.48)$$

donde hemos tenido en cuenta la ecuación (2.13) y siendo ϕ_s una variable escalar reducida, definida por $\phi_s = \sum \vec{p}_i f_s^{eq}$ cuyo conjunto verifica (ver referencia 29) la jerarquía de ecuaciones

$$\begin{aligned} -i\partial_t \phi_s = & \sum_{j=1}^s L_j^0 \phi_s + \sum_{i < j} L_{ij}^1 \phi_s + \\ & + \sum_{j=1}^s \int dx_{s+1} L_{j,s+1}^1 \phi_{s+1} \end{aligned} \quad (2.49)$$

lo que nos permite escribir la siguiente ecuación matricial de Liouville

$$i\partial_t \vec{\phi} = L \vec{\phi} \quad (2.50)$$

Llevando todos estos resultados a la ecuación (2.37) nos queda ya:

$$\begin{aligned} \{ \tilde{V}(0) - V \} \{ i\Omega/Nm^2 \vec{\nabla}_0 \cdot \vec{\phi} \} = \\ = \{ \tilde{C}(0) - VLV \} \{ \sum f_1^{eq} \dots \vec{\nabla}_0 \cdot \delta \vec{\phi}(\vec{p}_1) \dots f_1^{eq} \} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Puesto que estamos interesados en encontrar la primera corrección a f_1 , esta ecuación puede resolverse formalmente sin más que despejar el vector del segundo miembro de (2.51) y proyectar sobre el subespacio de una partícula, quedando

$$\begin{aligned} \vec{V}_p \cdot \delta \vec{\phi}(\vec{p}_i) &= \langle 1 | (\tilde{C}(0) - VLV)^{-1} \{ \tilde{D}(0) - V \} \times \\ &\times \{ i\Omega / Nm^2 \vec{V}_p \cdot \vec{\phi} \} \rangle \end{aligned} \quad (2.52)$$

que teniendo en cuenta las identidades

$$\vec{V}\tilde{R}(z)V = (VLV - \tilde{C}(z) - z)^{-1} \quad (2.53)$$

$$\vec{V}\tilde{R}(z)C = -(VLV - \tilde{C}(z) - z)^{-1} \tilde{D}(z) \quad (2.54)$$

queda:

$$\begin{aligned} \delta \vec{\phi}(\vec{p}_i) &= \langle 1 | \vec{V}\tilde{R}(0) \{ i\Omega / Nm^2 \vec{\phi} \} \rangle = \\ &= i^2 \Omega / Nm^2 \int_0^\infty d\tau \langle 1 | e^{-i\tau L} \vec{\phi} \rangle \end{aligned} \quad (2.55)$$

teniendo por tanto la primera corrección a la función de distribución monoparticular la forma

$$f_1^{(1)} = -i \Omega / Nm^2 \vec{V}_p \cdot \int_0^\infty \tau \langle 1 | e^{-i\tau L} \vec{\phi} \rangle \quad (2.56)$$

Estamos ya en disposición de poder estudiar el coeficiente de autodifusión D y establecer la equivalencia entre ambos métodos. Para ello, partimos de la misma definición fenomenológica de D dada por la ecuación (2.14), que en función de la función de distribución monoparticular f_1 puede escribirse en la forma:

$$D = - \left(\vec{V}_p(\vec{r}_1) \right)^{-1} \int d\vec{p}_1 \vec{p}_1 f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) \quad (2.57)$$

con lo que teniendo en cuenta que $f_1^{(0)}$ dará una contribución nula al flujo de momentos, sin más que sustituir (2.56) en (2.57) se tiene, teniendo en cuenta la isotropía del sistema:

$$D = \frac{\Omega}{3} Nm^2 \int d\vec{p}_1 \vec{p}_1 \int_0^\infty d\tau \langle 1 | \vec{\phi}(-\tau) \rangle \quad (2.58)$$

y teniendo en cuenta la simetría especial del integrando:

$$\begin{aligned}
 D &= m^{-2} \int_0^{\infty} d\tau \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \vec{p}_1 e^{-i\tau L} \vec{p}_1^{\text{eq}} \\
 &= \frac{m^{-2}}{\Omega} \int_0^{\infty} d\tau \langle \vec{p}_1 e^{-i\tau L} \vec{p}_1 \rangle_0
 \end{aligned}$$

(2.59)

que es precisamente la ecuación de Kubo que obtuvimos en (2.20).

3. NUEVO DESARROLLO EN LA DENSIDAD. ELIMINACION DE LAS DIVERGENCIAS EXPLICITAS EN EL CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE.

3.1. INTRODUCCION

Durante los últimos años, se han realizado numerosas investigaciones acerca del problema de las divergencias, el cual se presenta tanto en el estudio de las ecuaciones cinéticas como de los coeficientes de transporte. Uno de los objetivos fundamentales de estos estudios consiste en la búsqueda de procedimientos que permitan resumir las distintas clases de términos que aparecen en los desarrollos. Todo ello ha originado la realización de diferentes formalismos que permitieron estudiar el problema, a la vez que se han introducido varias clases de representaciones diagramática.

Sin embargo, es un hecho sorprendente que no haya sido prácticamente utilizado para el estudio de las divergencias uno de los formalismos más desarrollados desde un punto de vista matemático, a pesar de que se ha demostrado su potencia y sencillez en otro tipo de problemas. Nos referimos, desde luego, al formalismo desarrollado por el grupo de Bruselas¹⁾ que expusimos brevemente en el capítulo I. Creemos que puede aclarar algo el problema de las divergencias, al menos situándolo dentro del esquema general de una teoría cinética bien elaborada. En efecto, este formalismo ha sido ya aplicado a una gran variedad de problemas cinéticos, lo que hace que la estructura de los operadores que aparecen en la teoría sea bien conocida.

Además, existen teoremas referentes a estos operadores que son muy útiles para efectuar resumaciones, particularmente el teorema de factorización de Resibois.³⁵⁾ Por último, hay que señalar que este formalismo ha sido capaz de conducir a ecuaciones convergentes en problemas análogos al que nos ocupa, como es el caso de los plasmas.¹⁾

Generalmente, los distintos procedimientos que existen para el desarrollo en la densidad de los coeficientes de transporte, expresados en términos de funciones de autocorrelación, se suelen clasificar en dos grupos: el t -método y el ϵ -método²⁰⁾. El primero se debe a Cohen, Dorfman y Erns y utiliza un desarrollo análogo a la jerarquía B.B.G.K.Y. trabajando directamente en la variable temporal t . El segundo fue desarrollado por Zwanzig introduciendo desde el principio la transformada de Laplace respecto del tiempo y haciendo uso del conocido desarrollo en colisiones binarias⁴⁰⁾. En ambos métodos aparecen divergencias que están asociadas con el límite de bajas frecuencias o tiempos grandes. Algunas de estas divergencias, que aparecen de forma explícita al realizar el llamado desarrollo "naif" en la densidad, pudieron ser eliminadas por el mismo Zwanzig utilizando una técnica de inversión adecuada⁴⁰⁾. Son las llamadas divergencias explícitas en ϵ . Esta técnica de inversión se realiza término a término y se vuelve rápidamente complicada, lo que hace que sólo se haya podido constatar el buen comportamiento de los primeros órdenes en la densidad en los desarrollos de los distintos coeficientes de transporte. Como es bien sabido, existen además otras divergencias, llamadas divergencias implícitas o divergencias logarítmicas porque los intentos de solución que hasta ahora conocemos, conducen a la introducción de términos de este tipo en el desarrollo de los coeficientes de transporte. Sin embargo,

nuestra opinión este es un punto muy delicado, al que todavía no se le ha dado una respuesta satisfactoria.

Recientemente Bartis y Oppenheim⁵⁶⁾ han desarrollado un procedimiento alternativo para la eliminación de estas divergencias explícitas en todos los órdenes en la densidad. Su procedimiento está basado en el análisis global del desarrollo "naif" en la densidad antes de pasar a la resumación de las divergencias. El método es general y puede aplicarse tanto a sistemas clásicos como cuánticos. Sin embargo, en nuestra opinión el uso del desarrollo en colisiones binarias impide analizar las contribuciones con toda la generalidad que sería deseable.

Por ello, en este capítulo, vamos a considerar de nuevo el problema de la eliminación de las divergencias explícitas, utilizando para ello la representación matricial de la ecuación de Liouville. Nuestro análisis se va a limitar al coeficiente de autodifusión D , que ya estudiamos en el capítulo anterior, y ello por dos razones: primera es el más sencillo matemáticamente y segunda porque también ha sido el coeficiente considerado por Bartis y Oppenheim, lo que facilitará la comparación de ambos métodos. Desde luego, el mismo procedimiento es aplicable a los restantes coeficientes de transporte.

El contenido de este capítulo está organizado del modo siguiente: En la sección 2 se introduce una realización explícita de la representación matricial, análoga a la realizada en otros trabajos, para variables dinámicas, que se utiliza en la sección 3 para efectuar el desarrollo del coeficiente de autodifusión D . La sección 4 está dedicada a introducir en nuestro formalismo la doble transformada de Fourier-Laplace

con el fin de ir comparando los resultados de nuestros desarrollos en la densidad, con los resultados de los trabajos considerados ya como clásicos de Kawasaki y Oppenheim. Utilizando esta representación de nuestros términos en el espacio de Fournier-Laplace, en la sección 5 se efectúa un estudio de las divergencias que nos permitirá una mejor comprensión del origen de las mismas, así como identificar el tipo de contribuciones a las que va asociado. Después de un análisis de estas contribuciones con la ayuda del teorema de factorización que se realiza en la sección 6, pasamos por último, ya a la sección 7, a resumir los distintos términos obteniendo expresiones en las que se ha eliminado la divergencia explícita.

Además de la comparación de nuestros resultados con los obtenidos por Kawasaki y Oppenheim, que ya hemos indicado, pondremos especial énfasis, a lo largo de todos los desarrollos, en la comparación con los resultados recientemente obtenidos por Bartir y Oppenheim, por cuanto entendemos que nuestro trabajo constituye una generalización de aquél.

3.2. JERARQUIA DE ECUACIONES PARA LAS VARIABLES DINAMICAS REPRESENTACION MATRICIAL.

Con objeto de que al estudio de los coeficientes de transporte, y más concretamente al desarrollo de la densidad de los mismos le puedan ser aplicadas las poderosas técnicas de la representación matricial de la ecuación de Liouville, que han sido desarrolladas en el capítulo I, se hace evidente la necesidad de construir un cierto "vector" $\vec{\xi}$ cuya ecuación de evolución sea semejante a la de Liouville y lo que es más importante, que los operadores que lo hagan evolucionar sean los mismos

que tenemos identificados en la primera parte de este trabajo. Para que esto ocurra, el vector $\vec{\phi}$ a construir deberá ser tal que sus componentes satisfagan la jerarquía de ecuaciones B.B.G.K.Y. al igual que ocurría con las componentes del vector función de distribución f . Además, evidentemente, este vector $\vec{\phi}$ deberá cumplir una condición esencial y es que el coeficiente de autodifusión D debe poder expresarse como función de alguna de sus componentes.

