

441

EFECTO VISCOTERMICO EN UN FLUIDO
CON GRADOS DE LIBERTAD INTERNOS

TESIS QUE PRESENTA
MIGUEL MAYORGA ROJAS
PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN FÍSICA
ABRIL, 1993.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

A MI ESPOSA

LORENA ROMERO SALAZAR

POR SU AMOR, APOYO Y COMPRENSIÓN

A MIS PADRES

RAÚL Y MARÍA LUISA

AGRADECIMIENTOS

A LA DRA. ROSA MARÍA VELASCO BELMONT POR SU PACIENTE ASESORÍA, POR SU GRAN APOYO ACADÉMICO Y HUMANO, ASÍ COMO POR LA EXCELENTE CALIDAD DE SUS CURSOS DE POSGRADO.

AL DR. LEOPOLDO GARCÍA-COLÍN SCHERER POR EL PRIMER CURSO DE MECÁNICA ESTADÍSTICA QUE RECIBÍ, ASÍ COMO POR SUS ATINADAS RECOMENDACIONES PARA LA REDACCIÓN DE ESTA TESIS.

AL DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO POR SU ACCESIBILIDAD PARA REVISAR Y DISCUTIR SOBRE EL TRABAJO PRESENTADO EN ESTA TESIS.

AL DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA POR SU APOYO INCONDICIONAL, SIN EL CUAL NO HUBIERA SIDO POSIBLE LLEVAR A CABO ESTE TRABAJO.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA POR SU APOYO ECONÓMICO.

INDICE

CAPITULO 1

1.1	INTRODUCCION	1
-----	--------------	---

CAPITULO 2

FLUCTUACIONES HIDRODINAMICAS DE UN FLUIDO SIMPLE ALREDEDOR DEL EQUILIBRIO

2.1	ECUACIONES HIDRODINAMICAS	5
2.2	HIDRODINAMICA FLUCTUANTE	6
2.3	FACTOR DE ESTRUCTURA DINAMICO	11

CAPITULO 3

EFFECTO VISCOTERMICO PARA UN FLUIDO SIMPLE

3.1	ECUACIONES HIDRODINAMICAS	14
3.2	HIDRODINAMICA FLUCTUANTE	15
3.3	FACTOR DE ESTRUCTURA	18

CAPITULO 4

MODELO FENOMENOLOGICO PARA UN FLUIDO CON GRADOS DE LIBERTAD INTERNOS

4.1	INTRODUCCION	21
4.2	TERMODINAMICA DE RELAJACION TERMICA	22
4.3	FLUCTUACIONES DE LA ENERGIA ASOCIADA A LOS GRADOS DE LIBERTAD INTERNOS	24

4.4	LINEA DE RAYLEIGH	26
4.5	ANALISIS DE RESULTADOS	31

CAPITULO 5

MODELO CINETICO

5.1	INTRODUCCION	33
5.2	ECUACION DE RELAJAMIENTO INTERNO	33
5.3	PRODUCCION DE ENTROPIA Y CALCULO DE LA HIDRODINAMICA FLUCTUANTE	44
5.4	LINEA DE RAYLEIGH	48
5.5	ANALISIS DE RESULTADOS	57

CAPITULO 6

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1	CONCLUSIONES	60
6.2	PERSPECTIVAS	61

	BIBLIOGRAFIA	63
--	--------------	----

CAPITULO 1

INTRODUCCION

Las ecuaciones de la hidrodinámica describen la evolución de un elemento de volumen del fluido [1] y son esencialmente ecuaciones de conservación de las variables macroscópicas que describen al sistema, las cuales se obtienen considerando el balance de masa energía, ímpetu etc. Para conseguir un conjunto de ecuaciones cerrado se les añaden relaciones constitutivas que describen fenomenológicamente a los flujos termodinámicos [2]. Las también llamadas ecuaciones de Navier-Stokes se pueden manipular algebraicamente en el espacio de Fourier y linealizarse alrededor del estado de equilibrio, para resolverse perturbativamente en el caso de vectores de onda pequeños. De esta manera, se obtiene explícitamente la dinámica de las fluctuaciones hidrodinámicas así como la forma en que se correlacionan estadísticamente [3].

