

PROCESOS IRREVERSIBLES EN MECÁNICA CLÁSICA

L. M. GARRIDO
Facultad de Ciencias
Barcelona

y

M. C. SMITH-AGREDA
Clarendon Laboratories
Oxford

El problema de los procesos irreversibles es uno de los más fascinantes de la Física Teórica.

Mientras en otros campos, tales como la teoría de valencia o procesos de equilibrio la teoría básica se conoce perfectamente y las únicas dificultades que presentan son de carácter puramente matemático, el campo de los procesos irreversibles se halla en formación, no existiendo todavía unos conceptos y métodos básicos totalmente establecidos.

La importancia que estos procesos tienen en el estudio de los fenómenos de transporte es fundamental, tanto para los sistemas mecánico cuánticos como clásicos. El hecho de que casi todos los trabajos estudien este problema en Mecánica Cuántica, haciendo todo lo más alguna aproximación a la Mecánica Clásica, nos llevó a plantear este trabajo en el que se estudian los Procesos Irreversibles directamente en Mecánica Clásica sin inclusión de Mecánica Cuántica, puesto que los fenómenos de transporte en el dominio clásico son de palpitante actualidad científica.

Aunque el procedimiento que presentamos aquí es totalmente general, el problema que nos llevó a realizarlo fue el tener un procedimiento que nos permitiese estudiar los fenómenos de transporte en el plasma termonuclear — sistema que se rige totalmente por la Mecánica Clásica — cuando existieran en él perturbaciones hamiltonianas, campos magnéticos y eléctricos y perturbaciones no hamiltonianas, gradiente de temperatura.

El objeto de este trabajo es desarrollar un esquema general para el cálculo de los coeficientes de transporte, en sistemas que no están en equilibrio, haciendo todo este desarrollo en Mecánica Clásica.

Primeramente exponemos las razones que nos llevan a realizar este estudio. A continuación consideramos el caso en el que la per-

turbación del sistema es debida a una fuerza externa que se puede expresar en forma hamiltoniana, calculando para este caso los coeficientes de transporte.

Después consideramos el caso en el que la perturbación ya no puede expresarse en forma hamiltoniana, como sucede cuando existe un gradiente de temperatura, calculando para dicho caso los coeficientes de transporte y, finalmente, estudiamos la variación producida en la función de distribución por el hecho de someter a nuestro sistema a la acción conjunta de dos fuerzas exteriores, una que puede expresarse en forma hamiltoniana y la otra es un gradiente.

Como referencias previas, en que se explican los métodos aquí utilizados, pueden leerse las [1], [2], [3], [4].

NECESIDAD DE UNA TEORÍA DE LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE EN EL DOMINIO CLÁSICO

Kubo, en un artículo reciente [5], representa algunas cantidades físicas, que aparecen, en los fenómenos de transporte tales como la susceptibilidad en un campo complejo, la polarización o la conductividad eléctrica por medio de las fluctuaciones en el tiempo de cantidades dinámicas asociadas con tales procesos irreversibles. Antes de la aparición de los trabajos de KUBO el cálculo de tales coeficientes de los fenómenos de transporte se hacía por medio de la ecuación cinética o de transporte de las funciones de distribución, cuyas soluciones se obtenían para condiciones de contorno estacionarias o periódicas.

La variación de la función de distribución por la acción de un campo magnético y eléctrico, en un metal al que suponemos no uniforme por la existencia de un gradiente de temperatura, vendrá dada por:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{choq.} = \bar{F} \text{grad}_k f + \bar{v} \text{grad}_v f \quad (1)$$

donde \bar{F} es la fuerza debida al campo eléctrico y magnético y $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{choq.}$ es la variación producida en f debida a las interacciones de los electrones con los iones del metal.

Podemos tener una expresión para $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{choq.}$ del siguiente modo. Supongamos que $w(\bar{k}, \bar{k}')$ es la probabilidad por unidad de tiempo

de que un electrón realice la transición desde el estado \bar{k} al \bar{k}' . Para tener presente el principio de exclusión de PAULI, debemos multiplicar $w(\bar{k}, \bar{k}')$ por el número de electrones que están en el estado inicial \bar{k} y por el número de estados finales vacíos \bar{k} . Por tanto

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{choq} = \int [w(\bar{k}, \bar{k}')f(\bar{k}')\{1 - f(\bar{k})\} - w(\bar{k}, \bar{k}')f(\bar{k})\{1 - f(\bar{k}')\}] (d\bar{k}) \quad (2)$$

En el estado de equilibrio el segundo miembro de (2) debe ser nulo.

Ahora bien, numerosas investigaciones [6] y [7] han demostrado que la ecuación cinética, es en sí misma una aproximación. Tal ecuación, no puede obtenerse sin imponer cierta condición muy restrictiva y que se satisface en muy pocos casos de la realidad física. Se supone, que la variación producida en la función de distribución se debe a una perturbación suficientemente pequeña para que las probabilidades de transición w puedan calcularse por la perturbación de primer orden para un intervalo de tiempo t_0 , tal que la energía del sistema sin perturbar se conserva en la transición.

Llegamos, por tanto, a la conclusión de que para muchas situaciones físicas, no podremos escribir una ecuación cinética, es decir, tal ecuación cinética no es cierta para esas condiciones. Por consiguiente, las conclusiones que obtengamos de la ecuación cinética para los casos en que no esté justificada su validez, aunque puedan ser ciertas, no están demostradas ni tienen valor científico alguno.

KYOGO KUBO en [5] desarrolla la teoría de los procesos irreversibles cuánticos, es decir, aquellos procesos que se rigen por la Mecánica Cuántica, aunque hace indicaciones de cómo podrían obtenerse las fórmulas correspondientes del dominio clásico. Así, por ejemplo, nos dice que el límite clásico se obtiene fácilmente de las correspondientes fórmulas de la Mecánica Cuántica reemplazando el conmutador de dos cantidades A y B dividido por, $i\hbar$, es decir, substituyendo $\frac{[A, B]}{i\hbar}$ por el paréntesis de POISSON de las funciones correspondientes de A y B en el dominio clásico o también haciendo que $\hbar \rightarrow 0$. Citemos como un caso concreto el presentado en ese mismo trabajo en el que se obtiene la fórmula para el tensor conductividad en el dominio cuántico.

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \int_0^\infty e^{-i\omega t} \dot{a}t \int_0^\beta d\lambda \langle J_\nu(-i\hbar\lambda) J_\mu(t) \rangle \quad (3)$$

donde $\sigma_{\mu\nu}(\omega)$ es el tensor conductividad y $\beta = \frac{1}{kT}$ siendo k la constante de BOLTZMAN y T la temperatura absoluta para un campo eléctrico periódico $E_\nu = E_{0\nu} e^{-i\omega t}$. Los paréntesis $\langle \rangle$ indican valor esperado de las cantidades que están dentro de ellos, en este caso J_ν y J_μ y cuyo significado es de la corriente en la dirección ν y μ , respectivamente.

Ahora bien, en [8] siguiendo la regla anterior, es decir, haciendo $\hbar = 0$ en la fórmula (3) del tensor conductividad de la Mecánica Cuántica, obtiene la siguiente expresión del tensor conductividad para el dominio clásico:

$$\begin{aligned} \sigma_{\mu\nu}(\omega) &= \int_0^\infty e^{-i\omega t} dt \int_0^\beta d\lambda \langle J_\nu(0) J_\mu(t) \rangle = \\ &= \beta \int_0^\infty e^{-i\omega t} dt \langle J_\nu(0) J_\mu(t) \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

aunque él se olvida de una β .

Evidentemente, el procedimiento de obtener los coeficientes de transporte del dominio clásico a partir de los del cuántico nos parece a todas luces poco conveniente. En primer lugar es ridículo pensar que hemos de resolver primero el problema mecánico cuántico para obtener la conclusión clásica. Generalmente el problema cuántico es más complicado como veremos continuamente, si comparamos la investigación que presentamos a continuación en la que nos ceñimos desde el principio a la Mecánica Clásica, con los trabajos de KUBO. Así, por ejemplo, la fórmula:

$$\begin{aligned} [A, \exp(-\beta H)] &= \exp(-\beta H) \int_0^\infty \exp(\lambda H) [H, A] \exp(-\lambda H) d\lambda = \\ &= \frac{\hbar}{i} \exp(-\beta H) \int_0^\beta \exp(\lambda H) \dot{A} \exp(-\lambda H) d\lambda = \\ &= \frac{\hbar}{i} \exp(-\beta H) \int_0^\beta \dot{A}(-i\hbar\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (5)$$

Como la matriz densidad ρ es de la forma $\rho = \exp(-\beta H)$ podemos aplicar la fórmula general (5) y calcular el conmutador $[\rho, A]$ obteniendo la siguiente expresión:

$$[\varrho_\beta, A] = i\hbar \int_0^\beta \varrho_\beta \dot{A} (-i\hbar\lambda) d\lambda \quad (6)$$

En el dominio clásico teniendo presente la referencia 5 obtenemos para la expresión $[A^0, \exp(-\beta H^0)]$ la siguiente relación

$$[A^0, \exp(-\beta H^0)] = \exp(-\beta H^0) \int_0^\beta \exp(\lambda H^0) [H^0, A^0] \exp(-\lambda H^0) d\lambda \quad (6)$$

que es válida cuando A^0 y H^0 son operadores, podemos generalizarla para el caso en que H^0 no sea operador

$$[A^0, \exp(-\beta H)] = \exp(-\beta H) \int_0^\beta \exp(\lambda H) [H, A^0] \exp(-\lambda H) d\lambda$$

como H y $[H, A^0]$ conmutan, para este caso se tiene que verificar

$$[A^0, \exp(-\beta H)] = \exp(-\beta H) \int_0^\beta [H, A^0] d\lambda = \beta \exp(-\beta H) [H, A^0] \quad (7)$$

es decir, que la expresión (5) para el caso cuántico se ha convertido en (7) en el caso clásico y obtenemos para el conmutador $[f_0, A]$, donde f_0 es la función de distribución, la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} [f_0, A] &= z^{-1} [A, \exp(-\beta H)] = -\beta z^{-1} \exp(-\beta H) [H, A] = \\ &= -\beta f_0 [H, A] \end{aligned} \quad (8)$$

siendo (8) la equivalente a (6) de la Mecánica Cuántica más sencilla y fácil de deducir.

Por tanto, considerándolo solamente desde el punto de vista de la economía de trabajo, es importante presentar un desarrollo completo de la teoría de los procesos irreversibles en el dominio clásico directamente.

Existen, además, otras razones que hacen absolutamente necesaria, la investigación que desarrollamos a continuación. Por ejemplo, sabemos que lógicamente para concebir la existencia de la Mecánica Cuántica necesitamos como instrumento que fundamente el álgebra de la medida cuántica mecanismos que se rijan por leyes deterministas estrictas, es decir, en la base de la Mecánica Cuántica figura la clásica, sin la existencia de esta última es imposible concebir la primera.