Con todo lo dicho, y a la vista de la expresión de Kubo para el coeficiente de autodifusión:²⁸⁾

$$D = T\text{-lim } m^{-2} \int_0^{\infty} dt \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n p_1^x e^{-itL} p_1^x f_N^{\text{eq}} \quad (3.1)$$

introducimos de modo natural la "variable dinámica"

$$\phi_N = p_1^x f_N^{\text{eq}} \quad (3.2)$$

en la que p_1^x representa la componente x de la cantidad de movimiento de la partícula 1 y a partir de la cual se definen las magnitudes reducidas

$$\phi_s = p_1^x f_s^{\text{eq}} = \frac{N!}{(N-s)!} \int d\vec{x}_{s+1} \dots d\vec{x}_N p_1^x f_N^{\text{eq}} \quad (3.3)$$

En este punto hay que señalar una importante diferencia que existe entre nuestra variable dinámica ϕ_N (y sus "compo-

mentos ϕ_s) y las magnitudes análogas definidas por otros autores²⁹⁾. Esta diferencia estriba en el hecho de que nuestras ϕ_s no son simétricas bajo la permutación de partículas entre sí (obsérvese en (3.2) el carácter singular de la partícula 1). Piénsese por otra parte, que nuestro propósito es demostrar que las magnitudes reducidas ϕ_s que acabamos de definir evolucionan en el tiempo de acuerdo con el conjunto de ecuaciones de la jerarquía B.B.G.K.Y., por lo que según acabamos de ver, habremos de tener especial cuidado al utilizar razonamientos de simetría que son usuales en las demostraciones que utilizan magnitudes semejantes.

Por ello y, teniendo en cuenta (3.2), el escalar ϕ_N evolucionará de acuerdo con la ecuación:

$$i\partial_t \phi_N = -L \phi_N \quad (3.4)$$

donde L es el operador "escalar" de Liouville para el que ya introducimos en el capítulo I, la descomposición:

$$L = \sum_{i=1}^N L_i^0 + \sum_{1 < i < j < N} L_{ij}^1 \quad (3.5)$$

Si volvemos a tener en cuenta la definición (3.2) de ϕ_N , es evidente que:

$$i \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \phi_N = 0 \quad (3.6)$$

* Aquí el operador L representa el operador de Liouville de un sistema aislado.

por lo que si derivamos respecto del tiempo la expresión anterior, se obtiene:

$$\int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \left(- \sum_{i=1}^N L_i^0 - \sum_{1 < i < j < N} L_{ij}^i \right) \phi_N = 0$$

(3.7)

y como quiera que esta expresión debe de verificarse siempre independientemente de que haya o no interacciones entre las partículas, nos permite escribir:

$$\int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \sum_{i=1}^N L_i^0 \phi_N = 0$$

(3.8)

$$\int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \sum_{1 < i < j < N} L_{ij}^i \phi_N = 0$$

(3.9)

La primera de estas ecuaciones, esto es (3.8), no presenta ninguna dificultad ya que habida cuenta de la forma que tiene L_i^0 , deberá cumplirse:

$$\int d\vec{x}_i L_i^0 \phi_N = 0$$

(3.10)

Por lo que respecta a la suma de términos incluidos en (3.9), vamos a descomponerla en las dos partes siguientes:

$$\begin{aligned}
 & \int d\vec{x}_i d\vec{x}_j \sum_{1 < i < j < N} L_{ij}^1 \phi_N = \\
 & = \sum_{j \neq 1} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_j L_{1j}^1 \phi_N + \sum_{i < j} \int d\vec{x}_i d\vec{x}_j L_{ij}^1 \phi_N = 0
 \end{aligned}
 \tag{3.11}$$

donde hemos agrupado en la primera suma a todos aquellos términos de (3.9) en que interviene la partícula 1, no apareciendo por consiguiente dicha partícula en el segundo sumando de (3.11).

Los términos en que no aparece la partícula 1 (incluidos en \sum'), son de la forma:

$$\int d\vec{x}_i d\vec{x}_j L_{ij}^1 p_1^x f_N^{eq} = 0
 \tag{3.12}$$

luego habrá de ser también:

$$\sum_{j \neq 1} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_j L_{ij}^1 \phi_N = 0
 \tag{3.13}$$

Obsérvese que los distintos sumandos de esta ecuación se diferencian únicamente en la partícula j que es muda por cuanto se integra sobre las variables de la misma. Se sigue entonces que todos los términos de (3.13) son iguales y que por tanto habrá de ser:

$$\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_j L_{ij}^1 \phi_N = 0
 \tag{3.14}$$

resultado que junto con (3.12) nos proporciona ya:

$$\int d\vec{x}_i d\vec{x}_j L'_{ij} \phi_N = 0 \quad (3.15)$$

en donde i y j pueden tomar ya cualquier valor comprendido entre 1 y N sin ninguna restricción.

Teniendo en cuenta (3.10) y (3.15) es fácil obtener las ecuaciones de evolución de las magnitudes reducidas ϕ_s . En efecto, recordando que ϕ_N generaba las ϕ_s mediante (3.3), integrando convenientemente (3.4) obtenemos:

$$-i\partial_t \phi_s = \frac{N!}{(N-s)!} \int d\vec{x}_{s+1} \dots d\vec{x}_N \left\{ \sum_{i=1}^N L_i^0 + \sum_{1 < i < j < N} L'_{ij} \right\} \phi_N = 0 \quad (3.16)$$

que a la vista de las ecuaciones (3.10) y (3.15) puede escribirse como:

$$\begin{aligned} -i\partial_t \phi_s &= \sum_{i=1}^s L_i^0 \phi_s + \sum_{1 < i < j < s} L'_{ij} \phi_s + \\ &+ \sum_{i=1}^s \int d\vec{x}_{s+1} L'_{i,s+1} \phi_{s+1} \end{aligned}$$

(3.17)

Que no es sino la jerarquía B.B.G.K.Y. para las variables dinámicas reducidas ϕ_s , equivalente a la ecuación de Liouville (3.4). De esta jerarquía se pasa, de forma análoga a

como se hace para las funciones de distribución, a escribir la ecuación matricial:

$$-i\partial_t \vec{\phi} = L \vec{\phi} \quad (3.18)$$

donde el operador matricial L , definido por sus elementos de matriz, es idéntico al de la ecuación matricial para la función de distribución.

Integrando formalmente la ecuación (3.18) se obtiene

$$\vec{\phi}(-t) = e^{-itL} \vec{\phi}(0) \quad (3.19)$$

siendo $\vec{\phi}$, como ya se ha dicho, un vector cuyas componentes son precisamente las magnitudes reducidas ϕ_s , de modo que*

$$\phi_s = \langle s | \vec{\phi} \rangle = \frac{N!}{(N-s)!} \int d\vec{x}_{s+1} \dots d\vec{x}_N \phi_N \quad (3.20)$$

* La notación empleada, $\langle s | \vec{\phi} \rangle$, para designar la componente s del vector $\vec{\phi}$, no presupone la existencia de un producto escalar, sino que se emplea en el mismo sentido que $\langle n | A | m \rangle$ en la referencia 17).

3.3. DESARROLLO EN LA DENSIDAD DEL OPERADOR RESOLVENTE MATRICIAL $R(z)$. PRIMERAS CONTRIBUCIONES AL COEFICIENTE DE AUTODIFUSION.

Recordemos una vez más la expresión del coeficiente de autodifusión D , que en el caso de la clase de sistemas que estamos considerando, viene dado por:

$$D = T\text{-lim } m^{-2} \int_0^{\infty} dt \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N p_1^x e^{-itL} p_1^x f_N^{eq} \quad (3.21)$$

Esta expresión puede escribirse en la representación matricial del apartado anterior como:

$$D = N^{-1} m^{-2} \int_0^{\infty} dt \int d\vec{x}_1 p_1^x \langle (1) | U(t) \vec{\phi}(0) \rangle \quad (3.22)$$

donde hemos introducido el operador de evolución temporal

$$U(t) = e^{-itL} \quad (3.23)$$

y hemos tenido en cuenta que el primer elemento de la matriz $U(t) \vec{\phi}(0)$ es precisamente

$$T\text{-lim } N \int d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N e^{-itL} p_1^x f_N^{eq}$$

Notemos que el límite termodinámico, está automáticamente implícito en la representación matricial introducida, ya que esta sólo es equivalente a la ecuación de Liouville en dicho límite.

Para efectuar el desarrollo en la densidad de (3.22) es útil introducir la descomposición

$$L = L_D + L'_{ND} \quad (3.24)$$

siendo L_D por definición, diagonal en el número de partículas, o sea:

$$\langle (s) | L_D | (r) \rangle = \delta_{r,s} \langle (s) | L | (r) \rangle \quad (3.25)$$

mientras que, también por definición, 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 L , se corresponde con los dos tipos de vértices que introdujimos en la representación matricial. Así, al operador 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 L'_{ND} son operadores de la forma:

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

Por el contrario, 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 .

Haciendo uso de la identidad entre operadores

$$e^{t(A+B)} = e^{tA} + \int_0^t dt_1 e^{(t-t_1)A} B e^{t_1(A+B)} \quad (3.26)$$

y tomando $A = -iL_D$ y $B = -iL_{ND}^i$, obtenemos para el propagador la siguiente expresión:

$$U(t) = U_D(t) + \sum_{m=1}^{\infty} \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{m-1}} d\tau_m U_D(t-\tau_1)(-iL_{ND}^i) \times \\ \times U_D(\tau_1-\tau_2)(-iL_{ND}^i) \dots U_D(\tau_{m-1}-\tau_m)(-iL_{ND}^i)U_D(\tau_m) \quad (3.27)$$

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

$$U_D(t) = e^{-itL_D} \quad (3.28)$$

La sustitución del desarrollo (3.27) en (3.22) proporciona directamente un desarrollo formal del coeficiente de autodifusión en potencias de la densidad.

$$D = \sum_{m=0}^{\infty} D^{(m)} \quad (3.29)$$

Las expresiones de las contribuciones $D^{(m)}$ asociadas a las distintos órdenes en la densidad son extremadamente compactas, al contrario de lo que sucede en el desarrollo en colisiones binarias (B.C.E.), aunque esto no quiere decir que puedan ser calculados explícitamente para potenciales reales entre partículas. Además, las contribuciones en la forma que aparecen en (3.27) presentan una gran transparencia tanto física como matemática al realizarse toda la descripción en el espacio de las fases y mediante operadores de evolución de grupos reducidos de partículas. La expresión del término de orden m es:

$$D^{(m)} = \lim_{t \rightarrow \infty} N^{-1} m^{-2} \int_0^t d\tau \int_0^{\tau} d\tau_1 \dots \int_0^{\tau_{m-1}} d\tau_m \int d\vec{x}_1 p_1^x \times$$

$$\times \langle (1) | U_D(\tau - \tau_1) (-iL_{ND}^I) U_D(\tau_1 - \tau_2) (-iL_{ND}^I) \dots$$

$$\dots U_D(\tau_{m-1} - \tau_m) (-iL_{ND}^I) U_D(\tau_m) \vec{\phi}(0) \rangle$$

(3.30)

Al pasar a una notación explícita de las componentes que aparecen en esta expresión, es evidente que las distintas secuencias de operadores actuarán sobre la magnitud reducida $\phi_{m+1}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_{m+1})$, a la cual le es aplicable un desarrollo en cluster análogo al utilizado para las funciones de distribución reducidas, sin más que escribir:

$$\phi_{m+1} = P_1^x \int P_{m+1}^{eq}(\Gamma_m) \quad (3.31)$$

En particular, podemos descomponer ϕ_{m+1} en una parte libre de correlaciones, $\phi_{m+1,V}$ y una parte correlacionada $\phi_{m+1,C}$ definidas por:

$$\begin{aligned} \phi_{m+1,V} &= P_1^x P_{m+1}^{eq}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_{m+1}; 0_{m+1}) \\ &= P_1^x \prod_{i=1}^{m+1} f_1^{eq}(\vec{p}_i) \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\phi_{m+1,C} = P_1^x \int_{\Gamma_{m+1} \neq 0_{m+1}} P_{m+1}^{eq}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{m+1}; \Gamma_{m+1}) \quad (3.33)$$

A continuación, y a modo de ejemplo, damos los primeros términos del desarrollo en la densidad del coeficiente de auto-difusión, obtenidos a partir de (3.30).

a) Contribución de orden cero:

$$D^{(0)} = \lim_{t \rightarrow \infty} N^{-1} m^{-2} \int_0^t d\tau \int d\vec{x}_1 P_1^x \langle (1) | U_D(\tau) \vec{\phi}(0) \rangle \quad (3.34)$$

Pero teniendo en cuenta que $U_D(\tau)$ es diagonal en el número de partículas, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 D^{(0)} &= \lim_{t \rightarrow \infty} N^{-1} m^{-2} \int_0^t d\tau \int d\vec{x}_1 p_1^x \langle (1) | U_D(\tau) | (1) \rangle \langle (1) | \vec{\phi}(0) \rangle = \\
 &= \lim_{t \rightarrow \infty} m^{-2} \int_0^t d\tau \int d\vec{x}_1 p_1^x e^{-i\tau L_0^O} p_1^x f_1^{eq}(\vec{p}_1)
 \end{aligned}
 \tag{3.35}$$

ya que para un sistema constituido por una única partícula es evidente que $\langle (1) | U_D(\tau) | (1) \rangle = \exp(-i\tau L_0^O)$.