Experimentalmente, el comportamiento de las fluctuaciones hidrodinámicas se estudia haciendo incidir un haz de luz monocromática al fluido (vgr. agua ó tolueno) para posteriormente analizar el espectro de la luz dispersada por el fluido. La cantidad que se mide en un experimento de dispersión de luz es el factor de estructura dinámico $S(\mathbf{k}, \omega)$, que es básicamente la transformada de Fourier de la autocorrelación de las fluctuaciones de la densidad [4]. Para un fluido simple en equilibrio la gráfica de $S(\mathbf{k}, \omega)$ con respecto a diferentes valores de la frecuencia ω y una \mathbf{k} fija se conoce como el espectro de Rayleigh-Brillouin y está formado por tres curvas lorentzianas. La línea de Rayleigh que es la curva central y cuya semianchura depende de la difusividad térmica es producto de las fluctuaciones de la entropía, las líneas de Brillouin están simétricamente separadas respecto a la primera aunque con una

intensidad menor y una semianchura que depende de los coeficientes de transporte viscosos y de la conductividad térmica, son una consecuencia de las fluctuaciones en la presión [3,4].

¿Cómo se modifica $S(\mathbf{k},\omega)$ cuando el fluido se encuentra fuera de equilibrio? La respuesta se ha dado tanto para un fluido simple como para una mezcla binaria que se encuentran sometidos a la acción de un gradiente de temperatura fijo y externo, es decir, en un estado estacionario fuera de equilibrio (EEFE), para el cual tanto las variables de estado como los coeficientes de transporte no dependen del tiempo.

Un fluido que se encuentra bajo la acción de un gradiente de temperatura, muestra una asimetría en la altura de los picos de Brillouin inversamente proporcional al cuadrado del vector de onda dispersado y directamente proporcional al gradiente de temperatura [5]. Este fenómeno se debe a que los modos sonoros del fluido se propagan paralelamente al gradiente de temperatura y por lo tanto sondan regiones de diferente temperatura, de tal manera que el pico debido al movimiento de las ondas sonoras en la dirección del flujo de calor tiene una altura y una intensidad más grande que la línea debida a las ondas sonoras que se mueven en la dirección opuesta al flujo de calor. Este efecto, aunque restringido por el tamaño del volumen de dispersión, se ha corroborado experimentalmente [6].

Se ha calculado también la línea de Rayleigh para gradientes de temperatura grandes aplicando teoría cinética, así como el llamado acoplamiento no-lineal entre modos hidrodinámicos [7]. De esta manera se ha encontrado una parte lorentziana igual que en equilibrio, así como una contribución no-lorentziana a la línea de Rayleigh debida a los acoplamientos de los modos hidrodinámicos que es de segundo orden en el gradiente de temperatura e inversamente proporcional a la cuarta potencia del vector de onda. Este comportamiento implica que la autocorrelación de las fluctuaciones de la densidad a tiempos

iguales en el espacio real son de largo alcance, efecto que no está presente cuando se estudian fluctuaciones alrededor del equilibrio.

Para una geometría especial, a saber, cuando el vector de onda de la luz dispersada y el gradiente de temperatura son perpendiculares, se han confirmado estos resultados usando hidrodinámica fluctuante [8]. La equivalencia entre la aproximación cinética, acoplamiento de modos e hidrodinámica fluctuante ya ha sido demostrada [9].

El problema de las fluctuaciones en EEFÉ se resuelve suponiendo primero que las ecuaciones de la hidrodinámica pueden aplicarse. Se procede a linealizar al conjunto de ecuaciones alrededor del estado estacionario, de manera que el gradiente de temperatura y las cantidades proporcionales a él se consideran de orden cero en las fluctuaciones. Posteriormente se supone que las correlaciones directas y cruzadas de las partes fluctuantes de los flujos son ruidos gaussianos delta-correlacionados igual que en el equilibrio, pues la correlación de los flujos es de corto alcance, de tal manera que la presencia del gradiente externo no afecta a las correlaciones y estas conservan la misma correlación que en equilibrio local [10].

El formalismo antes mencionado se ha usado para el caso de mezclas binarias [11]. Como es conocido, un gradiente de temperatura induce en una mezcla binaria un gradiente de concentración, entonces las fluctuaciones de la velocidad no sólo se acoplarán al gradiente de temperatura, sino también al gradiente de concentración. Como consecuencia, el espectro de Rayleigh se modificará por la presencia de las fluctuaciones fuera de equilibrio tanto térmicas, viscosas así como de la concentración. Todas esas fluctuaciones al igual que para el fluido simple son proporcionales al factor $(VT)^2/k^4$. Las fluctuaciones han sido observadas experimentalmente tanto para un fluido simple (tolueno) [12] como para una mezcla binaria (n-hexano y tolueno) [13], y los resultados son consistentes con

las predicciones teóricas. La única discrepancia existente entre la teoría y los resultados experimentales es la intensidad de la línea de Rayleigh: la intensidad medida experimentalmente es aproximadamente la mitad del valor predicho teóricamente [12]. Es importante notar que los resultados experimentales existentes en la literatura se obtienen con fluidos moleculares, para los cuales podríamos esperar que sus grados de libertad internos tuvieran alguna influencia en el espectro de luz dispersada. Por otra parte sabemos que estos efectos se manifiestan en el pico de Rayleigh, cuando se estudian las fluctuaciones fuera de equilibrio [22]. Esto nos ha motivado a estudiar explícitamente el efecto de dichos grados de libertad internos, cuando el fluido está sometido a la acción de un gradiente de temperatura externo.