La Mecánica Cuántica estudia los sistemas físicos del microcosmos, es decir, aquellos cuyos tamaños son del orden de magnitud atómico o nuclear y necesita hacer una serie de medidas de estos sistemas que forzosamente ha de llevarlas a cabo mediante instrumentos adecuados. Estos instrumentos han de darnos sensaciones que impresionen nuestros sentidos; luego han de regirse por leyes de la Mecánica Clásica.

Si esto es así, no podemos aceptar como camino para obtener las fórmulas de los coeficientes de transporte en el dominio clásico, su cálculo previo en el dominio cuántico.

De todas formas, aunque las dificultades mencionadas anteriormente no existieran, hay otras razones que exigen una deducción independiente de los coeficientes de transporte en el dominio clásico. El procedimiento de KUBO se basa en el principio de Correspondencia que vamos a considerar ahora.

El Principio de Incertidumbre de HEISENBERG, nos dice que en Mecánica Cuántica son observables compatibles solamente uno de cada par de variables canónicas conjugadas de la Mecánica Clásica y por tanto, una variable generalizada de un sistema X , y su momento canónico conjugado no conmutarán.

$$[X, P] = i \hbar$$

El Principio de Correspondencia establece una relación entre la Mecánica Cuántica y Mecánica Clásica, puesto que la primera, cuando \hbar tiende hacia cero degenera en la Clásica, es decir, cuando consideramos sistemas muy grandes respecto al cuanto de acción de PLANCK, para estos sistemas la relación anterior se convierte en

$$[X, P] \simeq 0$$

y, por consiguiente, pares de variables canónicas conjugadas son compatibles en la Mecánica Clásica, como ya conocíamos.

No debemos suponer, sin embargo, que esta correspondencia entre ambos puntos de vista, clásico y cuántico, existe siempre, porque hay algunos aspectos tales como la distinguibilidad entre los sistemas, que son totalmente diferentes en ambas Mecánicas. Pero a su vez el Principio de Correspondencia tiene un sentido mucho más profundo que el de ser una mera regla práctica para construir la Mecánica Cuántica a partir de la Clásica, puesto que indica también una dependencia de la primera del punto de vista clásico, puesto que como ya dijimos anteriormente, es imposible hablar de Mecánica Cuántica

sin la existencia de sistemas físicos para los que no sea válida la mecánica clásica; estos «sistemas clásicos» son los aparatos con que realizamos el proceso de medida.

Hay algunos fenómenos cuánticos que no tienen su correspondiente clásico. Esto sucede con el spin que sólo tiene existencia en Mecánica Cuántica y cuyo sentido es el de un cierto momento angular intrínseco; está definido del siguiente modo $\bar{S} = \hbar S$. Al pasar a la Mecánica Clásica no nos aparece el spin debido a que sus valores posibles son muy pequeños $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2$ y cuando $\hbar \rightarrow 0$, el producto $\hbar S \rightarrow 0$. Por tanto, todo fenómeno que en Mecánica Cuántica esté relacionado con el spin al pasar a Mecánica Clásica no lo encontramos; y así sucede con el Principio de Exclusión de PAULI cuya validez está íntimamente relacionada con el spin.

Debido a todo esto, muchas veces tendremos mayores complicaciones en el problema cuántico no sólo de tipo algebraico, según señalamos antes, sino también conceptual.

Aparte de lo anterior, para justificar el procedimiento de KUBO tendríamos que demostrar que a la matriz densidad de la Mecánica Cuántica le corresponde en el dominio clásico la función de distribución cuando hacemos $\hbar \rightarrow 0$ y además que al valor medio de una cantidad obtenida por medio del operador densidad mediante

$$\langle A \rangle = \text{tr } \rho A$$

le corresponde el valor medio en Mecánica Clásica mediante la función distribución

$$\langle A \rangle = \int f A dq dp$$

correspondencia que ha sido estudiada por VAN HOVE y que requiere se satisfagan ciertas condiciones restrictivas.

Finalmente, nos queda por examinar la misma validez del procedimiento de KUBO, frente al basado en la ecuación cinética. Una deducción de los coeficientes de transporte clásicos a partir de la Mecánica Cuántica no permitirá estudiar adecuadamente y con sencillez cuando la ecuación cinética puede utilizarse en lugar del procedimiento que vamos a desarrollar aquí.

Deberíamos resolver primero el mismo problema en Mecánica Cuántica y luego estudiar las condiciones en que la ecuación cinética

cuántica se convierte en la ecuación cinética clásica. Problema doblemente árido al de haber presentado una teoría de los coeficientes de transporte clásicos directamente.

En todo lo anterior queda ampliamente demostrado la necesidad desde el punto de vista lógico y económico, de estudiar los procesos irreversibles en Mecánica Clásica directamente sin inclusión de la Mecánica Cuántica. Y eso es lo que vamos a hacer en este capítulo.

Queda aún por examinar la conveniencia de esta investigación desde el punto de vista práctico. Queremos preguntarnos aquí, si una vez desarrollada la teoría de los coeficientes de transporte en el dominio clásico, podremos aplicarla a algún problema de palpitante actualidad científica. Este puede ser el plasma termonuclear, que se rige por la Mecánica Clásica y en el que los problemas de transporte son de gran importancia.

A continuación pasamos a considerar el caso de un sistema que ha sido sacado de su estado de equilibrio por una perturbación que puede expresarse en forma hamiltoniana.

PERTURBACIÓN HAMILTONIANA

Supongamos un sistema que interacciona débilmente con cuanto le rodea. Por tanto, cuando no exista ninguna perturbación externa este sistema tiende hacia una distribución de equilibrio cuya función de distribución es f_0 .

El movimiento del sistema nos vendrá dado en Mecánica Clásica por la ecuación de LIOUVILLE

$$i \frac{\partial f(t)}{\partial t} + H^0_T f(t) = 0 \quad (9)$$

donde H^0_T es el operador hamiltoniano total: $H^0_T = H^0 + V^0(t)$ y está definido por:

$$H^0_T \equiv i \left\{ \frac{\partial H_T}{\partial \dot{p}} \frac{\partial}{\partial q} - \frac{\partial H_T}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \dot{p}} \right\}$$

donde H_T es la función hamiltoniana total, H^0 es el operador hamiltoniano del sistema y es igual al de las partículas que componen nuestro sistema H^0_0 más el debido a la interacción entre ellas H^0_1 , es decir: $H^0 = H^0_0 + H^0_1$.

Por tanto, el hamiltoniano H^0 determina el movimiento natural del sistema.

La perturbación de nuestro sistema $V(t)$ la suponemos producida por una fuerza externa que podemos representar por el operador:

$$V^0(t) = - F(t)A^0 \quad (10)$$

donde $F(t)$ es una cantidad escalar con dependencia explícita del tiempo y A^0 es un operador que no depende explícitamente del tiempo.

El movimiento natural del sistema viene perturbado por esta fuerza y esta perturbación es pequeña si la fuerza es débil.

Suponiendo que la perturbación es pequeña, podremos expresar la función de distribución $f(t)$ del sistema, como la suma de dos términos, uno correspondiente a la función de distribución del sistema en equilibrio f_0 y el otro sumando que corresponde a la variación producida en la función de distribución por el hecho de existir la perturbación y que llamamos f_1

$$f(t) = f_0 + f_1 \quad (11)$$

Si suponemos que la función de distribución en el infinito pasado, es decir, para $t = -\infty$ está dada por f_0 ; esto indica que entonces hay equilibrio, y, por tanto, se debe verificar:

$$H^0 f_0 = 0$$

La función de distribución $f(t)$ obedece, como hemos dicho anteriormente (9) y substituyendo en esta expresión (11) y (10) tenemos:

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = -i H^0_T f(t)$$

Si nos limitamos sólo a la aproximación lineal y substituímos por su expresión (11), tendremos:

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = (H^0 + V^0(t)) (f_0 + f_1) \simeq H^0 f_1 + V^0(t) f_0$$

e integrando, tenemos

$$f(t) = f_0 + \int_{-\infty}^t e^{-H^0(t-t')} V^0(t') f_0 e^{iH^0(t-t')} dt'$$

Luego la variación experimentada por la función de distribución al actuar la perturbación $V^0(t)$ es:

$$f_1 = f(t) - f_0 = \int_{-\infty}^t e^{-iH^0(t-t')} V^0(t') f_0 e^{iH^0(t-t')} dt'$$

que no es sino la integral de la ecuación:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = H^0 f_1 - F(t) A^0 f_0 \quad (12)$$

y, por tanto

$$f_1 = - \int_{-\infty}^t e^{iH^0(t-t')} F(t') A^0 f_0 e^{iH^0(t-t')} dt', \quad (13)$$

Definimos el valor esperado de una cantidad Q como la integral extendida a todo el espacio fase de esta cantidad multiplicada por la función de distribución:

$$\langle Q \rangle = \int Q(q, p) f(q, p, t) dq dp$$

FUNCIÓN RESPUESTA DE UN SISTEMA AISLADO

Entendemos por respuesta de una cantidad física $B(q, p)$ a la variación $\Delta B(t)$ que ha experimentado dicha magnitud al actuar la perturbación

$$\begin{aligned} \Delta B(t) = \langle f_1 B \rangle &= \left\langle - \int_{-\infty}^t e^{-iH^0(t-t')} F(t') A^0 f_0 e^{iH^0(t-t')} dt' \right\rangle = \\ &= - \left\langle \int_{-\infty}^t F(t') A^0 f_0 B(t-t') dt' \right\rangle \end{aligned} \quad (14)$$

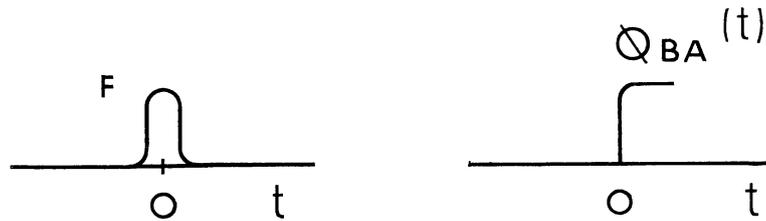
expresión que podemos escribir de la siguiente forma:

$$\Delta B(t) = \int_{-\infty}^t F(t') \phi_{BA}(t-t') dt' \quad (15)$$

donde

$$\phi_{BA}(t) = - \langle A^0 f_0 B(t) \rangle \quad (16)$$

a esta función $\phi_{BA}(t)$ se le llama función respuesta o función posterior al efecto y describe la respuesta de B cuando ha transcurrido un tiempo t después de haber aplicado un pulso



La ecuación (16) puede interpretarse del modo siguiente: $A^0 f_0$ es el cambio que experimenta la función de distribución f_0 producido por el pulso. El efecto de esta variación sobre el valor de B , un cierto tiempo después nos lo da la primera ecuación (16). Pero al hablar del cambio sufrido por la función de distribución, nos hace pensar en el efecto del pulso sobre el movimiento de B . El término $A^0 B(t)$ de la última ecuación (16) da dicho efecto.