Procediendo de la misma forma, se obtiene sin ninguna dificultad las siguientes contribuciones:

b) Orden uno

$$\begin{aligned}
 D^{(1)} &= \lim_{t \rightarrow \infty} N m^{-2} \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau_1 \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 p_1^x e^{-i(\tau-\tau_1)L_1^O} \\
 &\quad (-iL_{12}^O) e^{-i\tau L_{12}^O} p_1^x f_2^{eq}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)
 \end{aligned}
 \tag{3.36}$$

c) Orden dos

$$\begin{aligned}
 D^{(2)} &= \lim_{t \rightarrow \infty} N^2 m^{-2} \int d\vec{x}_1 p_1^x \int d\vec{x}_2 \int dx_3 \int_0^t d\tau \int_0^{\tau_1} d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \\
 &\quad e^{-i(\tau-\tau_1)L_1^O} (-iL_{12}^O) e^{-i(\tau_1-\tau_2)L_{12}^O} (-iL_{13}^O - iL_{23}^O) \times
 \end{aligned}$$

$$x \quad e^{-i\tau_2 L_{123}} \quad p_1^x \quad f_3^{eq}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) \quad (3.37)$$

En estas expresiones es

$$L_{12\dots s} = \sum_{i=1}^s L_i^0 + \sum_{i<j}^s L_{ij}^1 \quad (3.38)$$

es decir el liouvilliano de un grupo aislado de s partículas.

El proceso puede continuarse, siendo evidente la estructura de la contribución m -sima, por lo que no insistiremos mas en este punto. Sin embargo, es conveniente observar que cuando se introduce el desarrollo en cluster de f_{m+1}^{eq} , cada término se descompone en una serie de sumandos, correspondiendo cada uno de ellos a una d.c.p. inicial (a la derecha de la expresión). Esta descomposición puede ilustrarse muy fácilmente mediante una modificación trivial de la representación diagramática de Balescu que utilizamos en el primer capítulo. Además de los diagramas elementales (vértices A y B), vamos a representar el operador de evolución de s partículas $\exp(-i\tau L_{12\dots s})$ mediante un círculo rayado en el que entran s líneas por la derecha saliendo el mismo número de ellas por la izquierda (fig. 3.1). Recordemos además que las partículas inicialmente correlacionadas entre sí, se unen mediante una línea a la derecha del diagrama. En la figura 3.2 hemos representado los distintos diagramas que contribuyen a (3.37).

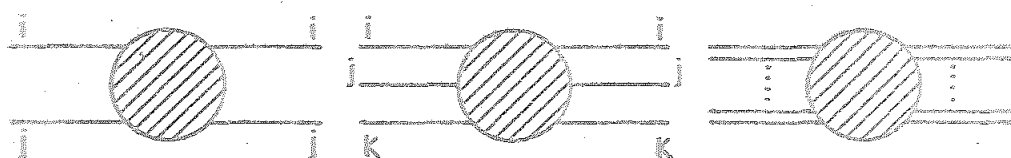


Fig. 3.1 Diagramas bloque utilizados para representar el operador de evolución (diagonal) de un grupo de partículas.

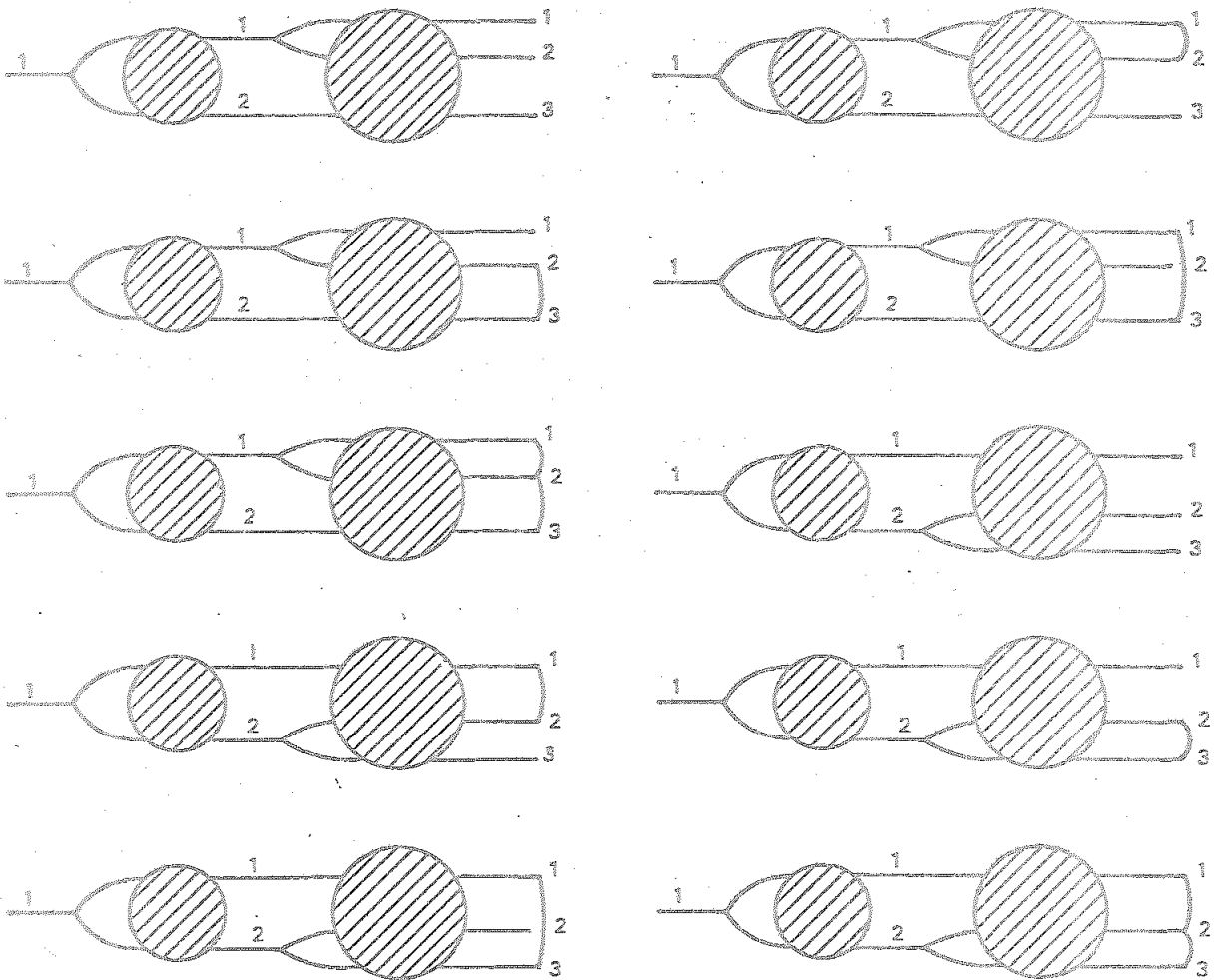


Fig. 3.2 Representación mediante diagramas bloque de las distintas contribuciones a $D^{(2)}$

3.4 REPRESENTACION DE FOURIER-LAPLACE

Como es bien sabido, todas las $D^{(m)}$ presentan una divergencia explícita en t , característica de este tipo de desarrollos, tal y como anunciábamos en la introducción. Esta divergencia puede ponerse de manifiesto directamente en (3.34)-(3.36) sin más que utilizar las propiedades de las funciones de distribución reducidas de equilibrio, pero se ve más fácilmente si previamente se introduce la transformada de Laplace, cuya definición hemos dado en el capítulo 1. Por otra parte mediante una simple inspección de nuestras ecuaciones puede verse que lo que tenemos en realidad no es sino productos de convolución. Por ello, nuestras expresiones pueden escribirse directamente en el espacio de Laplace sin más que suprimir las integrales respecto de las variables temporales y sustituir cada operador por su correspondiente imagen.

Esto se comprenderá más fácilmente, si nos damos cuenta de que podemos escribir formalmente:

$$\begin{aligned}
 D &= \lim_{iz \rightarrow 0^+} N^{-1} m^{-2} \int_0^{\infty} d\tau e^{-iz\tau} \int d\vec{x}_1 p_1^x \langle 1 | e^{-i\tau L} \vec{\phi}(0) \rangle = \\
 &= \lim_{iz \rightarrow 0^+} -i \int d\vec{x}_1 p_1^x \langle 1 | R(z) \vec{\phi}(0) \rangle
 \end{aligned}
 \tag{3.39}$$

siendo

$$-i R(z) = T \{ e^{-i\tau L} \}
 \tag{3.40}$$

el resolvente matricial de nuestro sistema.

Así, teniendo en cuenta la transformada de Laplace de los distintos operadores:

$$R_0(z) = T\{e^{-i\tau L_0}\} = -i (L_0 - z)^{-1} \quad (3.41)$$

y

$$R_{12\dots s}(z) = T\{e^{-i\tau L_{12\dots s}}\} = -i (L_{12\dots s} - z)^{-1} \quad (3.42)$$

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

$$\begin{aligned} D^{(0)} &= \lim_{iz \rightarrow 0^+} m^{-2} \int d\vec{x}_1 p_1^x (-i) (L_0 - z)^{-1} p_1^x f_1(\vec{p}_1) = \\ &= \lim_{iz \rightarrow 0^+} (-iz)^{-1} m^{-2} \int d\vec{x}_1 (p_1^x)^2 f_1(\vec{p}_1) \end{aligned} \quad (3.43)$$

$$\begin{aligned} D^{(1)} &= \lim_{iz \rightarrow 0^+} Nm^{-2} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 p_1^x (-i) (L_0 - z)^{-1} \times \\ &\quad \times (-iL_{12}^{\dagger}) (-i) R_{12}(z) p_1^x f_2^{eq}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \end{aligned} \quad (3.44)$$

$$\begin{aligned}
D^{(2)} &= \lim_{iz \rightarrow 0^+} (N/m)^2 \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 p_1^x (L_0 - z)^{-1} \times \\
&\times (-iL_{12}^I)(-i) R_{12}(z) (-iL_{13}^I - iL_{23}^I)(-i) R_{123}(z) \times \\
&\times p_1^x f_3^{eq}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) \quad (3.45)
\end{aligned}$$

Anunciábamos también en la introducción, que además de esta 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 un sistema bidimensional, el primer término divergente es de orden dos en la densidad, es decir aquél 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.