La tesis está organizada como sigue. En los capítulos 2 y 3 se hace una revisión del estudio de las fluctuaciones para un fluido simple tanto alrededor del equilibrio como del estado estacionario. En el capítulo 4 se usa la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE) [30,31] para obtener fenomenológicamente la evolución temporal de las fluctuaciones de ξ y calcular $S(\mathbf{k},\omega)$. En el capítulo 5 se usa el método de Grad [32] y la ecuación de Wang-Chang, Uhlenbeck, de Boer (WCUB) [33] para obtener una ecuación de relajamiento para ξ , incorporarla al conjunto de ecuaciones hidrodinámicas y calcular el pico de Rayleigh. En el último capítulo se comparan los resultados de los capítulos 4 y 5, para así concluir acerca de la naturaleza del efecto viscotérmico para un fluido con grados de libertad internos.

CAPITULO 2

FLUCTUACIONES HIDRODINAMICAS DE UN FLUIDO SIMPLE ALREDEDOR DEL EQUILIBRIO

2.1 ECUACIONES HIDRODINAMICAS

La hidrodinámica es una teoría macroscópica que describe la dinámica de un fluido considerándolo como un continuo. Si el sistema se divide en elementos de volumen tales que cada elemento sea microscópicamente grande y macroscópicamente pequeño, cada uno de esos elementos es un sistema abierto en el cual las variables de estado varían en el tiempo. Entonces, las ecuaciones de la hidrodinámica describen la conservación de masa, ímpetu y energía del elemento de volumen [1,2] vistos desde un sistema de referencia fijo en el laboratorio, a saber,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0 \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v} = - \nabla P - \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}} \quad (2.2)$$

$$\rho \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right) = - \nabla \cdot \mathbf{J}_q + \frac{1}{T} \underline{\underline{\sigma}} : (\nabla \mathbf{v})^o \quad (2.3)$$

donde ρ es la densidad total, \mathbf{v} la velocidad hidrodinámica, P la presión hidrostática, $\underline{\underline{\sigma}}$ el tensor viscoso, T la temperatura local, \mathbf{J}_q el flujo de calor, s la entropía local, $\underline{\underline{a}}$ simboliza a un tensor de orden dos. Las ecuaciones anteriores describen la dinámica de un fluido simple que no está sujeto a una fuerza externa.

A fin de tener un conjunto cerrado de ecuaciones, las

expresiones (2.1-3) se completan tanto con las ecuaciones de estado locales, mecánica $P = P(\rho, T)$ y térmica $s = s(\rho, T)$, así como con las ecuaciones constitutivas para los flujos del sistema,

$$\underline{J}_q = -\lambda \nabla T \quad (2.4)$$

$$\underline{\sigma} = -2\eta(\nabla \underline{v})^\circ - \zeta(\nabla \cdot \underline{v}) \underline{I} \quad (2.5)$$

donde $()^\circ$ denota a un tensor simétrico y sin traza, λ , η , ζ son la conductividad térmica, la viscosidad de corte y la viscosidad volumétrica respectivamente, mismos que se considerarán constantes.

Este conjunto de ecuaciones diferenciales no-lineales y acopladas, describen a un fluido Newtoniano e isotrópico, cuyos procesos de transporte están gobernados por las leyes lineales (2.4-5), que en la literatura se conocen como ley de Fourier y de Navier-Newton respectivamente.

2.2 HIDRODINAMICA FLUCTUANTE

Las ecuaciones hidrodinámicas (2.1-3), se pueden linealizar alrededor del equilibrio suponiendo que las fluctuaciones espontáneas de las variables hidrodinámicas son pequeñas con respecto a sus valores de equilibrio .