La ecuación (15) dice que la supuesta lineal de una cantidad física B a una fuerza externa $F(t)$ es una superposición de los efectos debidos a los pulsos $F(t)$, desde $-\infty < t' < t$

ADMITANCIA DE UN SISTEMA AISLADO

Si la fuerza que actúa sobre el sistema es periódica, es decir, del tipo:

$$F(t) = F_0 \cos \omega t$$

podremos escribir la respuesta así:

$$\Delta B(t) = \text{Re } X_{BA}(\omega) F_0 e^{i\omega t}$$

donde $X_{BA}(\omega)$ es un complejo que llamaremos admitancia y que está definido a partir de la ecuación (15).

$$X_{BA}(\omega) = \int_0^{\infty} \phi_{BA}(t') e^{-i\omega t'} dt'$$

porque al sustituir $F(t)$ en (15) tendremos:

$$\begin{aligned} \Delta B(t) &= \text{Re } X_{BA}(\omega) F_0 e^{i\omega t} = \int_{-\infty}^t \phi_{BA}(t-t') \text{Re } F_0 e^{i\omega(t-t')} dt' = \\ &= \text{Re } F_0 e^{i\omega t} \int_0^{\infty} \phi_{BA}(t') e^{-i\omega t'} dt' \end{aligned}$$

más exactamente podremos definir $X_{BA}(\omega)$ como:

$$\begin{aligned} X_{BA}(\omega) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} \phi_{BA}(t') e^{-i\omega t' - \epsilon t'} dt' = \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} e^{-i\omega t' - \epsilon t'} \langle A^0 f_0 B(t') \rangle dt' \end{aligned} \quad (17)$$

APROXIMACIONES DE ORDEN SUPERIOR

Observemos que el método empleado se puede aplicar a aproximaciones de orden superior al lineal. Para ésto supongamos $f(t)$ desarrollado del modo siguiente

$$f(t) = f_0 + f_1(t) + f_2(t) + \dots \quad (18)$$

donde el término k del desarrollo satisface la ecuación:

$$i \frac{\partial f_k}{\partial t} = H^0 f_k - F(t') A^0 f_{k-1} \quad (19)$$

La solución de esta ecuación ya sabemos cuál es y por tanto la solución completa (9) es:

$$\begin{aligned} f(t) &= f_0 + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \int_{-\infty}^t \dots \int_{-\infty}^{t_1} \dots \int_{-\infty}^{t_{k-1}} e^{-iH^0(t-t_1)} A^0 e^{-iH^0(t-t_1)} A^0 \dots \\ &\quad \dots e^{-iH^0(t_{k-1}-t_k)} A^0 f_0 \dots e^{iH^0(t-t_2)} \\ &\quad F(t_1) F(t_2) \dots F(t_k) dt_1 dt_2 \dots dt_k = \\ &= f_0 + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \int_{-\infty}^t \dots \int_{-\infty}^{t_1} \dots \int_{-\infty}^{t_{k-1}} e^{-iH^0(t)} A^0(t_1) A^0(t_2) \dots A^0(t_k) f_0 \dots e^{iH^0(t)} \times \\ &\quad \times F(t_1) \dots F(t_k) dt_1 \dots dt_k \end{aligned} \quad (2.20)$$

donde $A^0(t)$ está definido por:

$$A^0(t) = A^0(qt, \dot{p}t) \quad \gg \quad \dot{p}_{t=0} = \dot{p} \quad \gg \quad q_{t=0} = q$$

Estas soluciones nos permiten escribir la función respuesta con mayor aproximación. Así, la aproximación de segundo orden de la respuesta de B en el tiempo t la podremos escribir como:

$$A_2 B(t) = (-1)^2 \left\langle \int_{-\infty}^t \dots \int_{-\infty}^{t_1} A^0(t_1 - t_2) A^0 f_0 B(t_1 - t_2) F(t_1) F(t_2) dt, dt_2 \right\rangle$$

Consideremos ahora el comportamiento de la función respuesta $\phi_{BA}(t)$ en el límite $t \rightarrow \infty$. Puede ocurrir que $\phi_{BA}(t)$ tenga un valor límite o puede que no se aproxime a ningún valor definido. Si tiene un límite debe verificarse:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \phi_{BA}(t) = 0 \quad (21)$$

Esto es evidente por el teorema de ABEL

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \phi_{BA}(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \varepsilon \int_0^{\infty} \phi_{BA}(t) e^{-\varepsilon t} dt \quad (22)$$

que es válido si existe el primer término de la igualdad (22). La parte de la derecha de ésta, es cero a menos que $\phi_{BA}(t)$ tenga una amplitud de FOURIER finita en la frecuencia cero. Si $\phi_{BA}(t)$ tiene finitas las componentes de FOURIER para un conjunto de frecuencias finitas, $\phi_{BA}(t)$ oscilará indefinidamente y no tendrá límite. En el cálculo de la admitancia tenemos que el factor $e^{-\varepsilon t}$ converge, pudiendo considerar la (21) válida. Si $\phi_{BA}(t)$ se expresa por una integral de FOURIER con espectro de FOURIER continuo, la ecuación (21) es cierta en general. Esto sucederá cuando consideremos sistemas grandes en los que las interacciones entre los microsistemas que componen el sistema total son tales que los desdoblamientos de los niveles de energía lo hacen en una estructura tan fina que no se pueden apreciar en la observación. El error en la observación de la frecuencia implica un promedio que nos permite sustituir el espectro originalmente discreto de FOURIER por un espectro continuo.

FUNCIÓN DE RELAJACIÓN

Si la perturbación se aplica de un modo continuo desde $t = -\infty$ hasta $t = 0$ y cesa de actuar en el instante $t = 0$, la respuesta ΔB se relajará según la fórmula:

$$\Delta B(t) = \int_{-\infty}^0 \phi_{BA}(t-t') dt' \quad F = F \int_t^{\infty} \phi_{BA}(t') dt' \quad (23)$$

A la función que nos describe la relajación de ΔB después de haber cesado la perturbación exterior, la llamaremos función de relajación y viene dada

$$\Phi_{BA}(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_t^{\infty} \phi_{BA}(t') e^{-\varepsilon t'} dt' \quad (24)$$

La admitancia $X_{BA}(\omega)$ puede calcularse por medio de la función de relajación

$$\begin{aligned}
X_{BA}(\omega) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} \phi_{BA}(t) e^{-i\omega t - \varepsilon t} dt = \\
&= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{i\omega + \varepsilon} \left\{ \phi_{BA}(0) + \int_0^{\infty} \dot{\phi}_{BA}(t) e^{-i\omega t - \varepsilon t} dt \right\} = \\
&= \Phi_{BA}(0) - i\omega \int_0^{\infty} \Phi_{BA}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (25)
\end{aligned}$$

Supongamos que la función de distribución de nuestro sistema es canónica y está dada por

$$f_0(q, p) = z^{-1} e^{\beta H} \quad (26)$$

donde $\beta = \frac{1}{kT}$ y z^{-1} es la constante de normalización:

$$z = \int d^3 q d^3 p e^{-\beta H}$$

Aplicando la fórmula (7) que para el dominio clásico dimos anteriormente tendremos:

$$\begin{aligned}
[f_0, A^0] &= -z^{-1} [A^0, \exp(-\beta H)] = -\beta z^{-1} [H, A^0] \exp(-\beta H) = \\
&= \beta [A^0, H] f_0 \quad (27)
\end{aligned}$$

La ecuación (16) la podremos escribir de la forma siguiente:

$$\begin{aligned}
\phi_{BA}(t) &= -\langle [A, f_0] B(t) \rangle = \\
&= -\langle \beta [H, A] f_0 B(t) \rangle = \langle \beta \frac{\partial A(0)}{\partial t} B(t) \rangle \\
&= \beta \langle \frac{\partial A(0)}{\partial t}, B(t) \rangle = -\beta \langle A(0) \frac{\partial B(t)}{\partial t} \rangle = -\beta \langle A(0) \dot{B}(t) \rangle \quad (28)
\end{aligned}$$

y también

$$\begin{aligned}
\phi_{BA}(t) &= -\langle [A, f_0] B(t) \rangle = -\langle \beta [H, A] f_0 B(t) \rangle = \\
&= \beta \langle \frac{\partial A(0)}{\partial t} B(t) \rangle = \beta \langle A \dot{B}(t) \rangle \quad (29)
\end{aligned}$$

Substituyendo (28) en la función de relajación tenemos:

$$\Phi_{BA}(t) = \int_t^{\infty} \phi_{BA}(t') dt' = \beta \left\{ \langle A(0) B(t) \rangle - \langle A_0, B_0 \rangle \right\} \quad (30)$$

donde A_0 y B_0 representan la parte invariante de A ó B con respecto al movimiento natural, es decir, con relación al movimiento regido por el hamiltoniano H . Por tanto, la cantidad A está definida por:

$$\begin{aligned} A_0 &= \lim_{s \rightarrow 0^+} s \int_0^{\infty} e^{st} A(t) dt \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \end{aligned} \quad (31)$$

luego es igual a su valor medio en el tiempo. Por lo tanto $\Phi_{BA}^{(t)}$ definido por la ecuación (30) tiene la propiedad de que no permanece constante cuando $t \rightarrow \infty$. Tiende a cero cuando $t \rightarrow \infty$ o simplemente oscila. Esto lo podemos escribir así:

$$\Phi(t) \simeq 0 \quad \text{cuando} \quad t \rightarrow \infty \quad (32)$$

en el sentido de límite generalizado.

FUNCIÓN DE EXCITACIÓN

También podemos definir una función Φ^e que llamaremos función de excitación y que nos da la variación $\Delta B(t)$ experimentada por B , cuando se aplica una fuerza constante desde

$$\Phi_{BA}^e(t) = \beta \langle A (B - B(t)) \rangle \quad (33)$$

Por tanto:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Phi_{BA}^e(t) = \Phi_{BA}(0) \quad (34)$$

puesto que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Phi_{BA}^e(t) = \beta \langle A (B - B_0) \rangle$$

y

$$\Phi_{BA}(0) = \beta \langle A (B - B_0) \rangle$$

En particular tendremos para $t = 0$ de (33) y (25)

$$X_{BA}(0) = \Phi_{BA}(0) = \Phi_{BA}^e(\infty) = \beta \langle (A - A_0)(B - B_0) \rangle \quad (35)$$

a $X_{BA}(0)$ le llamamos la admitancia estática.

La ecuación (35) es un poco molesta debido a que la admitancia isoterma, X_{BA}^T es:

$$X_{BA}^T = \beta \langle A - \langle A \rangle \rangle \langle B - \langle B \rangle \rangle \quad (36)$$

siendo $\langle A \rangle$ y $\langle B \rangle$ los valores esperados de A y B en el equilibrio térmico.