La forma más sencilla de poner de manifiesto esta divergencia implícita consiste en introducir en nuestro formalismo la transformada de Fourier. Esto no va a permitir, además, el contar con los elementos necesarios para comparar nuestros resultados con los que se obtienen cuando el desarrollo en la densidad se realiza introduciendo la B.C.E.

Definimos pues la transformada de Fourier de una función que dependa de $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_p$ en la forma*:

* Normalmente, con objeto de no complicar la escritura de las expresiones, representaremos al multivector $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_p)$ con la votación \vec{r}^p y de forma análoga haremos con las variables \vec{k}_i del espacio de Fourier.

$$g(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_p) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_p e^{i\vec{k}^p \cdot \vec{r}^p} g(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_p) \quad (3.46)$$

La fórmula de inversión de (3.46) para un sistema finito es:

$$g(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_p) = \Omega^{-p} \int_{\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_p} e^{-i\vec{k}^p \cdot \vec{r}^p} g(\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_p) \quad (3.47)$$

De la misma forma, los elementos de matriz de un operador cualquiera O en el espacio de Fourier, quedan definidos por* :

$$\begin{aligned} O(\vec{k}^p | \vec{k}'^p) &= \langle \vec{k}'^p | O | \vec{k}^p \rangle = \\ &= \Omega^{-p} \int d\vec{r}^p e^{-i\vec{k}'^p \cdot \vec{r}^p} O e^{-i\vec{k}^p \cdot \vec{r}^p} \end{aligned} \quad (3.48)$$

Obsérvese que las funciones elegidas como base del espacio de Fourier son ortonormales. En efecto, sin más que aplicar la definición (3.48) al operador identidad I , se obtiene:

* Emplearemos indistintamente ambas notaciones para representar los elementos de matriz de operadores, siempre que no exista confusión con la "proyección" del mismo operador sobre un grupo dado de partículas.

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{k}'^P | \vec{k}^P \rangle &= \Omega^{-P} \int d\vec{r}^P e^{-i\vec{k}'^P \cdot \vec{r}^P} e^{i\vec{k}^P \cdot \vec{r}^P} = \\
 &= \prod_{i=1}^P \delta^{kr}(\vec{k}'_i - \vec{k}_i)
 \end{aligned}
 \tag{3.49}$$

pudiéndose comprobar fácilmente también, que verifican la relación de cierre

$$\sum_{\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_P} \langle \vec{k}^P | \vec{k}^P \rangle \langle \vec{k}^P | = I
 \tag{3.50}$$

Pasemos a continuación, al igual que hicimos cuando se introdujo la transformada de Laplace, a estudiar las transformadas de Fourier de los distintos operadores. Así, puede verse fácilmente que el resolvente sin perturbar $R_0(z)$ es diagonal en esta representación. En efecto

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{k}'^P | R_0(z) | \vec{k}^P \rangle &= \Omega^{-P} \int d\vec{r}^P e^{-i\vec{k}'^P \cdot \vec{r}^P} (L_0 - z)^{-1} e^{i\vec{k}^P \cdot \vec{r}^P} = \\
 &= \{ \vec{p}^P \cdot \vec{k}^P / m - z \}^{-1} \prod_{i=1}^P \delta^{kr}(\vec{k}'_i - \vec{k}_i)
 \end{aligned}
 \tag{3.51}$$

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

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

$$L_{ij}^1 = i\vec{F}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \cdot (\partial/\partial\vec{p}_i - \partial/\partial\vec{p}_j) \quad (3.52)$$

y la definición (3.48), tenemos:

$$\begin{aligned} L_{ij}^1(\vec{k}^P|\vec{k}'^P) &= \Omega^{-P} \int d\vec{r}^P e^{-i\vec{k}'^P \cdot \vec{r}^P} i\vec{F}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \cdot \\ &\quad \cdot (\partial/\partial\vec{p}_i - \partial/\partial\vec{p}_j) e^{i\vec{k}^P \cdot \vec{r}^P} = \\ &= \Omega^{-P} \int d\vec{r}^P e^{-i(\vec{k}'^P - \vec{k}^P) \cdot \vec{r}^P} i\vec{F}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \cdot \\ &\quad \cdot (\partial/\partial\vec{p}_i - \partial/\partial\vec{p}_j) \end{aligned} \quad (3.53)$$

Supongamos 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:

$$\begin{aligned} L_{12}^1(\vec{k}^P|\vec{k}'^P) &= i\Omega^{-2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{-i(\vec{k}'^2 - \vec{k}^2) \cdot \vec{r}^2} \vec{F}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \cdot \\ &\quad \cdot (\partial/\partial\vec{p}_1 - \partial/\partial\vec{p}_2) \prod_{i=3}^P e^{i\vec{k}^i \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}'_i)} \end{aligned} \quad (3.54)$$

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

Si escribimos la expresión (3.54) en función de las variables \vec{r}_2 y $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, nos queda entonces

$$L_{12}^i(\vec{k}^p | \vec{k}'^p) = i\Omega^{-1} \int d\vec{r}_{12} e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}'_1) \cdot \vec{r}_{12}} F(|\vec{r}_{12}|) \cdot \\ \cdot (\partial/\partial \vec{p}_1 - \partial/\partial \vec{p}_2) \delta^{kr}(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}'_1 - \vec{k}'_2) \times \\ \times \prod_{i=3}^p \delta(\vec{k}_i - \vec{k}'_i) \quad (3.55)$$

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

A partir de aquí, la demostración de la misma propiedad para el núcleo binario

$$L_{12}^i R_{12}(z)$$

es elemental, ya que basta desarrollar $R_{12}(z)$ en la forma

$$R_{12}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} R_0(z) (-L_{12}^i R_0(z))^n$$

y tener en cuenta el carácter diagonal de los $R_0(z)$.

Finalmente, veamos otra importante propiedad que tiene el núcleo binario $L'_{12} R_{12}(z)$, y es la de ser proporcional a Ω^{-1} en el límite termodinámico. En efecto, consideremos un término cualquiera de (3.5) que corresponda a $n=p$. El elemento de matriz correspondiente será

$$\langle \vec{k}^p | L'_{12} R_0(z) L'_{12} R_0(z) \dots L'_{12} R_0(z) | \vec{k}^p \rangle \quad (3.57)$$

y si se introduce la relación de cierre entre cada dos operadores de esta expresión y se tiene en cuenta el carácter diagonal de R_0 así como (3.55), queda en la forma:

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}_1} \langle \vec{k}^p | L'_{12} | \vec{k}_1 \rangle f(\vec{k}_1) \sum_{\vec{k}_2} \langle \vec{k}_1 | L'_{12} | \vec{k}_2 \rangle f(\vec{k}_2) \dots \\ \dots \sum_{\vec{k}_p} \langle \vec{k}_p | L'_{12} | \vec{k} \rangle f(\vec{k}) \end{aligned} \quad (3.58)$$

siendo

$$f(\vec{k}) = \left(\vec{p} \cdot \vec{k} / m - z \right)^{-1} \quad (3.59)$$

En el límite termodinámico podemos sustituir

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

con lo que se introducen p factores V y puesto que hay un total de p+1 operadores L_{12}^i , de (3.54) se sigue entonces que en el límite termodinámico es

$$\langle \vec{k}' | L_{12}^i R_{12} | \vec{k} \rangle \approx \Omega^{-1} \tag{3.60}$$

Comparación con los resultados de Kawassaki y Oppenheim

Tenemos ya los elementos necesarios para escribir en el espacio de Fourier-Laplace las expresiones (3.43)-(3.45) que representan las distintas contribuciones al coeficiente de auto-difusión D. Sin embargo, con objeto de comparar nuestros resultados con los de Kawassaki y Oppenheim, hemos de recordar un punto muy importante y es que el desarrollo en la densidad que hemos efectuado es esencialmente distinto del ya clásico desarrollo en colisiones binarias, el cual viene dado por

$$R(z) = R_0(z) - \sum_{\alpha} R_0(z) T_{\alpha} R_0(z) + \sum_{\alpha \beta} R_0(z) T_{\alpha} R_0(z) T_{\beta} R_0(z) - \dots \tag{3.61}$$

donde T_{α} es el operador de colisión binaria del par de partículas α , indicando la prima en el sumatorio respecto de β que el desarrollo (3.61) de $R(z)$ no puede contener términos en que aparezcan de forma consecutiva un operador T referido al mismo par de partículas. El significado de (3.61) y la forma de obtenerlo es por demás tan conocido que no entramos aquí en más detalles, limitándonos simplemente a señalar la relación que existe entre el operador T de colisión binaria y los operadores de nuestra teoría. Para ello, si aplicamos (3.61) al resolvente de dos partículas, se tiene:

$$R_{\alpha}(z) = R_0(z) - R_0(z) T_{\alpha} R_0(z) \quad (3.62)$$

de donde, sin más que despejar*

$$T_{\alpha} R_0(z) = L_{\alpha}^{\dagger} R_{\alpha}(z)$$

$$R_0(z) T_{\alpha} = R_{\alpha}(z) L_{\alpha}^{\dagger} \quad (3.63)$$

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

- a) Es diagonal en los vectores de onda \vec{k} asociados a partículas que no son las del par α .
- b) Conserva la suma de los vectores de onda de las partículas que interaccionan.
- c) En el límite termodinámico es proporcional a Ω^{-1} .

Con los tres elementos que acabamos de definir: transformada de Laplace, transformada de Fourier y desarrollo en colisiones binarias de $R(z)$, podemos escribir las primeras contribuciones al coeficiente de autodifusión en la siguiente forma:

* Obsérvese que por la forma en que definimos la transformada de Laplace, el operador de colisión binaria que acabamos de definir y el que generalmente aparece en la literatura se relacionan por

$$(-i) T_{\alpha, k, 0} = T_{\alpha}$$

$$\begin{aligned}
 D^{(0)} &= \lim_{iz \rightarrow 0^+} -im^{-2} \int d\vec{p}_1 p_1^x \langle 0 | R_0(z) | 0 \rangle p_1^x f_1(\vec{p}_1) = \\
 &= \lim_{iz \rightarrow 0^+} (-iz)^{-1} m^{-2} \int d\vec{p}_1 (p_1^x)^2 f_1(\vec{p}_1)
 \end{aligned}
 \tag{3.64}$$

$$\begin{aligned}
 D^{(1)} &= \lim_{iz \rightarrow 0^+} -Nm^{-2} \int_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 p_1^x \times \\
 &\times \langle 0 | R_0(z) (-iL'_{12}) R_{12}(z) | \vec{k}_1, \vec{k}_2 \rangle p_1^x P^*(\vec{p}_1, \vec{p}_2 | \vec{k}_1, \vec{k}_2)
 \end{aligned}
 \tag{3.65}$$

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

Si del mismo modo que Kawasaki y Oppenheim consideramos sólo las contribuciones que se obtienen de considerar al sistema libre de correlaciones espaciales, esto es considerando que, $f_2^{eq}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)$, entonces es evidente que (3.65) puede escribirse como

$$\begin{aligned}
 D^{(1)} &= \lim_{iz \rightarrow 0^+} -Nm^{-2} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 p_1^x \langle 0 | R_0(z) (-iL'_{12}) R_{12}(z) | 0 \rangle \times \\
 &\times p_1^x f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) = \\
 &= \lim_{iz \rightarrow 0^+} i(-iz)^2 Nm^{-2} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 p_1^x \langle 0 | T_{12}(z) | 0 \rangle \times \\
 &\times p_1^x f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)
 \end{aligned}
 \tag{3.66}$$

Las ecuaciones (3.64) y (3.67) son ya las mismas expresiones que las de Kawasaki y Oppenheim, siendo evidente la reobtención de los resultados sin más que introducir en nuestro formalismo el desarrollo de colisiones binarias y escoger la secuencia de colisiones correspondientes a las distintas contribuciones. Así, para el segundo orden de la densidad, en ausencia de correlaciones espaciales, se encuentra

$$D^{(2)} = D_1^{(2)} + D_2^{(2)} \quad (3.67)$$

con

$$D_1^{(2)} = \lim_{iz \rightarrow 0^+} -(-iz)^{-3} (N/m)^2 \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 P_1^x T_{12}(0|0) \times \\ \times \{ T_{13}(0\ 0) + T_{23}(0\ 0) \} P_1^x f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) f_1(\vec{p}_3) \quad (3.68)$$

y

$$D_2^{(2)} = \lim_{iz \rightarrow 0^+} -1/2 (iz)^{-2} (N/m)^2 \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 \langle 0 | \tau(123) | \rangle \times \\ \times P_1^x f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) f_1(\vec{p}_3) \quad (3.69)$$

siendo $\tau(123)$ el operador de colisión de tres cuerpos que aparece en las referencias 24 y 25.