Al linealizar las ecuaciones, éstas se pueden reinterpretar de manera que la evolución temporal del promedio de las fluctuaciones hidrodinámicas está regida por una ecuación de regresión. Este procedimiento permite describir a las fluctuaciones como un proceso Gaussiano, estacionario y Markoffiano [14]. La hidrodinámica fluctuante surge al considerar que el promedio estadístico de una ecuación de Langevin es precisamente una ecuación de regresión, pues el promedio estadístico de la fuerza

fluctuante tipo Langevin es cero. Así una ecuación promediada estadísticamente se convierte en una ecuación estocástica si se le agrega un ruido aditivo y se dice cual es su correlación.

Cuando las ecuaciones (2.1-3) se reescriben de esta manera se agrega una parte fluctuante aditiva para los flujos (2.4-5) a la cual se pide que cumpla con el teorema de fluctuación disipación.

Si $\underline{\pi}$ es la parte fluctuante de $\underline{\sigma}$ y \underline{q} la del flujo de calor entonces

$$\begin{aligned} \langle \pi_{ij}(\mathbf{r}, t) \pi_{lm}(\mathbf{r}', t') \rangle &= \\ &= 2K_B T_o [\eta (\delta_{il} \delta_{jm} + \delta_{im} \delta_{jl}) + (\zeta - \frac{2}{3} \eta) \delta_{ij} \delta_{lm}] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\langle q_i(\mathbf{r}, t) q_j(\mathbf{r}', t') \rangle = 2K_B T_o \rho_o C_p \chi \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (2.7)$$

$$\langle \pi_{ij}(\mathbf{r}, t) q_l(\mathbf{r}', t') \rangle = 0 \quad (2.8)$$

Estas correlaciones están dadas por la teoría de fluctuaciones [1,14,16], donde K_B es la constante de Boltzmann, C_p es la capacidad calorífica a presión constante y χ es la difusividad térmica.

Ahora, las ecuaciones linealizadas con las partes fluctuantes de los flujos son

$$\frac{\partial \rho'}{\partial t} + \rho_o (\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0 \quad (2.9)$$

$$\rho_o \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = - \nabla P' + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + (1/3 \eta + \zeta) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) - \nabla \cdot \underline{\pi} \quad (2.10)$$

$$\rho_o \frac{\partial S'}{\partial t} = \frac{\lambda}{T_o} \nabla^2 T' - \frac{1}{T_o} \nabla \cdot \underline{q} \quad (2.11)$$

A fin de manipular algebraicamente las ecuaciones, se les

aplica una transformación espacio-temporal de Fourier. La parte transversal de la velocidad $\tilde{\mathbf{v}}^t$ se puede desacoplar de las ecuaciones ,

$$\rho_0 (i\omega + \nu_t k^2) \tilde{\mathbf{v}}^t = (i\mathbf{k} \cdot \tilde{\boldsymbol{\pi}}) \cdot (\mathbf{1} - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \quad (2.12)$$

donde $\hat{\mathbf{k}}$ es el vector unitario y $\nu_t = \eta/\rho_0$. El resto de ecuaciones se escribe en términos de las variables independientes T' , P' y la parte longitudinal de la velocidad \tilde{v}^l

$$i\omega\gamma_p \tilde{P}' - i\omega\gamma_T \tilde{T}' = ik \tilde{v}^l \quad (2.13)$$

$$- \frac{ik}{\rho_0} \tilde{P}' + (i\omega + \nu_1 k^2) \tilde{v}^l = \frac{ik}{\rho_0} \hat{\mathbf{k}} \cdot \tilde{\boldsymbol{\pi}} \quad (2.14)$$

$$- \frac{i\omega T_0 \gamma_T}{\rho_0 C_p} \tilde{P}' + (i\omega + \chi k^2) \tilde{T}' = \frac{ik \cdot \mathbf{q}}{\rho_0 C_p} \quad (2.15)$$

donde $\nu_1 = 1/\rho_0 [(4/3)\eta + \zeta]$, $k = |\mathbf{k}|$ es la magnitud vector de onda, y las componentes longitudinal y transversal de la velocidad cumplen con las siguientes condiciones $\tilde{v}^l = \hat{\mathbf{k}} \cdot \tilde{\mathbf{v}}$ y $\hat{\mathbf{k}} \cdot \tilde{\mathbf{v}}^t = 0$. Además se usaron las siguientes definiciones

$$\rho_0 \gamma_T = - (\partial\rho/\partial T)_P \quad (2.16)$$

$$\rho_0 \gamma_P = - (\partial\rho/\partial P)_T \quad (2.17)$$

El conjunto de ecuaciones (2.13-15) pueden escribirse matricialmente de la siguiente manera ,

$$\mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{F}(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.18)$$