Las expresiones (35) y (36) son diferentes salvo en el caso en que A y B se les imponga ciertas restricciones. La admitancia estática $X_{BA}(0)$ de un sistema aislado sobre el que se aplica la fuerza F adiabáticamente está dada por la ecuación (35). Por otra parte X_{BA}^T (36) es isoterma y da la respuesta cuando el sistema está en contacto térmico con el foco caliente. En este caso necesariamente no pueden ser iguales.

Hay algunos casos para los que las situaciones son tales que las diferencias son completamente nulas. Esto sucede, por ejemplo, cuando suponemos un sistema magnético que está magnetizado por un campo externo. Si la energía magnética es solamente una fracción pequeña de la energía total, el proceso de magnetización tratado por la ecuación (35) es prácticamente isoterma. Esto quiere decir, que si las capacidades caloríficas asociadas con A y B son solamente una fracción pequeña de la capacidad calorífica total se debe satisfacer prácticamente la igualdad

$$X_{BA}(0) = X_{BA}^T \quad (37)$$

Todo esto está relacionado con la propiedad ergódica del sistema, KHINCHIN [9] ha demostrado que la ergodicidad para una cantidad A , a saber:

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t) dt \quad (38)$$

debe ser válida si la autocorrelación de A satisface la relación

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle A(0) A(t) \rangle = \langle A \rangle^2 \quad (39)$$

donde $\langle A \rangle$ es el valor medio de la cantidad A . La ergodicidad de A (38) significa que el promedio en el tiempo de A a partir de un punto origen P situado sobre una superficie ergódica tiende a $\langle A \rangle$ independientemente del punto P inicial considerado. También se puede probar que la función de correlación $\langle A(0) A(t) \rangle$ satisface la (39) si (38) es uniformemente válida.

Por tanto, la ergodicidad (38) no será válida puesto que

$$X_{BA}(0) \neq X_{BA}^T$$

lo cual implica que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle A(0) B(t) \rangle \neq \langle A \rangle \langle B \rangle \quad (40)$$

Esto es completamente cierto, por ejemplo, en los procesos de magnetización de un sistema magnético ideal. Las susceptibilidades isothermas y adiabáticas son diferentes, siendo las últimas cero.

Por tanto, aplicaremos la teoría a sistemas totalmente reales que contengan varias interacciones. Entonces la (37) esperamos que sea válida si el sistema total es suficientemente grande comparado con los grados de libertad asociados a las cantidades observadas A y B .

Para sistemas muy grandes, la distribución canónica es casi equivalente a una distribución microcanónica con una fluctuación relativa muy pequeña. Las ecuaciones (30) y (36) pueden considerarse como situadas en superficies ergódicas. La ecuación (37) será válida si las cantidades A , B y $A(0) B(t)$ son ergódicas, a saber:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t) dt \\ \langle B \rangle &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t B(t) dt \\ \langle A(0) B(t) \rangle &= \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{1}{t'} \int_0^{t'} \langle A(t') B(t'+t) \rangle dt' \end{aligned} \quad (41)$$

La parte derecha de las ecuaciones se determinan primeramente localizando el punto inicial del tiempo medio, pero no dependen de esto. Esta es la afirmación de ergodicidad.

Si la condición de ergodicidad (40) se cumple totalmente, tendremos:

$$\begin{aligned} + \lim_{t \rightarrow \infty} \langle A(0) B(t) \rangle &= \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{1}{t'} \int_0^{t'} \langle A(t') B(t'+t) \rangle dt' \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{tt'} \int_0^t \int_0^{t'} \langle A(t') B(t'+t) \rangle dt' dt = \\ &= \langle A \rangle \langle B \rangle = \langle A \rangle \langle B \rangle \end{aligned} \quad (42)$$

entonces la relación

$$\Phi_{BA}(0) = \Phi_{BA}^e(\infty) = X_{BA}(0) = \beta \langle (A - A_0)(B - B_0) \rangle \neq X_{BA}^T \quad (43)$$

es válida.

Como ejemplo, vamos a considerar un sistema magnético. El sistema M de unidades magnéticas pertenece a un sistema más grande R , con una cierta interacción entre M y R . El sistema total S que consideramos es $M + R$. Si la capacidad calorífica de R es grande comparada con M , R es una especie de baño calorífico para M . Si consideramos a M como una distribución canónica e ignoramos la interacción entre M y R , la función de relajación calculada en (30) describe solamente el proceso interno dentro del subsistema. La susceptibilidad magnética, obtenida así es adiabática. Para esta distribución canónica la ergodicidad dada en (31) no será válida.

Si consideramos la interacción y suponemos que ésta induce un proceso de MARKOFF para las transiciones de M entre sus distintos estados, la ergodicidad (41) es cierta. La suposición de MARKOFF puede ser adecuada cuando la interacción es débil y satisface ciertas condiciones que son exigidas. Si estas condiciones no se satisfacen nos vemos forzados a tratar directamente con el sistema completo $M + R$. La función de relajación o la función respuesta se han de considerar para el hamiltoniano completo de $M + R$. En este caso, la ergodicidad (41) será, aproximadamente, cierta si el sistema M es pequeño comparado con R .

FUNCIONES DE CORRELACIÓN

Ya hemos visto anteriormente que las funciones de relación $\Phi_{BA}(t)$ para un conjunto canónico es esencialmente la función de correlación de A y B , a saber:

$$\Phi_{BA}(t) = \beta \{ \langle A(0) B(t) \rangle - \langle A_0 B_0 \rangle \} \quad (44)$$

donde los paréntesis significan el valor medio extendido a la distribución canónica. O, la función de excitación es

$$\Phi_{BA}^e(t) = \beta \langle A(0) (B - B(t)) \rangle \quad (45)$$

Otras funciones, como las funciones respuesta, son proporcionales a funciones de correlación, es decir:

$$\phi_{BA}(t) = -\beta \langle A(0) B(t) \rangle \quad (46)$$

Para los sistemas microcanónicos ésto también es válido, siempre que el sistema en cuestión sea grande.

Vamos a considerar algunos casos que sirven para aclarar la idea general del desarrollo realizado hasta aquí.

PERTURBACIÓN DE UN SISTEMA MAGNÉTICO POR UN CAMPO MAGNÉTICO UNIFORME

Consideremos primeramente un campo magnético uniforme \vec{H} que actúa sobre un sistema magnético, cuyo momento magnético total es \vec{M} . La energía de perturbación debida a $\vec{H}(t)$ es:

$$V(t) = -\vec{M} \cdot \vec{H}(t) \quad (47)$$

El movimiento natural del momento magnético en ausencia de un campo externo está representada por $\vec{M}(t)$. Si el campo externo $\vec{H}(t)$ se aplica en la dirección ν la función respuesta $\Phi_{\mu\nu}$ para la magnetización en la dirección μ es:

$$\phi_{\mu\nu}(t) = \langle [f_0, \vec{M}_\nu] \vec{M}_\mu(t) \rangle = \beta \langle \vec{M}_\nu, \vec{M}_\mu(t) \rangle \quad (48)$$

y la función de relajación

$$\Phi_{\mu\nu}(t) = \beta \langle (\vec{M}_\nu(0) - \vec{M}_{\nu 0}) (\vec{M}_\mu(t) - \vec{M}_{\mu 0}) \rangle \quad (49)$$

donde $M_{\mu 0}$ y $M_{\nu 0}$ son las partes invariantes de \vec{M}_μ y \vec{M}_ν , con respecto al movimiento natural del sistema, es decir, el generado por el hamiltoniano H^0 sin perturbar.

Si consideramos un sistema de volumen unidad, la admitancia se nos convierte en susceptibilidad magnética. El tensor susceptibilidad magnética lo podremos expresar en función de $\phi_{\mu\nu}(t)$ o $\Phi_{\mu\nu}(t)$ la expresión conveniente teniendo presente (2.25) será

$$X_{\mu\nu}(\omega) = \Phi_{\mu\nu}(0) - i\omega \int_0^\infty \Phi_{\mu\nu}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (50)$$

La susceptibilidad estática en particular, vendrá dada por:

$$X_{\mu\nu}(0) = \beta \langle (\vec{M}_\nu(0) - \vec{M}_{\nu 0}) (\vec{M}_\mu(0) - \vec{M}_{\mu 0}) \rangle \quad (51)$$

que es la susceptibilidad para el sistema aislado y no tiene que ser necesariamente igual a la susceptibilidad isoterma

$$X_{\mu\nu}^T = \beta \langle \vec{M}_\nu - \vec{M}_{\nu 0} \rangle - \beta \langle \vec{M}_\nu \rangle \langle \vec{M}_\mu \rangle \quad (52)$$

En la expresión (51) de $X_{\mu\nu}(0)$ lo que restamos es la parte invariante de \vec{M}_ν y \vec{M}_μ con respecto al movimiento natural del sistema. Esto corresponde al hecho de que la magnetización en un sistema aislado se produce adiabáticamente permaneciendo invariable la probabilidad de ocupación de los niveles. En cambio $X_{\mu\nu}^T$ se refiere a cambios en procesos isoterms.

Para que las ecuaciones (51) y (52) sean iguales se ha de verificar

$$\langle \vec{M}_{\nu 0} \vec{M}_{\mu 0} \rangle = \langle \vec{M}_\nu \rangle \langle \vec{M}_\mu \rangle$$

La expresión (52) fue dada por KIRKWOOD para la teoría clásica de la polarización de dielectricos. La (51) es su extensión a la susceptibilidad adiabática y (50) la susceptibilidad compleja para estados que no están en equilibrio.

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

En segundo lugar podemos considerar el caso de la conducción eléctrica. La energía de perturbación para un campo está dada por el hamiltoniano perturbador,

$$V^0(t) = -en \vec{E}_\nu(t) q^0_\nu = \sum_{\nu=1}^3 (-en E_\nu(t) q^0_\nu) \quad (53)$$

donde e es la carga de la partícula y n el número de partículas q_ν el vector posición el campo eléctrico $E_\nu(t)$ depende del tiempo aunque no de las coordenadas.

La función de distribución del sistema es la MAXWELL:

$$f_0(q, p) = z^{-1} e^{-\beta H}$$

donde H es la función hamiltoniana del sistema sin perturbar.