3.5. DIVERGENCIA LOGARITMICA. SU ORIGEN

Las ecuaciones anteriormente escritas manifiestan desde luego una divergencia explícita en el límite $iz \rightarrow 0^+$ a la que ya nos hemos referido en anteriores ocasiones. Sin embargo,

no será este el tema que estudiaremos en este apartado sino que será otro tipo de divergencias que hemos venido llamando logarítmicas, debido a que en la resumación que algunos autores han seguido para eliminarlas²³), han aparecido términos logarítmicos en la densidad al desarrollar los distintos coeficientes de transporte. Hemos de advertir, no obstante, que no pretendemos ser aquí excesivamente explícitos, en nuestro tratamiento, dado que sobre este tema existe una abundante bibliografía* y actualmente parece aceptado el origen de las mismas:

Una diferencia importante entre la divergencia explícita en z y la divergencia implícita, consiste en que mientras que aquélla es del mismo orden (divergente) para todos los términos de una misma contribución, en ésta el orden de la divergencia no lo da el número de partículas sino el proceso de colisión que sufran, siendo los más divergentes los denominados de "recolisión". Ello hace que desde un punto de vista matemático, los procedimientos a seguir para la consecución de expresiones convergentes, sean diferentes por completo en ambos casos.

Empezaremos recordando que el significado del operador resolvente $R_{12\dots s}(z)$ de un grupo de s partículas no era otro que el de hacer evolucionar a dicho grupo de forma que las s partículas podían interaccionar entre sí de todas las formas posibles con independencia del resto del sistema. Así, de todos los términos incluidos en el diagrama bloque de la figura 3.2. a, seleccionamos aquellos que tienen la forma de la figura 3.3.

* Ver por ejemplo referencia 20 y referencias citadas allí.

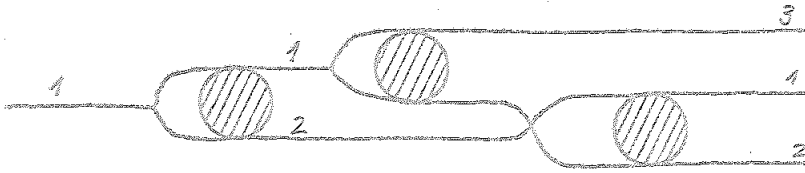


Fig. 3.3 Diagrama bloque correspondiente a un proceso típico de "recolisión".

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 interaccionando entre sí al menos una vez, mientras que la partícula 3 evoluciona libremente; a continuación, es la partícula 2 la que evoluciona sin interaccionar mientras que la 1 y la 3 lo hacen entre sí de todas las formas posibles. Al proceso completo, representado en la citada 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 a nuestro coeficiente de autodifusión es:

$$\begin{aligned}
 D_r^{(2)} = & \lim_{iz \rightarrow 0^+} i(N/m)^2 \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 p_1^x \langle 0 | R_0(z) (-iL_{12}^I) \times \\
 & \times R_{12}(z) (-iL_{13}^I) R_{13,2}(z) (-iL_{12}^I) R_{12,3}(z) | 0 \rangle \times \\
 & \times p_1^x f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) f_1(\vec{p}_3) \quad (3.70)
 \end{aligned}$$

donde hemos definido el nuevo operador

$$R_{ij,k}(z) = (L_{ij} + L_k^0 - z)^{-1} \quad (3.71)$$

que desde luego seguirá verificando las ecuaciones (3.63).
Teniendo en cuenta éstas, podemos escribir ya

$$D_r^{(2)} = \lim_{iz \rightarrow 0^+} -i(N/m)^2 \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 p_1^x \langle 0 | R_0(z) T_{12}(z) R_0(z) \times \\ \times T_{13}(z) R_0(z) T_{12}(z) R_0(z) | 0 \rangle p_1^x f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) f_1(\vec{p}_3) \quad (3.72)$$

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:

$$D_r^{(2)} = \lim_{iz \rightarrow 0^+} -i(N/mz)^2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 p_1^x \langle 0 | T_{12}(z) | \vec{k} \rangle \times \\ \times \{ \vec{p} \cdot \vec{k} / m - z \}^{-1} \langle \vec{k} | T_{13}(z) | \vec{k}' \rangle \{ \vec{p} \cdot \vec{k}' / m - z \}^{-1} \times \\ \times \langle \vec{k} | T_{12}(z) | 0 \rangle p_1^x f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) f_1(\vec{p}_3) \quad (3.73)$$

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

$$\begin{aligned}
 \vec{k}_1 + \vec{k}_2 &= 0 & \vec{k}_3 &= 0 \\
 \vec{k}_1 + \vec{k}_3 &= \vec{k}'_1 + \vec{k}'_3 & \vec{k}_2 &= -k_2 \\
 \vec{k}'_1 + \vec{k}'_2 &= 0 & \vec{k}'_3 &= 0
 \end{aligned} \tag{3.74}$$

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

$$\begin{aligned}
 (\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3) &\equiv (\vec{k}, -\vec{k}, 0) \\
 (\vec{k}'_1, \vec{k}'_2, \vec{k}'_3) &\equiv (\vec{k}, -\vec{k}, 0)
 \end{aligned} \tag{3.75}$$

de forma que

$$\begin{aligned}
 D_{Br}^{(2)} &= \lim_{iz \rightarrow 0^+} -i(N/mz)^2 \int_{\vec{k}} d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 p_1^x \langle 0 | T_{12}(z) | \vec{k}, -\vec{k}, 0 \rangle \\
 &\times \{ (\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \cdot \vec{k}/m - z \}^{-1} \langle \vec{k}, -\vec{k}, 0 | T_{13}(z) | \vec{k}, -\vec{k}, 0 \rangle \times \\
 &\times \{ (\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \cdot \vec{k}/m - z \}^{-1} \langle \vec{k}, -\vec{k}, 0 | T_{12}(z) | 0, 0, 0 \rangle \times \\
 &\times p_1^x f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) f_1(\vec{p}_3)
 \end{aligned} \tag{3.76}$$

Si pasamos ahora al límite termodinámico, el carácter discreto del vector de onda, pasa a ser continuo y la suma sobre el vector de onda \vec{k} se puede sustituir por una integral de acuerdo con la expresión

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \Omega / (2\pi)^d \int d\vec{k} \quad (3.77)$$

siendo d la dimensión de nuestro sistema. Según todo lo anterior, en el límite termodinámico podemos escribir

$$\begin{aligned} D_r^{(2)} = & \lim_{iz \rightarrow 0^+} -i(N/mz)^2 \Omega / (2\pi)^d \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 \int d\vec{k} p_1^x \times \\ & \times \langle 0 | T_{12}(z) | \vec{k}, -\vec{k}, 0 \rangle \{ (\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \cdot \vec{k} / m - z \}^{-1} \times \\ & \times \langle \vec{k}, -\vec{k}, 0 | T_{13}(z) | \vec{k}, -\vec{k}, 0 \rangle \{ (\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \cdot \vec{k} / m - z \}^{-1} \times \\ & \times \langle \vec{k}, -\vec{k}, 0 | T_{12}(z) | 0 \rangle p_1^x f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) f_1(\vec{p}_3) \end{aligned} \quad (3.78)$$

Examinemos ahora la integral sobre \vec{k} en el límite $z \rightarrow 0$. Puesto que para pequeños valores de $|\vec{k}|$ los T_α 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 claramente divergente en las proximidades de $\vec{k} = 0$.

Analizaremos a continuación el origen físico de estas divergencias. Para ello, recordemos que la transformación de Fourier que hemos efectuado venía definida por:

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

Ahora bien, como pone de manifiesto la propia ecuación (3.78), 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. Quiere esto decir, que la transformada de Fourier, es equivalente a la que resultaría de considerar

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

(3.79)

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

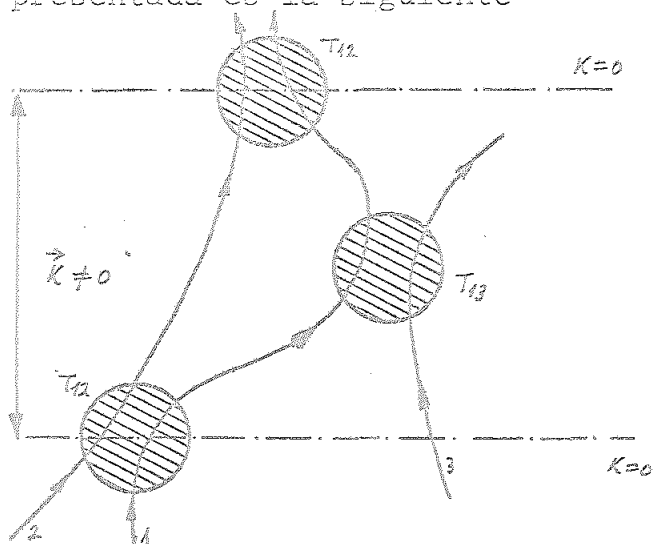
$$\lim_{k \rightarrow 0} k f(\vec{k}) = \lim_{r \rightarrow \infty} f(\vec{r}) \quad (3.80)$$

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 asocia-

* Como ya anunciábamos, nuestros razonamientos no pretenden ser extremadamente rigurosos. Así no puede tomarse el límite $z \rightarrow 0$ antes de efectuar las integrales. Sin embargo debemos decir que vuelve a obtenerse este mismo resultado, efectuando los cálculos de una forma totalmente rigurosa. Para más detalle puede verse la referencia 38.

da 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 presentada es la siguiente



Con objeto de comprender mejor el origen de esta divergencia, obsérvese que para poder tomar límites correspondientes a valores pequeños \vec{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 creó 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 (13), debe hacerse prácticamente nula, estando relacionados ambos parámetros por

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

(3.81)

con lo que esta situación coincide por la encontrada anteriormente cuando estudiábamos el problema de las correlaciones de largo alcance en las ecuaciones cinéticas.¹⁶⁾

Como puede verse claramente, las divergencias implícitas aparecen en unas secuencias 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 3 operadores de colisión binaria T_0 . Aquellas contribuciones con 4 o más T_0 en las que intervienen colisiones en 3 partículas, no serán tan divergentes puesto que por cada operador T a partir del cuarto, incluimos un factor k^{-1} pero también un nuevo vector de onda y una integración sobre el mismo. En general, siguiendo este tipo de razonamientos, puede verse fácilmente que las contribuciones más divergentes serán aquellas en que n partículas interaccionan entre sí mediante n operadores T diferentes.

3.6. ANALISIS DE LAS CONTRIBUCIONES

Una vez que hemos demostrado la corrección del desarrollo de la densidad que formulamos en el apartado tercero de este capítulo, pasamos a estudiar el objetivo fundamental del mismo que, según anunciamos en la introducción, consistía en la eliminación de las divergencias explícitas. Esto nos permitirá poner de manifiesto la extraordinaria potencia que alcanza nuestro formalismo con la inclusión del teorema de factorización.

Para ello, recordemos que las divergencias explícitas están asociadas con la presencia de propagadores libres, (que en el espacio de Laplace daban factores z^{-1}), es decir sin interacciones, actuando sobre expresiones independientes de las posiciones, o sea lo que en lenguaje matricial llamamos estados

intermedios de vacío. En todo caso este hecho será puesto de manifiesto más adelante.

Partimos entonces de la expresión del coeficiente de auto-difusión (3.22), que al introducir las paternas de correlación dinámica, puede escribirse en la forma:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} N^{-1} m^{-2} \int_0^t d\tau \int d\vec{x}_1 p_1^x \sum_l \sum_{\Gamma_1} \langle 1 | U(\tau) | 1, \Gamma_1 \rangle \times$$

$$\times p_1^x p_1^{eq}(\Gamma_1)$$

(3.82)

Por otro lado, utilizando la identidad (3.26) con $A = -iL^0$ y $B = -iL^1$ obtenemos:

$$U(\tau) = U_0(\tau) + U_0(\tau) \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \int_0^{\tau} d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \cdots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n \times$$

$$\times L^1(\tau_1) L^1(\tau_2) \cdots L^1(\tau_n)$$

(3.83)

donde los operadores U_0 y $L^1(\tau_i)$ ya han sido definidos anteriormente en (1.67).

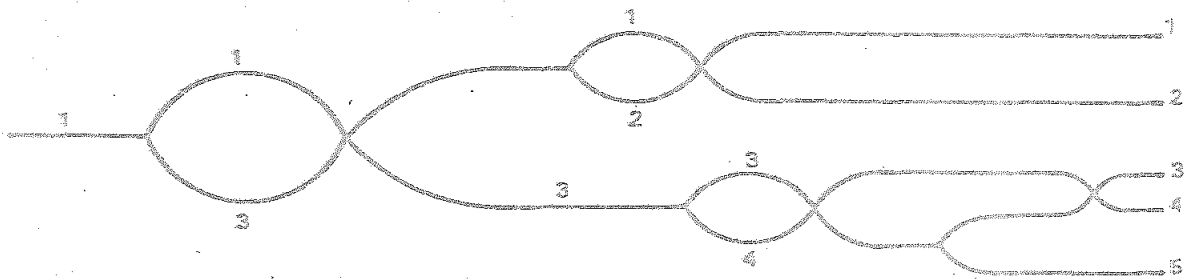


Fig. 3.4 Ejemplo de contribución de tipo S , correspondiente a la secuencia de operadores $L'_{13}(\tau_1) L'_{13}(\tau_2) L'_{12}(\tau_3) L'_{12}(\tau_4) L'_{34}(\tau_5) L'_{34}(\tau_6) L'_{45}(\tau_7) L'_{34}(\tau_8)$. En este caso $i=2$, $\{\alpha\}=\{1,2\}$ y $\{\beta\}=\{3,4,5\}$

Consideremos una contribución de tipo S , definida en el capítulo 1 cuando estudiábamos el teorema de factorización, y la clase que genera.

Como hemos visto, el teorema de factorización establece que si la contribución de tipo S es de la forma*

$$\begin{aligned} \langle 1 | U(\tau) | 1, \tau_1 \rangle_S &= U_0(\tau) (-i)^N \int_0^\tau d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \cdots \int_0^{\tau_{i-1}} d\tau_{i+1} \\ &\int_0^{\tau_{i+1}} d\tau_{i+2} \cdots \int_0^{\tau_{i+p}} d\tau_{i+p+1} \cdots \int_0^{\tau_{i+p+q-1}} d\tau_{i+p+q} L'(\tau_1) \\ &L'(\tau_2) \cdots L'(\tau_i) L'_{\alpha_1}(\tau_{i+1}) \cdots L'_{\alpha_p}(\tau_{i+p}) L'_{\beta_1}(\tau_{i+p+1}) \cdots \\ &\cdots L'_{\beta_p}(\tau_{i+p+q}) \end{aligned} \quad (3.84)$$

* En relación con la notación que vamos a utilizar, debe señalarse que especificar el par de partículas que intervienen en la interacción determina de forma única el elemento de matriz de L' de que se trata. En efecto, si las dos partículas aparecen de nuevo a la izquierda del operador considerado, este será L'_D , mientras que si una de ellas no aparece será L'_{ND} .

la suma de todas las contribuciones de la clase generada por S, puede escribirse como:

$$\sum_{j \in \text{clase S}} \langle 1 | U(\tau) | 1, \Gamma_1 \rangle = \int_0^\tau d\tau' A(\tau - \tau') g_\alpha(\tau') g_\beta(\tau') \quad (3.85)$$

siendo en esta expresión

$$A(\tau - \tau') = (2\pi)^{-1} \oint dz \exp(-iz(\tau - \tau')) R_0(z) (-L_1^1) R_0(z) \dots \dots R_0(z) (-L_1^1) \quad (3.86)$$

$$g_\alpha(\tau') = U_0(\tau') (-i)^P \int_0^{\tau'} d\tau_1 \dots \int_0^{\tau_{p-1}} d\tau_p L_{\alpha_1}^1(\tau_1) \dots L_{\alpha_p}^1(\tau_p) \quad (3.87)$$

$$g_\beta(\tau') = U_0(\tau') (-i)^Q \int_0^{\tau'} d\tau_1 \dots \int_0^{\tau_{q-1}} d\tau_q L_{\beta_1}^1(\tau_1) \dots L_{\beta_q}^1(\tau_q) \quad (3.88)$$

Si ahora introducimos el desarrollo (3.83) en la expresión del coeficiente de autodifusión (3.82), obtenemos una suma de términos de la forma:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} N^{-1} m^{-2} \int_0^t d\tau \int d\vec{x}_1 p_1^x \langle 1 | U(\tau) | 1, \Gamma_1 \rangle_j p_1^x p_1^{eq}(\tau_1) \quad (3.89)$$

Por extensión, diremos entonces que una expresión de este tipo es semiconectada si $\langle 1 | U(\tau) | 1, \Gamma_1 \rangle$ pertenece a la clase de una contribución de tipo S y además $p_1^{eq}(\Gamma_1)$ no contiene funciones de correlación que relacionen los dos grupos de partículas $\{\alpha\}$ y $\{\beta\}$ que evolucionan separadamente. Así, por ejemplo, el operador representado diagramáticamente en la figura 3.4 llevará a expresiones semiconectadas cuando actúe sobre d.c.p. en las que no exista correlación entre los grupos de partículas $\{1,2\}$ y $\{3,4,5\}$.

Finalmente definimos una expresión estrictamente semiconectada como aquélla que es semiconectada y además $g_\alpha(\tau')$ termina en una única partícula por la izquierda, es decir es de la forma* $\langle 1 | U(\tau') | p, \Gamma_p \rangle_j$. También la propiedad de semiconexión es fácilmente identificable utilizando la representación diagramática. El ejemplo de la figura 3.4 es fácil ver que es estrictamente semiconectado, si es semiconectado.

Dada una expresión estrictamente semiconectada, podemos considerar la clase a que pertenece $\langle 1 | U(\tau) | 1, \Gamma_1 \rangle_j$ y sumar para toda la clase aplicando el teorema de factorización. Efectuaremos la suma distinguiendo dos casos según que la partícula 1 pertenezca al grupo $\{\alpha\}$ o al grupo $\{\beta\}$ de partículas. Debe señalarse que existen expresiones para las que el grupo $\{\alpha\}$ no está determinado, en el sentido de que tanto g_α como g_β terminan con una sola partícula a la izquierda. Evidentemente a estas expresiones les serán aplicables los resultados obtenidos en los dos casos que vamos a considerar.

* Comparar (3.83) y (3.87).

a) Supongamos en primer lugar que la partícula 1 no pertenece al grupo $\{\alpha\}$, o sea que pertenece al grupo $\{\beta\}$. Tenemos entonces:

$$\sum_{j \in \text{clase}} \langle 1 | U(\tau) | 1, \Gamma_1 \rangle_j p_1^x p_1^{\text{eq}}(\Gamma_1) =$$

$$= \int_0^t d\tau' A(\tau - \tau') \{ g_\alpha(\tau') p_\alpha^{\text{eq}}(\Gamma_\alpha) \} \times$$

$$\times \{ g_\beta(\tau') p_1^x p_\beta^{\text{eq}}(\Gamma_\beta) \}$$

(3.90)

donde hemos tenido en cuenta que por la definición de expresión semiconectada $p_1^{\text{eq}}(\Gamma_1)$ ha de ser producto de dos d.c.p. referidas cada una de ellas a los grupos $\{\alpha\}$ y $\{\beta\}$ de partículas.

Si manteniendo fijas $A(\tau - \tau')$, $g_\beta(\tau')$ y $p_\beta^{\text{eq}}(\Gamma_\beta)$, sumamos para todas las posibles formas de interacción del grupo $\{\alpha\}$ de partículas, para todas las posibles d.c.p. de equilibrio $p_\alpha^{\text{eq}}(\Gamma_\alpha)$, y para todas los posibles grupos de partículas $\{\alpha\}$, obtenemos en el límite termodinámico:

$$\sum_{\{\alpha\}, \Gamma_\alpha, j} \langle 1 | U(\tau) | 1, \Gamma_1 \rangle_j p_1^x p_1^{\text{eq}}(\Gamma_1) =$$

$$= \int_0^t d\tau' A(\tau - \tau') \{ g_\beta(\tau') p_1^x p_\beta^{\text{eq}}(\Gamma_\beta) \} \times$$

$$\times \left\{ \sum_{\alpha} \sum_{\Gamma_{\alpha}} \langle 1 | U(\tau') | \alpha, \Gamma_{\alpha} \rangle p_{\alpha}^{eq}(\Gamma_{\alpha}) \right\} \quad (3.91)$$

donde la prima del sumatorio del primer miembro indica que la suma se calcula manteniendo A , g_{β} y $p_{\beta}^{eq}(\Gamma_{\beta})$ constantes. Si ahora tenemos en cuenta que \vec{p}_1^{eq} es solución estacionaria de la ecuación matricial de Liouville y por lo tanto

$$\sum_{\alpha} \sum_{\Gamma_{\alpha}} \langle 1 | U(\tau') | \alpha, \Gamma_{\alpha} \rangle p_{\alpha}^{eq}(\Gamma_{\alpha}) = f_1^{eq}(\vec{p}_1) \quad (3.92)$$

resulta

$$\begin{aligned} \sum_{\{\alpha\}, \Gamma_{\alpha}, j} \langle 1 | U(\tau) | 1, \Gamma_1 \rangle_j p_1^x p_1^{eq}(\Gamma_1) &= \\ &= \int_0^{\tau} d\tau' A(\tau - \tau') \{ g_{\beta}(\tau') p_1^x p_{\beta}^{eq}(\Gamma_{\beta}) \} \times \\ &\times f_1^{eq}(\vec{p}_1) \end{aligned} \quad (3.93)$$

Al escribir estas igualdades, hemos caracterizado por el subíndice i a la partícula que aparece en la rama de semi-

conexión, es decir a la partícula del grupo $\{a\}$ que interactúa con las del grupo $\{b\}$.