La respuesta de la corriente en la dirección μ cuando aplicamos un pulso de campo eléctrico en la dirección ν en el instante $t = 0$, es:

$$\phi_{\mu\nu}(t) = n^2 e^2 \langle [f_0, q^0_\nu] \dot{q}_\mu(t) \rangle$$

Calculamos primeramente $[f_0, q^0_\nu]$

$$[f_0, q^0_\nu] = z^{-1} [e^{-\beta H}, q^0_\nu] = \beta z^{-1} [q^0_\nu, H] f_0$$

Queremos saber qué es $[q^0_\nu, H]$ teniendo presente que en representación de momentos la coordenada q^0_ν es $q^0_\nu \sim -i \frac{\partial}{\partial p_\nu}$:

$$[q^0_\nu, H] = -i \frac{\partial H}{\partial p_\nu} = -i \dot{q}_\nu = -i \vec{v}_\nu$$

Por tanto, la función respuesta es:

$$\phi_{\mu\nu}(t) = n^2 e^2 \beta \langle \vec{v}_\nu(0) \vec{v}_\mu(t) \rangle \quad (54)$$

La corriente en la dirección μ será:

$$\begin{aligned} \vec{J}_\mu(t) &= n e \langle \vec{v}_\mu \rangle = n e \langle \vec{v}_\mu, f_1(q, p) \rangle = \\ &= - n e \langle \vec{v}_\mu \left| \int_0^\infty e^{iH_0 t''} [f_0, V^0(t-t'')] e^{-iH_0 t''} dt'' \right\rangle = \\ &= - n e \left\langle \int_0^\infty e^{iH_0 t''} \vec{v}_\mu e^{-iH_0 t''} [f_0, V^0(t-t'')] dt'' \right\rangle \end{aligned} \quad (55)$$

Si el campo eléctrico tiene la forma:

$$E_\nu(t) = E_{0\nu} e^{-i\omega t} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} \vec{J}_\mu(t) &= n^2 e^2 \left\langle \int_0^\infty dt'' e^{-iH_0 t''} \vec{v}_\mu e^{iH_0 t''} [f_0, q^0_\nu] e^{-i\omega t''} E_{0\nu} e^{i\omega t} \right\rangle = \\ &= n^2 e^2 \left\langle \int_0^\infty dt'' e^{-iH_0 t''} \vec{v}_\mu e^{iH_0 t''} [f_0, q^0_\nu] e^{-i\omega t''} E_\nu(t) \right\rangle \end{aligned} \quad (57)$$

Podemos definir el tensor conductividad $\sigma_{\mu\nu}$ por la siguiente expresión:

$$\vec{J}_\mu(t) = \sigma_{\mu\nu} \vec{E}_\nu(t) \quad (58)$$

$\sigma_{\mu\nu}$ será, por tanto, igual a:

$$\sigma_{\mu\nu} = n^2 e^2 \left\langle \int_0^\infty dt'' e^{-i\omega t''} e^{-iH_0 t''} \vec{v}_\mu e^{iH_0 t''} [f_0, q^0_\nu] \right\rangle \quad (59)$$

Cuando el espacio fase está particularizado para el origen de tiempos, podemos escribir:

$$\vec{v}_\mu(t'') = e^{-iH_0 t''} \vec{v}_\mu e^{iH_0 t''} \quad (60)$$

luego, la expresión final para la conductividad es:

$$\sigma_{\mu\nu} = n^2 e^2 \left\langle \int_0^\infty dt'' e^{-i\omega t''} \vec{v}_\mu(t'') [f_0, q^0_\nu] \right\rangle \quad (61)$$

si sustituimos $[f_0, q^{0\nu}]$ por su valor, tendremos:

$$\begin{aligned}\sigma_{\mu\nu} &= \int_0^\infty e^{-i\omega t} dt \langle n^2 e^2 \beta \vec{v}_\nu(0) \vec{v}_\mu(t') \rangle = \\ &= \int_0^\infty e^{-i\omega t} \phi_{\mu\nu}(t) dt = \beta \int_0^\infty e^{-i\omega t} \langle \vec{J}_\mu(t) \vec{J}_\nu(0) \rangle dt\end{aligned}\quad (62)$$

En particular la conductividad estática está dada por:

$$\sigma_{\mu\nu} = \beta \int_0^\infty dt \langle \vec{J}_\nu(0) \vec{J}_\mu(t) \rangle\quad (63)$$

Teniendo presente que en la representación de momentos la coordenada q^0_ν viene dada por

$$q^0_\nu \sim -i \frac{\partial}{\partial p_\nu}$$

de la ecuación (61) si referimos todo al origen de tiempos tendremos

$$\begin{aligned}\sigma_{\mu\nu} &= n^2 e^2 \left\langle \int_0^\infty dt' e^{-i\omega t'} \vec{v}_\mu(t') [f_0, q^0_\nu] \right\rangle = \\ &= n^2 e^2 \left\langle \int_0^\infty dt' e^{-i\omega t'} \vec{\sigma}_\mu(t') \left[f_0, -\frac{\partial}{\partial p_\nu} \right] \right\rangle = \\ &= -n^2 e^2 \beta \int_0^\infty dt' e^{-i\omega t'} \left\langle v_\mu(t') \frac{\partial f_0}{\partial p_\nu} \right\rangle\end{aligned}\quad (64)$$

Integrando por partes con relación a $\frac{\partial}{\partial p_\nu}$

$$\begin{aligned}\sigma_{\mu\nu} &= -n^2 e^2 \beta \int_0^\infty dt' e^{-i\omega t'} \left\langle \frac{\partial \vec{v}_\mu(t')}{\partial p_\nu} f_0 \right\rangle = \\ &= -n^2 e^2 \beta \int_0^\infty dt' e^{-i\omega t'} \left\langle \frac{\partial \vec{v}_\mu(t')}{\partial p_\nu} \right\rangle_0\end{aligned}\quad (65)$$

Para que esta expresión sea válida es preciso que $f_0(q, p)$ en los contornos del espacio fase se anule, es decir, que:

$$f_0(q, p) \quad \text{para} \quad q \rightarrow \infty \quad \text{o bien} \quad p \rightarrow \infty$$

Cosa razonable ya que no puede haber partículas para $q \rightarrow \infty$ y $\dot{\phi} \rightarrow \infty$ porque z sería infinito y t_0 para distancia finita sería cero.

Podemos tener una expresión nueva para la conductividad teniendo presente las siguientes relaciones:

$$\vec{v}_\mu = \dot{q}_\mu = \frac{\partial H}{\partial \dot{p}_\mu}$$

si H es independiente del tiempo

$$\vec{v}_\mu(t'') = \frac{\partial H(q_0, \dot{p}_0)}{\partial \dot{p}_\mu(t'')} \quad \gg \quad q_0 = q(0) \quad \gg \quad \dot{p}_0 = \dot{p}(0)$$

entonces:

$$\sigma_{\mu\nu} = -n^2 e^2 \beta \int_0^\infty dt'' e^{-i\omega t''} \left\langle \frac{\partial H(q_0, \dot{p}_0)}{\partial \dot{p}_\mu(t'')} \frac{\partial H(q_0, \dot{p}_0)}{\partial \dot{p}_\nu(0)} \right\rangle_0 \quad (66)$$

En el caso en que el campo eléctrico sea una función del espacio y del tiempo, es decir, $\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}, t)$, la densidad de corriente se puede escribir como:

$$\vec{j}_\mu(\vec{r}, t) = \iint \vec{K}_{\mu\nu}(\vec{r} - \vec{r}', \tau) \vec{E}_\nu(\vec{r}', t - \tau) d\vec{r}', d\tau \quad (67)$$

que, en general, es una ecuación lineal y una expresión de causalidad. La transformada de FOURIER de (67) es decir:

$$\vec{j}_\mu(\vec{r}, t) = \int \vec{K}_{\mu\nu}(\vec{r} - \vec{r}', \omega) E_\nu(\vec{r}', \omega) d\vec{r}' \quad (68)$$

da la relación entre corriente y campo en el caso armónico. La cantidad $\vec{K}_{\mu\nu}(\vec{r} - \vec{r}', \omega)$ es:

$$\vec{K}_{\mu\nu}(\vec{r} - \vec{r}', \omega) = \int_0^\infty e^{-i\omega t} dt \langle \vec{j}_\nu(\vec{r}, 0) \vec{j}_\mu(\vec{r}', t) \rangle \quad (69)$$

La corriente se puede expresar de un modo más general como una función lineal del vector potencial.

Las expresiones obtenidas para el tensor conductividad (62) se pueden deducir aplicando la fórmula de dispersión de HEISENBERG y KRAMERS. Pero nuestra deducción tiene la ventaja de ser más fácil de interpretar físicamente. MAKANO [10] ha demostrado que la fórmula de GRUNEISEN es la primera aproximación de (62). Las fór-

mulas anteriores son exactas aunque tengan que aproximarse en algunos casos para obtener contestaciones adecuadas para ciertos modelos físicos. Podemos demostrar que el método corrientemente empleado para las ecuaciones de transporte de BOLTZMAN-BLOCH, hace una cierta aproximación para calcular estas expresiones exactas. Pero la ecuación de transporte no está siempre justificada porque la suposición de MARKOFF solamente es válida para los procesos de dispersión bajo ciertas condiciones restrictivas.

PROPIEDADES DE LA FUNCIÓN DE RELAJACIÓN

Consideremos ahora algunas propiedades de la función de relajación $\Phi_{BA}(t)$:

1.^a La función de relajación $\Phi_{BA}(t)$ es real.

Para demostrar esta propiedad tomamos compleja conjugada de (44)

$$\Phi_{BA}^*(t) = \{\beta \langle A(0) B(t) - A_0 B_0 \rangle\}^* = \beta \langle A(0) B(1) - A_0 B_0 \rangle = \Phi_{BA}(t)$$

La segunda propiedad de $\Phi_{BA}(t)$ es la siguiente:

$$\Phi_{BA}(-t) = \Phi_{BA}(t) \quad (70)$$

Antes de demostrar (70), consideremos la integral I y los cambios que pueden hacerse en una integral de dicho tipo:

$$\begin{aligned} I &= \int_{\tau} d^3q d^3p A(q, p) B(q, p, t) = \\ &= \int_{\tau} d^3q d^3p A(q, p) e^{-iH^0 t} B(q, p) e^{iH^0 t} \end{aligned}$$

extendida a todo el volumen τ del espacio fase.

Supongamos que aquí el operador H^0 es el operador que genera la evolución dinámica del sistema en el tiempo. Por consiguiente, tendremos dos clases de p y q ; las contenidas en $B(q, p)$ que están particularizadas por el tiempo t y las de integración, de las cuales depende la función $A(q, p)$; podemos suponer que estas últimas están

particularizadas para el origen de tiempos y las llamaremos q_0 y p_0 .

La integral la podremos escribir así:

$$I = \int_{\tau} d^3q_0 d^3p_0 A(q_0, p_0) e^{-iH^0t} B(q_0, p_0) e^{iH^0t}$$

y obtenemos la expresión

$$q(t) = e^{-iH^0t} q_0 e^{iH^0t} = q(q_0, p_0, t) \quad \gg \quad q(0) = q_0$$

$$p(t) = e^{-iH^0t} p_0 e^{iH^0t} = p(q_0, p_0, t) \quad \gg \quad p(0) = p_0$$

La integral referida al origen del tiempo será:

$$I = \int_{\tau} d^3q_0 d^3p_0 A(q_0, p_0) B(q(q_0, p_0, t), p(q_0, p_0, t))$$

Ahora deseamos hacer un cambio de variables de integración y poner p y q en lugar de p_0 y q_0 .

La invariancia del espacio fase bajo una transformación canónica verifica:

$$d^3q_0 d^3p_0 = d^3q d^3p = d^3q(t) d^3p(t)$$

para todo t . Veamos en qué se convierte $\tau = \tau(0)$ que es todo el espacio fase en el origen de tiempos. La evolución dinámica transforma cada punto fase en $t = 0$ en otro punto del espacio fase $\tau = \tau(t)$ en el instante $t = t$. Esta correspondencia es biunívoca. Luego el dominio de variación de $q = q(t)$ y $p = p(t)$ es todo el espacio propio de las fases (el correspondiente al instante $t = t$).

Por tanto, al hacer el cambio de variables:

$$q_0 \rightarrow q$$

$$p_0 \rightarrow p$$

hemos de expresar q_0, p_0 en función de q y p . Lo cual es bien fácil porque tenemos:

$$q_0 = q_0(q, p, -t) = e^{iH^0t} q e^{-iH^0t}$$

$$p_0 = p_0(q, p, -t) = e^{iH^0t} p e^{-iH^0t}$$

Por consiguiente, la integral es:

$$\begin{aligned} I &= \int_{\tau(t)} d^3q d^3p A(q_0(q, p, -t), p_0(q, p, -t)) B(q, p) = \\ &= \int_{\tau} d^3q d^3p e^{-iH^0t} A(q, p) e^{-iH^0t} B(q, p) \end{aligned}$$

así tenemos de una manera más general

$$\int d^3q d^3p A(q, p) e^{-iH^0t} B(q, p) e^{iH^0t} = \int d^3q d^3p e^{iH^0t} A(q, p) e^{-iH^0t} B(q, p)$$

siempre que ambas integrales se refieran a todo valor de q y p .

Si las integrales no se extienden a todo el espacio fase la igualdad es válida si lo hacen las regiones correspondientes según la discusión que precede.

Ahora bien:

$$\begin{aligned} \Phi_{BA}(t) &= \beta \langle A B(-t) \rangle = \beta \int d^3q d^3p A(q, p) B(q, p, -t) = \\ &= \beta \int d^3q d^3p A(q, p) e^{iH^0t} B(q, p) e^{-iH^0t} = \\ &= \beta \int d^3q d^3p e^{-iH^0t} A(q, p) e^{iH^0t} B(q, p) = \\ &= \beta \int d^3q d^3p A(q, p, t) B(q, p) = \beta \langle A(t), B \rangle = \Phi_{AB}(t) \end{aligned}$$

La tercera propiedad nos dice que si estamos en presencia de un campo magnético estático \vec{H} , al invertir la dirección de \vec{H} resulta:

$$\Phi_{BA}(t, \vec{H}) = \Sigma_A \Sigma_B (-t, -\vec{H}) = \Sigma_A \Sigma_B \Phi_{AB}(t, -\vec{H}) \quad (71)$$

siendo Σ_A o Σ_B , $+1$ ó -1 según sea la cantidad A ó B par o impar con respecto a la inversión en el tiempo.

Como corolario de todo lo anterior se tiene la simetría de otras funciones, tales como $\phi_{BA}(t) = -\overset{\circ}{\Phi}_{BA}(t)$, efectivamente

$$\phi_{BA}(t) = -\beta \langle A \overset{\circ}{B}(t) \rangle$$

y

$$\overset{\circ}{\Phi}_{BA}(t) = \beta \langle A \overset{\circ}{B}(t) \rangle$$

luego

$$\phi_{BA}(t) = -\overset{\circ}{\Phi}_{BA}(t)$$

El segundo corolario es la simetría de la admitancia. Definimos como simetría de una cantidad dada por:

$$\sigma_{BA}(\omega) = \int_0^{\infty} \overset{\circ}{\Phi}_{BA}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (72)$$

la verificación de las siguientes igualdades:

$$Re \sigma_{BA}(\omega) = Re \sigma_{BA}(-\omega) \quad (73)$$

$$Im \sigma_{BA}(\omega) = -Im \sigma_{BA}(-\omega) \quad (74)$$

$$\sigma_{BA}(\omega, -\vec{H}) = \Sigma_A \Sigma_B \sigma_{AB}(\omega, \vec{H}) \quad (75)$$

Así, pues, el tensor susceptibilidad magnética tiene la simetría

$$Re X_{\mu\nu}(\omega, \vec{H}) = Re X_{\mu\nu}(-\omega, \vec{H}) = Re X_{\nu\mu}(\omega, -\vec{H}) \quad (76)$$

$$Im X_{\mu\nu}(\omega, \vec{H}) = -Im X_{\mu\nu}(-\omega, \vec{H}) = Im X_{\nu\mu}(\omega, -\vec{H})$$

Para el tensor conductividad tenemos las mismas relaciones:

$$Re \sigma_{\mu\nu}(\omega, \vec{H}) = Re \sigma_{\mu\nu}(-\omega, \vec{H}) = Re \sigma_{\nu\mu}(\omega, -\vec{H})$$

$$Im \sigma_{\mu\nu}(\omega, \vec{H}) = -Im \sigma_{\mu\nu}(-\omega, \vec{H}) = Im \sigma_{\nu\mu}(\omega, -\vec{H}) \quad (77)$$

Por tanto, para el cambio de ω por $-\omega$ la parte real es par mientras la parte imaginaria es impar. Para la inversión de la parte simétrica es par y la antisimétrica impar.

REGLAS DE LAS SUMAS

Como ya hemos visto anteriormente, la conductividad está dada por:

$$\begin{aligned} \sigma_{\mu\nu} &= \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \phi_{\mu\nu}(t) dt = \beta \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \langle J_\nu(0) J_\mu(t) \rangle dt = \\ &= \beta \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \psi_{\mu\nu}(t) dt \end{aligned} \quad (78)$$

donde $\psi_{\mu\nu}(t)$ es la función de correlación de las componentes de las corrientes j_ν y j_μ . Por tanto, el tensor conductividad $\sigma_{\mu\nu}(\omega)$ está relacionado con la función de correlación $\psi_{\mu\nu}$ por las siguientes expresiones

$$Re \sigma_{\mu\nu}(\omega) = \beta \int_0^{\infty} \psi_{\mu\nu}(t) \cos \omega t dt$$

$$Im \sigma_{\mu\nu}(\omega) = -\beta \int_0^{\infty} \psi_{\mu\nu}(t) \sin \omega t dt \quad (79)$$

La expresión de la conductividad estática nos vendrá dada por:

$$\sigma_{\mu\nu}(0) = \beta \int_0^{\infty} \psi_{\mu\nu}(t) dt \quad (80)$$

Vamos a demostrar a partir de la expresión formal de la admitancia (17) la ley general conocida por «regla de las sumas». Para la función admitancia, $\sigma(\omega)$, definida por

$$\sigma(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \phi(t) dt \quad (81)$$

tenemos las siguientes relaciones:

1.^a Si $\phi(t)$ es función par de t , tendremos:

$$\phi(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \operatorname{Re} \sigma(\omega) d\omega$$

entonces para el instante $t = 0$ tendremos:

$$\phi(0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \operatorname{Re} \sigma(\omega)$$

$$\dot{\phi}(0) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega^2 d\omega \operatorname{Re} \sigma(\omega) \quad (82)$$

$$\phi^{2n}(0) = (-1)^n \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega^{2n} d\omega \operatorname{Re} \sigma(\omega)$$

Integrando parcialmente (62) obtenemos

$$\operatorname{Im} \sigma(\omega) = -\frac{\phi(0)}{\omega} + \frac{\dot{\phi}(0)}{\omega^3} - \frac{\ddot{\phi}(0)}{\omega^5} + \dots \quad (83)$$

2.^a Si ϕ es una función impar de t ; tendremos:

$$\phi(t) = \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \operatorname{Im} \sigma(\omega) d\omega$$

por tanto, en el instante de tiempo $t = 0$ obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}\dot{\phi}(0) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega d\omega \operatorname{Im} \sigma(\omega) \\ \ddot{\phi}(0) &= -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega^2 d\omega \operatorname{Im} \sigma(\omega)\end{aligned}\quad (84)$$

$$\phi^{(2n+1)}(0) = (-1)^n \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega^{2n+1} d\omega \operatorname{Im} \sigma(\omega)$$

Análogamente a (83) si integramos parcialmente tenemos:

$$\operatorname{Re} \sigma(\omega) = -\frac{\dot{\phi}(0)}{\omega^2} + \frac{\ddot{\phi}(0)}{\omega^4} + \dots \quad (85)$$

Estas relaciones matemáticas son las expresiones más generales de la «regla de las sumas» que es la siguiente:

«Los valores iniciales de las derivadas de la función respuesta determinan, generalmente, los momentos definidos con respecto a la distribución de frecuencia de las partes disipativas de la admittancia y también los coeficientes de los desarrollos en serie de las partes no disipativas en potencias inversas de la frecuencia. En otras palabras, estos momentos y los coeficientes del desarrollo se determinan primeramente por el comportamiento estático del sistema en equilibrio. Obsérvese que los desarrollos (83) (84) no son series de potencias corrientes, sino desarrollos asintóticos.

RELACIÓN DE EINSTEIN

También es interesante ver que la ecuación (62) implica la conocida relación de EINSTEIN

$$\mu = \frac{e D}{k T} \quad (86)$$

donde μ es la movilidad y D la constante de difusión. Para demostrar esto consideremos el caso más sencillo en el que las partículas se

mueven independientemente. En este caso la expresión general de la conductividad es:

$$\sigma_{\mu\nu} = \beta \int_0^{\infty} dt \langle \vec{J}_\nu(0) \vec{J}_\mu(t) \rangle = \frac{n^2 e^2}{k T} \int_0^{\infty} dt \langle \vec{v}_\nu(0) \vec{v}_\mu(t) \rangle \quad (87)$$

Pero:

$$\int_0^{\infty} \langle \vec{v}_\nu(0) \vec{v}_\mu(t) \rangle dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_0^T \int_0^T \langle \vec{v}_\nu(t') \vec{v}_\mu(t) \rangle dt dt' = \quad (88)$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_0^T \langle (X_\nu(T) - X_\nu(0)) (X_\mu(T) - X_\mu(0)) \rangle = D_{\mu\nu}$$

por definición de constante de difusión. Por tanto, encontramos la relación EINSTEIN

$$\sigma_{\mu\nu} = n^2 e^2 \frac{D_{\mu\nu}}{T} \quad (89)$$

A continuación vamos a estudiar el caso en que la perturbación no se pueda escribir en forma hamiltoniana, es decir, nos vamos a referir a sistemas en los cuales la perturbación es producida por un gradiente de temperatura.

PERTURBACIÓN NO HAMILTONIANA

Consideremos un sistema clásico tal, que su función de distribución está dada por una ecuación análoga a (26), es decir:

$$f(t) = Z^{-1} \exp(-\beta H_T) \quad (90)$$

siendo Z^{-1} la constante de normalización, H_T el operador hamiltoniano total del sistema y está definido por:

$$H_T = H + V \quad (91)$$

donde H es el hamiltoniano del sistema cuando está en equilibrio, como en el caso anterior y nos da el movimiento natural del sistema.