Para entender bien el resultado obtenido, es necesario tener en cuenta que en (3.91) y (3.92) hemos considerado, por conveniencias de cálculo, incluidas dentro de las expresiones estrictamente semiconectadas aquellas que corresponden a una evolución libre de la partícula que aparece en la rama de semiconexión hasta la interacción con las partículas $\{b\}$. El resultado obtenido (3.93) nos señala que son precisamente éstas las únicas que hay que retener. Desde ahora, estas expresiones no serán consideradas estrictamente semiconectadas. Señalemos que nuestro análisis va a ser distinto cuando sea la partícula 1 la que está en la rama estrictamente semiconectada.

Así por ejemplo, de los diagramas representados en la figura 3.5, y de todos los que se obtendrían a partir de ellas añadiendo vértices a la rama de semiconexión con todas las condiciones iniciales posibles, solo permanece el diagrama a), siendo nula, como acabamos de ver, la suma de todas las restantes. Este tipo de expresiones que acabamos de analizar, corresponde a los diagramas llamados parcialmente factorizables en el trabajo de Bartis y Oppenheim de la referencia 5. Notemos que la demostración que hemos realizado aquí es totalmente general e incluye a todos los órdenes de la densidad, en contraposición al anterior trabajo citado en que la demostración se hacía término a término consiguiéndose analizar sólo hasta las correspondientes al orden cuatro de la densidad (ya que se volvía extremadamente dificultoso el proceso).

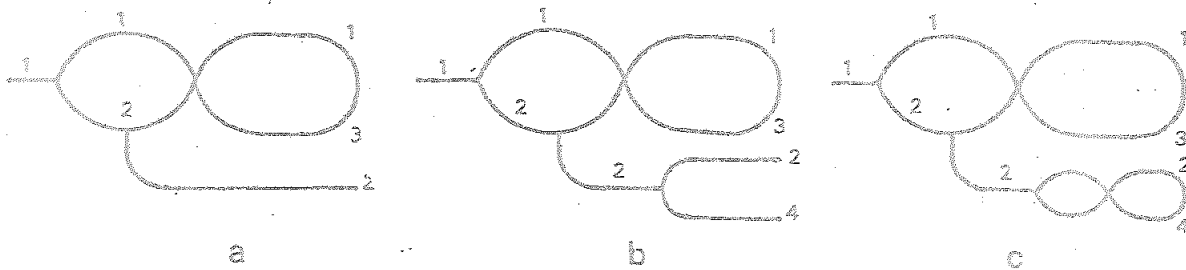


Fig. 3.5 Ejemplos de diagramas que respresentan expresio-
nes de las que se suman en (3.91). En estos ejemplos
la semiconexión se realiza mediante la partícula
 $i=2$.

b) Supongamos ahora que la partícula 1 pertenece al grupo
 $\{\alpha\}$. Como quiera que esta partícula no puede desaparecer,
sino que por la forma de los elementos de matriz que estamos
considerando, todos los diagramas terminan con la partícula 1
a la izquierda, resulta forzoso que sea precisamente ésta par-
tícula la que aparece en la rama de semiconexión. El análisis
de estas expresiones es análogo en la primera etapa al efectua-
do en el caso anterior. Así, consideramos:

$$\begin{aligned} \sum_{j \text{ clase}} \langle 1 | U(\tau) | 1, \Gamma_1 \rangle_j p_1^x p_1^{\text{eq}}(\Gamma_1) &= \\ &= \int_0^\tau d\tau' A(\tau-\tau') \{ g_\alpha(\tau') p_1^x p_\alpha^{\text{eq}}(\Gamma_\alpha) \} \times \\ &\times \{ g_\beta(\tau') p_\beta^{\text{eq}}(\Gamma_\beta) \} \end{aligned} \quad (3.94)$$

y a partir de aquí

$$\begin{aligned} \sum_{\{\alpha\}, \Gamma_\alpha, j} \langle 1 | U(\tau) | 1, \Gamma_1 \rangle_j p_1^x p_1^{\text{eq}}(\Gamma_1) &= \\ &= \int_0^\tau d\tau' A(\tau-\tau') \{ g_\beta(\tau') p_\beta^{\text{eq}}(\Gamma_\beta) \} \times \\ &\times \left\{ \sum_{\alpha, \Gamma_\alpha} \langle 1 | U(\tau') | \alpha, \Gamma_\alpha \rangle p_1^x p_\alpha^{\text{eq}}(\Gamma_\alpha) \right\} \end{aligned}$$

$$= \int_0^{\tau} d\tau' A(\tau-\tau') \{ g_{\beta}(\tau') p_{\beta}^{eq}(\Gamma_{\beta}) \} \langle 1 | U(\tau') \vec{\phi}(0) \rangle$$

(3.95)

Ahora vamos a efectuar una suma del mismo tipo respecto del grupo de partículas $\{\beta\}$. Desde luego no debemos olvidar que en todos los sumandos debe permanecer constante el número s de partículas $\{\beta\}$ que aparecen en el instante τ' , es decir el número de partículas β sobre las que actúa $A(\tau-\tau')$. Teniendo de nuevo en cuenta las definiciones de g_{β} y U , obtenemos en el límite termodinámico:

$$\begin{aligned} & \sum_{\{\beta\}, \Gamma_{\beta}} \sum_{\{\alpha\}, \Gamma_{\alpha}, j} \langle 1 | U(\tau) | 1, \Gamma_1 \rangle_j p_1^x p_1^{eq}(\Gamma_1) = \\ & = \int_0^{\tau} d\tau' A(\tau-\tau') \left\{ \sum_{\Gamma_s} p_s^{eq}(\Gamma_s) \right\} \langle 1 | U(\tau') \vec{\phi}(0) \rangle = \\ & = \int_0^{\tau} d\tau' A(\tau-\tau') f_s^{eq}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s) \langle 1 | U(\tau') \vec{\phi}(0) \rangle \end{aligned}$$

(3.96)

De nuevo, es necesario insistir en que al efectuar la suma (3.95), hemos considerado la posibilidad de que g_α fuese simplemente el propagador libre U_0 , análogamente a como hicimos en el caso anterior. En consecuencia, hemos considerado como estrictamente semiconectadas todas aquellas contribuciones tales que el elemento de matriz de $\vec{\phi}(0)$ que aparece a su derecha no contiene funciones de correlación que ligen la partícula 1 con otras partículas. A diferencia de la convenido cuando no era la partícula 1 la que aparecía en la rama de semiconexión, estas contribuciones serán consideradas a lo largo de todo el trabajo como estrictamente semiconectadas. La razón para este distinto tratamiento de ambos casos, es que mientras el elemento de matriz $\langle 1 | U_0(\tau) | 1 \rangle$ conlleva la aparición de una divergencia explícita en t en (3.96), no suceda lo mismo en (3.90), siempre y cuando g_β no represente también una rama de semiconexión estricta, en cuyo caso la expresión considerada está a su vez incluida en (3.96). Así pues, mientras que el diagrama de la figura 3.5 a no será llamado estrictamente semiconectado, si lo será el de la figura 3.6

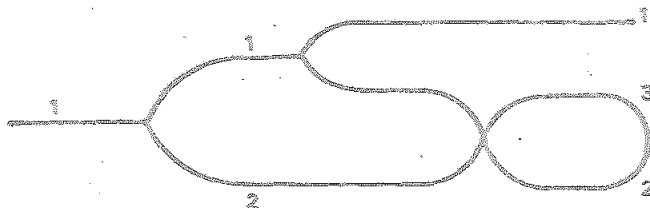


Fig. 3.6 Ejemplo de diagrama que representa una expresión estrictamente semiconectada.

Por último, si queremos obtener una expresión para las sumas de todas las contribuciones estrictamente semiconectadas, hemos de sumar (3.96) para todas las posibles interacciones en $A(\tau-\tau')$ y para todos los valores posibles de s en el momento de semiconexión. El resultado en el límite termodinámico es:

$$\begin{aligned} \sum_{s,s'} \langle 1 | U(\tau) | 1, \Gamma_1 \rangle p_1^x p_1^{eq} (\Gamma) &= \\ &= \int_0^\tau d\tau' \left\{ \sum_s \langle 1 | A(\tau-\tau') | (1+s) \rangle f_s^{eq} \right\} \times \\ &\times \langle 1 | U(\tau') \vec{\phi}(0) \rangle \end{aligned} \quad (3.97)$$

donde

$$A(\tau-\tau') = (2\pi)^{-1} \oint_c dz e^{-iz(\tau-\tau')} A(z) \quad (3.98)$$

$$A(z) = \sum_{i=1}^{\infty} \{ R_0(z) (-L') \}^i \quad (3.99)$$

La suma en (3.99) comienza en $i=1$ a fin de asegurarnos que las contribuciones son efectivamente semiconectadas. Una expresión que no sea estrictamente semiconectada se le llamará conectada.

Hasta ahora, hemos considerado únicamente la existencia de un punto de semiconexión estricta, pero no hemos excluido la posibilidad de que haya otros antes o después de éste. Es decir, en (3.97) están en principio todas las expresiones semiconectadas que tengan desde uno hasta infinitos puntos de semiconexión estricta. Sin embargo, si imponemos a

$\langle 1 | A(\tau-\tau') | (1+s) \rangle$ y a $\langle 1 | U(\tau') \delta(0) \rangle$
la condición de ser conectados, entonces (3.96) representará únicamente las expresiones con un punto exactamente de semiconexión estricta. Al hacer esto es importante recordar que en (3.97) está incluido el término correspondiente a $U(\tau')=U_0$. Este hecho será de gran importancia en el apartado siguiente.

¿Qué forma tendrá la suma de las expresiones dos veces estrictamente semiconectadas? Para responder a esta pregunta, podemos considerar la primera semiconexión que aparezca mirando la expresión de izquierda a derecha con lo que al repetir los razonamientos anteriores obtendríamos de nuevo (3.97), sólo que ahora el primer factor seguiría siendo conectado mientras que el segundo contendría sólo expresiones estrictamente semiconectadas una vez. Repitiendo el mismo análisis con el segundo factor, éste tomaría a su vez la forma de la expresión (3.97), siendo de nuevo conectados los dos factores.