La perturbación nos viene dada por el operador V^0 que a dife-

rencia del caso precedente no es hamiltoniano y la suponemos muy pequeña con relación al hamiltoniano sin perturbar

$$|V^0| \ll H^0 \quad (92)$$

y esperamos que la dependencia de las fuerzas exteriores en el tiempo sea tal que para períodos de tiempo suficientemente largos se puedan considerar como constantes, y en estas condiciones suponemos al sistema tendiendo a un estado estacionario en el cual la función de distribución es sustancialmente constante. La ecuación que verifica la función de distribución es la LIOUVILLE

$$i \frac{\partial f(t)}{\partial t} + H^0_T f(t) = 0 \quad (93)$$

ecuación que podremos escribir también así:

$$i \frac{\partial f}{\partial t} + H^0 f_1 + V^0 f_0 = 0 \quad (94)$$

quedándonos sólo con los términos de primer orden en la perturbación como vimos en (12).

La función de distribución f será igual a la de equilibrio f_0 más f_1 , que es la variación experimentada por la acción de las fuerzas exteriores, cuando nos quedamos solo en los términos lineales de la perturbación

$$f = f_0 + f_1 \quad (95)$$

donde suponemos f_0 tiene la forma:

$$f_0 = Z^{-1} e^{-\beta H}$$

Si integramos la ecuación (93) como hicimos en el caso anterior, tenemos:

$$f(q, p, t) = f_0 + \int_{-\infty}^t e^{-iH^0(t-t')} V^0 f_0 e^{iH^0(t-t')} dt' \quad (96)$$

para resolver esta ecuación suponemos una acción adiabática de las fuerzas perturbadoras sobre el sistema, es decir, imaginamos que en el pasado remoto, $t = -\infty$, el sistema está en equilibrio sin sufrir ninguna interacción con el exterior. Entonces las fuerzas externas empiezan a actuar muy lentamente llegando a su máximo para $t = 0$.

Si las fuerzas externas actúan suficientemente despacio, esperamos que el sistema alcance el estado estacionario deseado para $t = 0$. Con tal de que se verifiquen estas condiciones, los resultados son independientes del modo como aumentan las fuerzas. Y si llamamos h al producto $V^0 f_0$ que aparece en la (94) como en él está toda la acción perturbadora, podemos expresarlo en función del tiempo por:

$$h(t) = e^{\varepsilon t} h_0 \quad (97)$$

donde ε es muy pequeño, de tal forma que, $\frac{1}{\varepsilon}$ es muy grande comparado con el tiempo necesario para que el sistema llegue a alcanzar el estado estacionario.

Substituyendo (97) en (96), tenemos

$$\begin{aligned} f(q, p, t) &= f_0(q, p) + \int_{-\infty}^t e^{-iH^0(t-t')} e^{\varepsilon t'} h_0(q, p) e^{iH^0(t-t')} dt' = \\ &= f_0(q, p) + \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon t'} h_0(q', p') dt' \end{aligned} \quad (98)$$

donde p es la posición de un punto en el espacio fase y p_t es la posición en el tiempo t de un punto que inicialmente estaba en p . Para $t = 0$, cuando el sistema está en estado estacionario, tenemos:

$$f(q, p) = f_0(q, p) + \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t'} h_0(q', p') dt' \quad (99)$$

PERTURBACIÓN DEBIDA A FUERZAS TERMODINÁMICAS

Consideremos ahora el caso en que las fuerzas exteriores que actúan sobre nuestro sistema son tales que las podemos escribir de la siguiente forma:

$$h = \frac{1}{k} \sum_{\alpha} X_{\alpha} J_{\alpha} \quad (100)$$

donde las X_{α} son fuerzas termodinámicas que representan la desviación del equilibrio y la $J_{\alpha}(P)$ son funciones fase cuyos valores medios son los flujos termodinámicos. Es interesante observar que en el caso

anterior la perturbación del sistema era producida por una fuerza exterior $F(t)$ que podía escribirse en forma hamiltoniana de tal modo que el operador hamiltoniano perturbador era:

$$V^0(t) = - F(t) A^0$$

donde A^0 es un operador dependiente de las coordenadas del espacio fase $A^0(p, q)$. Como se ve, el elemento perturbador del sistema es formalmente el mismo que el caso estudiado anteriormente con la única diferencia de que aquí las fuerzas termodinámicas no pueden ponerse en forma hamiltoniana.

Si sustituimos (100) en (99), tenemos que, para el sistema en estado estacionario

$$\begin{aligned} f(q, p) &= f_0(q, p) + \int_{-\infty}^0 e^{et} \frac{1}{k} \sum_{\alpha} X_{\alpha} J_{\alpha}(q, p) dt = \\ &= f_0(q, p) + \frac{1}{k} \sum_{\alpha} X_{\alpha} \int_{-\infty}^0 e^{et} J_{\alpha}(q, p) dt \end{aligned} \quad (101)$$

Como vimos en el caso precedente, la variación de una magnitud física $B(q, p)$ en el tiempo debido a la acción de las fuerzas exteriores que actúan sobre ella está dada por:

$$\Delta B(t) = \langle B, f_1 \rangle \quad (102)$$

según esta expresión, el flujo termodinámico

$$\begin{aligned} \langle J_{\beta} \rangle &= \langle J_{\beta}(q, p) + \langle J_{\beta}(q, p) f_1 \rangle \rangle = \\ &= \langle J_{\beta}(q, p) + J_{\beta}(q, p) \frac{1}{k} \sum_{\alpha} X_{\alpha} \int_{-\infty}^0 e^{et} J_{\alpha}(q, p) dt \rangle \end{aligned} \quad (103)$$

donde el $\langle \rangle$ está definido del modo siguiente

$$\langle A \rangle = \int_V dT f_0 A$$

donde V es el volumen del espacio fase.

Como el flujo es cero en el equilibrio vemos que el flujo existente es el debido a la perturbación es decir

$$\begin{aligned} \langle J_\beta \rangle &= \langle J_\beta(q, \phi) \frac{1}{k} \sum_\alpha X_\alpha \int_{-\infty}^0 e^{\epsilon t} J_\alpha(q_t, \phi_t) dt \rangle \\ &= \frac{1}{k} \sum_\alpha X_\alpha \int_{-\infty}^t e^{\epsilon t} \langle J_\beta(q, \phi) J_\alpha(q_t, \phi_t) \rangle \end{aligned} \quad (104)$$

Esta ecuación lineal entre el flujo y la fuerza nos permite definir los coeficientes de transporte

$$\langle J_\beta \rangle = \sum_\alpha L_{\alpha\beta} X_\alpha \quad (105)$$

donde los coeficientes de transporte $L_{\alpha\beta}$ están definidos por:

$$L_{\alpha\beta} = \frac{1}{k} \int_{-\infty}^0 e^{\epsilon t} \langle J_\beta(q, \phi) J_\alpha(q_t, \phi_t) \rangle \quad (106)$$

Podemos demostrar también la naturaleza definida positiva de la producción de entropía. Para ello escribamos la desigualdad

$$I \equiv \left\langle \left[\int_{-\infty}^0 e^{\epsilon t} J(q_t, \phi_t) dt \right]^2 \right\rangle \geq 0 \quad (107)$$

por ser invariante respecto a la translación del origen de tiempos tenemos:

$$\langle J_\alpha(q_t, \phi_t) J_\alpha(q_{t-r}, \phi_{t-r}) \rangle = \langle J_\alpha(q, \phi) J_\alpha(q_{t-r}, \phi_{t-r}) \rangle \quad (108)$$

substituyendo en (106)

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^0 e^{\epsilon t} dt \int_{-\infty}^0 e^{\epsilon t'} dt' \langle J_\alpha(q, \phi) J_\alpha(q_{t-r}, \phi_{t-r}) \rangle = \\ &= \int_{-\infty}^0 e^{\epsilon t} dt \int_{-\infty}^{-t} e^{\epsilon(s+t)} ds \langle J_\alpha(q, \phi) J_\alpha(q_s, \phi_s) \rangle \end{aligned} \quad (109)$$

e integrando por partes tenemos:

$$I = \frac{1}{\epsilon} \int_{-\infty}^0 e^{\epsilon t} \langle J_\alpha(q, \phi) J_\alpha(q_t, \phi_t) \rangle dt \quad (110)$$

Por tanto, tendremos para el coeficiente de transporte L_{aa}

$$L_{aa} = \frac{\varepsilon L}{k} \geq 0 \quad (111)$$

es decir, los elementos diagonales de L no son negativos en ninguna representación. La producción de entropía se escribe como:

$$\sigma = \sum_{\alpha\beta} X_\alpha L_{\alpha\beta} X_\beta \quad (112)$$

y no es negativa.

En todo lo anterior hemos supuesto que la variación era muy lenta, es decir, los fenómenos dependientes del tiempo variaban lentamente. Consideremos ahora a las fuerzas dependiendo del tiempo y su dependencia está dada por:

$$X_\alpha(t) = e^{(i\omega + \varepsilon)t} X_0 \quad (113)$$

donde la frecuencia no suponemos que es suficientemente pequeña, o sea, $\frac{1}{\omega}$ debe ser muy pequeño comparado con el tiempo de relajación del sistema entonces la (101) se nos convierte en

$$f(q, \phi) = f_0(q, \phi) + \frac{1}{k} \sum_{\alpha} X_{\alpha 0} e^{i\omega t} \int_{-\infty}^0 e^{(i\omega + \varepsilon)t} J_\alpha(q_t, \phi_t) dt \quad (114)$$

Las relaciones lineales entre las fuerzas y el flujo en este caso son:

$$\langle J_\beta \rangle = \sum_{\alpha} L_{\beta\alpha}(\omega) X_\alpha \quad (115)$$

donde los coeficientes de transporte $L_{\beta\alpha}$ ahora son dependientes de la frecuencia y estando dados por la expresión:

$$L_{\beta\alpha}(\omega) = \frac{1}{k} \int_{-\infty}^0 e^{(i\omega + \varepsilon)t} \langle J_\beta(\phi) J_\alpha(\phi_t) \rangle dt \quad (116)$$

fórmula totalmente análoga a (62) obtenida para la conductividad eléctrica en el caso de la perturbación hamiltoniana.

APROXIMACIÓN PARA ÓRDENES SUPERIORES AL PRIMERO

Hasta ahora sólo hemos considerado las perturbaciones de primer orden, pero el método utilizado permite calcular perturbaciones de

orden superior al primero si nos fijamos en (94) observamos que podemos utilizar sucesivas aproximaciones. Así, pues:

$$i \frac{\partial f_k}{\partial t} = H^0 f_k + V^0 f_{k-1} \quad (117)$$

donde f_k representa el término de orden k en el desarrollo

$$f(t) = f_0 + f_1 + f_2 + \dots + f_k + \dots \quad (118)$$

Las soluciones de la ecuación (117) son de la misma forma de (96), donde sustituimos f_k por $f_{k-1}(q, \dot{p}, t)$.

Por tanto, la solución completa para $f(q, \dot{p}, t)$ es:

$$f(q, \dot{p}, t) = f_0(q, \dot{p}) + \sum_{k=1}^{\infty} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t_1} \dots \int_{-\infty}^{t_{k-1}} e^{-iH^0(t-t_1)} V^0 e^{-iH^0(t_1-t_2)} V^0 \dots e^{iH^0(t_{k-1}-t_k)} V^0 f_0 X \dots e^{iH^0(t-t_1)} dt_1 dt_2 \dots dt_k \quad (119)$$

para calcular la ecuación (119) tendremos que resolver primero la ecuación

$$V^0 f_0 = h = \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} \quad (120)$$

es decir:

$$i \frac{\partial V^0}{\partial \dot{p}} \frac{\partial f_0}{\partial q} - i \frac{\partial V^0}{\partial q} \frac{\partial f_0}{\partial \dot{p}} = \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} \quad (121)$$

una vez calculado V^0 conocemos el hamiltoniano cuya acción sobre el sistema es equivalente a la de las fuerzas termodinámicas, por tanto, podremos calcular $f(t)$ en el orden de aproximación que deseemos. No sabemos, sin embargo, si la idea tiene valor físico alguno.

También podremos calcular $f(t)$ cuando el sistema se halle sometido simultáneamente a la acción de una fuerza externa que puede expresarse en forma hamiltoniana y a la acción de una fuerza no hamiltoniana, es decir, consideremos, por ejemplo, un sistema de

electrones sometido a la acción de un campo eléctrico y a un gradiente de temperatura. En este caso, el hamiltoniano perturbador V^0 se compondrá de dos sumandos:

$$V^0 = V_1^0 + V_2^0 \quad (122)$$

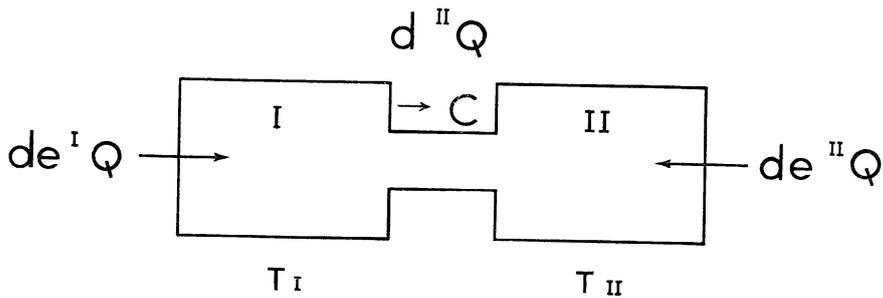
donde V_1^0 es el operador hamiltoniano del campo eléctrico y V_2^0 es el operador calculado según la ecuación (121). Sustituyendo en la (119) tenemos

$$f = f_0 + \int_{-\infty}^t e^{-iH^0(t-t')} V^0 f_0 e^{iH^0(t-t')} dt' =$$

$$= f_0 + \int_{-\infty}^t e^{-iH^0(t-t')} V_1^0 f_0 e^{iH^0(t-t')} dt' + \int_{-\infty}^t e^{-iH^0(t-t')} V_2^0 f_0 e^{iH^0(t-t')} dt' \quad (123)$$

CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE TRANSPORTE

Supongamos dos cuerpos I y II que están en contacto con baños calientes a temperaturas T_I y T_{II} respectivamente. El calor fluye como indica el esquema



El calor pasa desde el primer depósito I a través del contacto C existente entre I y II al depósito II . El aumento de entropía en el sistema total lo llamaremos dS y consta de dos sumandos

$$dS = d_e S + d_i S \quad (124)$$

donde:

$$d_e S = \frac{de^I Q}{dT_I} + \frac{de^{II} Q}{dT_{II}}$$

$$d_i S = d_i^{II} Q \left(\frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I} \right)$$

en este caso suponemos que tanto el cuerpo I como el II se encuentran siempre en equilibrio térmico interiormente, a pesar de que el sistema total compuesto de I y II no está en equilibrio. La parte de la entropía de $d_e S$ en la variación de entropía de I y II con sus depósitos y podemos considerarla como una entropía que fluye desde el exterior del sistema. El aumento de entropía en el interior del sistema es $d_i S$ y se llama entropía producida. Termodinámicamente ésta debe ser positiva

$$d_i S > 0 \quad (125)$$

porque el intercambio de calor en el interior del sistema siempre aumenta la entropía.

La variación total de entropía en el tiempo

$$\frac{dS}{dt} = \frac{de S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}$$

Para un estado estacionario en el que el calor pase del depósito más caliente al más frío tendremos:

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad \frac{d_i S}{dt} > 0 \quad \frac{de S}{dt} < 0$$

Definimos al calor que fluye como:

$$J = \frac{d_i Q^{II}}{dt} \quad (126)$$

y la fuerza que lo impulsa por:

$$X = \frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I} \quad (127)$$

Sabemos que entre X y J existe una relación dependiente de la situación física, y como, generalmente, X y J se anulan simultáneamente, esta relación salvo para valores muy pequeños de X es lineal, es decir,

$$J = LX \quad (128)$$

que da

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{d_i Q}{dt} X = JX = LX^2 \quad (129)$$

como $\frac{d_i S}{dt}$ es positivo y X^2 es esencialmente positivo, llegamos a la conclusión de que el coeficiente de transporte es positivo.

$$L > 0 \quad (130)$$

cosa que era de preveer porque la característica de todo proceso irreversible es la producción de entropía positiva.

Podemos suponer un ejemplo un poco más complicado que el anterior. Consideremos que entre los sistemas I y II hay también intercambio de masa de modo que $-dM_I = dM_{II}$ este proceso va acompañado de un aumento de entropía. Así, pues, en este caso el incremento de entropía producido en el interior del sistema por el intercambio de calor y masa entre los subsistemas I y II será:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{d_i Q}{dt} \left(\frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I} \right) - \frac{d M_{II}}{dt} \left(\frac{\mu_{II}}{T_{II}} - \frac{\mu_I}{T_I} \right) \quad (132)$$

Para este caso las fuerzas termodinámicas las definiremos como:

$$X_u = \frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I} = \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial u} \right)_M \quad (132)$$

y

$$X_M = - \left(\frac{\mu_{II}}{T_{II}} - \frac{\mu_I}{T_I} \right) = \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_u \quad (133)$$

siendo μ el potencial químico. Las corrientes de calor y masa las definimos como

$$\begin{aligned} J_u &= \frac{d_i Q_{II}}{dt} \\ J_M &= \frac{d M_{II}}{dt} \end{aligned} \quad (134)$$

El equilibrio se obtiene cuando $X_u = X_M = 0$. Si la desviación del estado de equilibrio es pequeña, entonces podemos considerar que la relación existente entre J y X es lineal y escribir

$$\begin{aligned} J_M &= L_{11} X_M + L_{12} X_u \\ J_u &= L_{21} X_M + L_{22} X_u \end{aligned} \quad (135)$$

esta suposición nos da para la expresión de la entropía producida en nuestro sistema:

$$\frac{d_i S}{dt} = L_{11} X_M^2 + L_{12} X_u X_M + L_{21} X_u X_M + L_{22} X_u^2$$

Como la variación de entropía producida en nuestro sistema por el intercambio de calor y de masa ha de ser positiva, nos da las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} L_{11} > 0 & \quad L_{22} > 0 \\ L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21} < 0 \end{aligned} \quad (136)$$

Si queremos ahora observar lo que sucede cuando elegimos a T y p como variables independientes, tendremos:

$$\begin{aligned} X_u &= -\frac{\Delta T}{T^2} \\ X_M &= -\Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) = -v \frac{\Delta p}{T} + h \frac{\Delta T}{T^2} \end{aligned} \quad (137)$$

donde v y h son el volumen y la entalpía específicos, respectivamente. Entonces las corrientes (135) tomarán la forma:

$$\begin{aligned} J_M &= -\frac{L_{11} v}{T} \Delta p + \frac{L_{11} h - L_{12}}{T^2} \Delta T \\ J_u &= -\frac{L_{21} v}{T} \Delta p + \frac{L_{21} h - L_{22}}{T^2} \Delta T \end{aligned} \quad (138)$$

Cuando $\Delta T = 0$ y $\Delta p \neq 0$ la corriente de energía se debe a la corriente de masa, siendo U^* la energía intercambiada que es:

$$\frac{J_u}{J_M} = \frac{L_{21}}{L_{11}} = U^* \quad (139)$$

Existe un fenómeno muy interesante llamado termo-osmosis y se deduce de la ecuación (138). Éste consiste en que la diferencia de presión producida por la presencia de la corriente de calor impide la corriente de masa.

$$\frac{\Delta \dot{p}}{\Delta T} = \frac{L_{11} h - L_{12}}{L_{11} v T} = \frac{h - \frac{L_{12}}{L_{11}}}{v T} = \frac{h - U^*}{v T}$$

$$\frac{\Delta \dot{p}}{\Delta T} = -\frac{q^*}{v T} \quad (140)$$

donde $q^* = U^* - h$ (2.141)

es el calor transferido.

Este trabajo ha sido realizado con una beca de Iniciación a la Investigación del Patronato de Igualdad de Oportunidades.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. M. GARRIDO: *Collectanea Matemática* 13 (1961) 3.
- [2] L. M. GARRIDO: *Jour. Math. Analysis and Applications* 3 (1961) 295.
- [3] L. M. GARRIDO, F. GASCON y F. SANCHO: *Anales de la Real Sociedad* (de próxima aparición).
- [4] L. M. GARRIDO: *Proc. of the Phy. Soc.* 24 (1960) 33.
- [5] R. KUBO: *Jour of Phy. Soc. of Japan* 12 (1957) 570.
- [6] L. VAN HOVE: *Physica* 21 (1955), 517.
- [7] L. VAN HOVE: *Physica* 22 (1956), 343.
- [8] R. KUBO, H. HASEGAWA y N. HASHITSUME: *Jour. of Physical Society of Japan* 14 (1959), 56.
- [9] A. I. KHINCHIN: *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics: Dover Publications, Inc.*
- [10] NAKANO: *Prog. Theor. Phys*, 15 (1956), 77.
- [11] JAMES and MCLENNAN: *Phy. Rev.* 115 (1959), 1405.
- [12] YAMAMOTO: *Prog. Theor. Phy.*, 10 (1953), 11.
- [13] MORIS: *Journal of Physical Society of Japan*, 11 (1956), 1029.
- [14] R. KUBO: *Lectures in Theoretical Physics* Vol. I-Interscience Publishers. New York. London (1958).
- [15] ELLIOT W. MONTROL: *Fundamental Problems in Statistical Mechanics.* North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1962.
- [16] R. KUBO: *Irreversible Processes. Lectures in Theoretical Physics* 1 (1959), 120. Interscience Publishers, Inc., New York.