Parece evidente que podemos emplear éste mismo razonamiento para cualquier contribución, cualquiera que sea el número de puntos de semiconexión que tenga, con lo que en definitiva obtendríamos, en el límite termodinámico, la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
& \sum_1 \sum_{\Gamma_1} \langle 1 | U(\tau) | 1, \Gamma_1 \rangle p_1^x p_1^{eq}(\Gamma_1) = \\
& = \langle 1 | U(\tau) \vec{\phi}(0) \rangle^c + \int_0^\tau d\tau' \left\{ \sum_s \langle 1 | A(\tau-\tau') | (1+s) \rangle^c \times \right. \\
& \times f_s^{eq} \langle 1 | U(\tau') \vec{\phi}(0) \rangle^c + \int_0^{\tau'} d\tau'' \left\{ \sum_s \langle 1 | A(\tau-\tau') | (1+s) \rangle^c \times \right. \\
& \times f_s^{eq} \left. \left\{ \sum_{s'} \langle 1 | A(\tau'-\tau'') | (1+s'') \rangle^c f_{s'}^{eq} \right\} \langle 1 | U(\tau'') \vec{\phi}(0) \rangle^c + \dots \right. \\
& \qquad \qquad \qquad (3.100)
\end{aligned}$$

donde el superíndice c a la derecha de las expresiones indica que estas han de ser conectadas, o sea que sólo han de retenerse al calcular los elementos de matriz, aquellas expresiones cuyo diagrama asociado es conectado. Este tipo de contribuciones que acabámos de analizar, corresponde a los diagramas llamados factorizables en el trabajo de Bartis y Oppenheim de la referencia 5, si bien la demostración que nosotros hemos hecho es, totalmente general y rigurosa, en contraposición a la dada por estos autores.

3.7. ELIMINACION DE LAS DIVERGENCIAS EXPLÍCITAS

Como vamos a ver a continuación, las divergencias explícitas se eliminan fácilmente a partir del resultado (3.99). Recordemos que estas divergencias explícitas están asociadas a los propagadores libres que actúan sobre el vacío, es decir, sobre $p_1^{eq}(0_1)$ o $p_1^x p_1^{eq}(0_1)$. Para ello vamos a poner de manifiesto todos estos operadores. Con este objeto, sustituimos (3.100) en (3.82) y efectuamos la transformada de Laplace. Después de aplicar el teorema de convolución, obtenemos:

$$D = \lim_{iz \rightarrow 0^+} N^{-1} m^{-2} \int d\vec{x}_1 P_1^x \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \sum_s \langle 1 | A(z) | (1+s) \rangle^c f_s^{eq} \right\}^n \times \\ \times \langle 1 | R(z) \vec{\Phi}(0) \rangle^c \quad (3.101)$$

De la definición de $A(z)$, (3.99), se sigue que

$$A(z) = R_0(z) \sum_{i=0}^{\infty} (-L') \{ R_0(z) (-L') \}^i \quad (3.102)$$

y por tanto

$$\sum_s \langle 1 | A(z) | (1+s) \rangle^c f_s^{eq} = \sum_s \langle 1 | R_0(z) | 1 \rangle \times \\ \times \langle 1 | \sum_{i=0}^{\infty} (-L') \{ R_0(z) (-L') \}^i | (1+s) \rangle^c f_s^{eq} = z^{-1} P(z) \quad (3.103)$$

donde por sencillez hemos introducido la nueva magnitud

$$P(z) = \sum_s \langle 1 | \sum_{i=0}^{\infty} (-L') \{ R_0(z) (-L') \}^i | (1+s) \rangle^c f_s^{eq} \quad (3.104)$$

esta expresión no posee ningún operador $R_0(z)$ actuando sobre el vacío y por tanto es de orden cero en la divergencia explícita.

Análogamente tenemos:

$$\begin{aligned}
 \langle 1 | R(z) \vec{\phi}(0) \rangle^c &= \langle 1 | R_0(z) \vec{\phi}(0) \rangle + \langle 1 | R_0(z) | 1 \rangle \times \\
 &\times \sum_{i=1}^{\infty} \langle 1 | \{-L^1 R_0(z)\}^i \vec{\phi}_{c1}(0) \rangle^c = \\
 &= z^{-1} p_1^* f_1^{eq}(\vec{p}_1) + z^{-1} Q(z)
 \end{aligned} \tag{3.105}$$

siendo

$$Q(z) = \langle 1 | \sum_{i=1}^{\infty} \{-L^1 R_0(z)\}^i \vec{\phi}_{c1}(0) \rangle^c \tag{3.106}$$

En la definición de (3.105) hemos utilizado los resultados del apartado anterior, habiendo representado por $\vec{\phi}_{c1}(0)$ la matriz constituida por todas las d.c.p. iniciales en que la partícula 1 aparece correlacionada. Como consecuencia, $Q(z)$ no presenta tampoco divergencia explícita.

En resumen, hemos obtenido

$$\sum_{n=0}^{\infty} \{ \langle 1 | A(z) \vec{f}^{eq} \rangle^c \}^n \langle 1 | U(z) \vec{\phi}(0) \rangle^c =$$

$$\begin{aligned}
&= z^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \{ z^{-1} P(z) \}^n \{ p_1^x f_1^{eq}(\vec{p}_1) + Q(z) \} = \\
&= (z - P(z))^{-1} \{ p_1^x f_1^{eq}(\vec{p}_1) + Q(z) \} \quad (3.107)
\end{aligned}$$

Este resultado es completamente análogo al resultado (5.6) de la referencia 5. La sustitución de (3.107) en (3.101) da

$$\begin{aligned}
D &= \lim_{iz \rightarrow 0^+} N^{-1} m^{-2} \int d\vec{x}_1 p_1^x (-P(z))^{-1} \times \\
&\quad \times \{ p_1^x f_1^{eq}(\vec{p}_1) + Q(z) \} \quad (3.108)
\end{aligned}$$

expresión en la que han sido eliminadas todas las divergencias explícitas.

COMENTARIOS FINALES Y CONCLUSIONES

Siguiendo la línea de investigación desarrollada en el 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.

Después de resolver a efectos de referencia los puntos fundamentales de la teoría en el capítulo 1, hemos realizado en su segunda parte la transcripción a nuestro formalismo del teorema de factorización debido a Résibois, de significación física equivalente pero de naturaleza matemática muy distinta.

Un problema que era necesario abordar en el desarrollo natural del formalismo era el estudio de la equivalencia entre el Método de las Funciones de Autocorrelación y nuestro Método Cinético para el cálculo de los coeficientes de transporte térmicos. Al estudio de este problema hemos dedicado el capítulo 2, en el que mediante un análisis adecuado del Método Cinético hemos puesto de manifiesto la equivalencia entre ambos métodos de modo explícito en lo que al coeficiente de autodifusión se refiere, constituyendo ello una prueba de consistencia interna de ambas teorías que permite acrecentar la confianza en la validez de las mismas.

En el último capítulo hemos elaborado 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 Zwanzig ó el método desarrollado recientemente por Bartis y Oppenheim. Con relación a este último trabajo estimamos conveniente realizar las siguientes precisiones:

1°.- El tomar como punto de partida la representación matricial ha permitido que nuestros desarrollos

- a) Se realicen directamente en el espacio de las fases
- b) Se obtengan directamente en la densidad sin necesidad de reordenar los términos del desarrollo en colisiones binarias.

2°.- El hacer uso de una generalización de la técnica diagramática introducida por Balescu nos ha conducido a unas estructuras diagramáticas cuya topología es extremadamente simple no siendo necesario resaltar sino un tipo particular de expresiones que hemos denominado estrictamente semiconectadas.

3°.- La introducción del límite termodinámico y la utilización del teorema de factorización antes citado, ha dotado a nuestras demostraciones de una generalidad absoluta, lo que contrasta con el análisis efectuado por Bartis y Oppenheim de las contribuciones asociadas a los diagramas parcialmente factorizables, en donde sólo puede realizarse una demostración explícita hasta el orden cuarto en la densidad.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Balescu, R., Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Mechanics. Wiley Interscience, New York 1975.
- 2 Balescu, R., *Physica*, 56, 1, 1971
- 3 Balescu, R., Wallenborn, J., *Physica* 54, 477, 1971
- 4 Bogoliubov, N.N. en Studies in Statistical Mechanics Vol. 1. North Holland. Amsterdam. 1962
- 5 Bartis, J.T., Oppenheim, I., *Physica* 74, 1, 1974
- 6 Bartis, J.T., Oppenheim, I., *Phys. Rev.* 8A, 3174, 1973
- 7 Brey, J.J., Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. 1973
- 8 Brey, J.J., *Physica* 86A, 191, 1977
- 9 Brey, J.J., Cruz, J.L. y Moreno F. Pendiente de publicación.
- 10 Cruz, J.L., Tesina de Licenciatura. Universidad de Sevilla. 1974
- 11 De la Rubia, J., Brey, J.J., *An. Fis.* 69, 33, 1973
- 12 De la Rubia, J., Brey, J.J., *An. Fis.* 69, 361, 1973
- 13 De la Rubia, J., Brey, J.J., *An. Fis.* 69, 369, 1973
- 14 De la Rubia, J., Brey, J.J., *Physica* 74, 598, 1974
- 15 De la Rubia, J., Brey, J.J., *Physica* 80A, 260, (1975)
- 16 De la Rubia, J., Brey, J.J., Cruz, J.L., *An. Fis.* 71, 305, 1975.
- 17 De la Rubia, J., Brey, J.J., Moreno, F., *An. Fis.*, 70, 213, 1974.
- 18 De la Rubia, J., Brey, J.J., Moreno, F., *Nuovo Cimento*, 35B, 203, 1976.
- 19 De la Rubia, J., Brey, J.J., Romero, F., *An. Fis.* 70, 327 (1974).
- 20 Ernst, M.H., Haines, L.K., Dorfman, J.R., *Rev. Mod. Phys.* 41, 296, 1969.
- 21 Gervois, A., Pomeau, Y., *Phys. Rev.* 9A, 2196, 1974

- 22 Haines, L.K., Dorfman, J.R., Brust, M.H., Phys. Rev.
144, 207, 1966
- 23 Kawasaki, K., Oppenheim, I. Phys. Rev., 136 A, 1519, 1964
- 24 Kawasaki, K., Oppenheim, I. Phys. Rev. 139 A, 649, 1965
- 25 Kawasaki, K., Oppenheim, I., Phys. Rev. 139A, 1763, 1965
- 26 Kubo, R., J. Phys.Soc., 12, 570, 1957
- 27 Kubo, R., J. Math. Phys. 4, 174, 1963
- 28 Longuet-Higgins, H.C. and Pople, J.A., J. Chem. Phys.
25, 884, (1956)
- 29 Moreno, F., Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla 1977
- 30 Munakata, T., Progress of Theoretical Physics 58, 59,
1977
- 31 Onuki, A., J. Phys. Soc. Japan. 38, 1243, 1975
- 32 Onuki, A., J. Phys. Soc. Japan. 41, 9, 1976.
- 33 Pomeau, Y., J. Mat. Phys. 12, 2286, 1971
- 34 Prigogine, I., Non-Equilibrium Statistical Mechanics.
Interscience. New York. 1962
- 35 Resibois, P., Physics of Fluids 6, 817, 1963
- 36 Romero, F., Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. 1977
- 37 Van Leeuwen, J.M.J., Weijland, A., Physica 36, 457, 1967
- 38 Velarde, M.G., Tesis Doctoral. Universidad libre de Bru-
selas. 1969
- 39 Zwanzig, R., J. Chem. Phys. 33, 1338, 1969
- 40 Zwanzig, R., Phys. Rev., 129, 486, 1963
- 41 Zwanzig, R., J. Chem. Phys. 40, 2527, 1964

...ando el Tribunal integrado por los abajo firmantes
... día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
José Luis Cruz Soló

titula "Desarrollo en la Demanda del beneficiario de custodia
y eludición de sus obligaciones explícitas en el formalismo
de la Representación Judicial de la Familia de Donvilla"

...do otorgarle la calificación de SBRESALIENTE
CON LAUDE

Sevilla, 30 de octubre 1978.

El Vocal,

[Signature]

Presidente,

[Signature]

El Vocal,

[Signature]

El Secretario,

[Signature]

El Vocal,

[Signature]

El Doctorado,

[Signature]