donde $\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)$ es una matriz columna cuyos elementos son las

fluctuaciones de las variables hidrodinámicas ,

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_1(\mathbf{k}, \omega) &= \tilde{\mathbf{P}}'(\mathbf{k}, \omega) & \mathbf{A}_2(\mathbf{k}, \omega) &= \tilde{\mathbf{T}}'(\mathbf{k}, \omega) & \mathbf{A}_3(\mathbf{k}, \omega) &= \tilde{\mathbf{v}}^1(\mathbf{k}, \omega) \\ \mathbf{A}_4(\mathbf{k}, \omega) &= \tilde{\mathbf{v}}_1^t(\mathbf{k}, \omega) & \mathbf{A}_5(\mathbf{k}, \omega) &= \tilde{\mathbf{v}}_2^t(\mathbf{k}, \omega) \end{aligned} \quad (2.19)$$

donde los dos últimos términos corresponden a las dos componentes independientes de la parte transversal de la velocidad, las cuales son perpendiculares a \mathbf{k} .

$\mathbf{F}(\mathbf{k}, \omega)$ contiene las partes fluctuantes

$$\mathbf{F}_1(\mathbf{k}, \omega) = 0 \quad (2.20)$$

$$\mathbf{F}_2(\mathbf{k}, \omega) = \frac{i\mathbf{k}}{\rho_0} \hat{\mathbf{k}}\mathbf{k}:\tilde{\pi} \quad (2.21)$$

$$\mathbf{F}_3(\mathbf{k}, \omega) = \frac{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}}{\rho_0 C_p} \quad (2.22)$$

$$\mathbf{F}_4(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{F}_5(\mathbf{k}, \omega) = i\mathbf{k}\cdot\tilde{\pi}\cdot(1 - \mathbf{k}\mathbf{k}) \quad (2.23)$$

y $\mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega)$ es la matriz de coeficientes cuyas componentes son ,

$$\mathbf{H}_{11}(\mathbf{k}, \omega) = i\omega\gamma_p \quad \mathbf{H}_{12}(\mathbf{k}, \omega) = i\omega\gamma_T \quad \mathbf{H}_{13}(\mathbf{k}, \omega) = -i\mathbf{k}$$

$$\mathbf{H}_{21}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{i\mathbf{k}}{\rho_0} \quad \mathbf{H}_{22}(\mathbf{k}, \omega) = 0 \quad \mathbf{H}_{23}(\mathbf{k}, \omega) = (i\omega + \nu_1 k^2)$$

$$\mathbf{H}_{31}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{i\omega T_0 \gamma_T}{\rho_0 C_p} \quad \mathbf{H}_{32}(\mathbf{k}, \omega) = (i\omega + \chi k^2) \quad \mathbf{H}_{33}(\mathbf{k}, \omega) = 0$$

$$\mathbf{H}_{44}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{H}_{55}(\mathbf{k}, \omega) = \rho_0(i\omega + \nu_t k^2) \quad (2.24)$$

Los otros elementos de matriz son cero. Como se quiere calcular el factor de estructura dinámico entonces se resuelven las

ecuaciones (2.18) para \tilde{v}^1 y se sustituye en la ecuación de continuidad. Así se obtiene,

$$\tilde{\rho}'(\mathbf{k}, \omega) = \frac{k}{\omega \Delta} \left\{ \frac{ik}{\rho_0} \hat{k} \hat{k} \underline{\pi} C_1(\mathbf{k}, \omega) - \frac{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{\rho_0 C_p} C_2(\mathbf{k}, \omega) \right\} \quad (2.25)$$

donde Δ es el determinante de la matriz $H(\mathbf{k}, \omega)$, y los menores $C_{1,2}$ tienen la siguiente forma,

$$C_1(\mathbf{k}, \omega) = i\omega \gamma_p (i\omega + \chi k^2) + \omega^2 \frac{T_0 \gamma_T^2}{\rho_0 C_p} \quad (2.26)$$

$$C_2(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\omega k \gamma_T}{\rho_0} \quad (2.27)$$

Notemos que la expresión para las fluctuaciones de la densidad obtenida por este método y que está dada por la ecuación (2.25) contiene al determinante de la matriz hidrodinámica en el denominador. Esto significa que los ceros de dicho determinante nos conducirán a las contribuciones dominantes en $\tilde{\rho}'(\mathbf{k}, \omega)$. Ahora bien, cuál es el significado de esta afirmación?. Para empezar notemos que $\Delta = 0$ es una relación de dispersión entre las frecuencias accesibles al sistema para una \mathbf{k} fija y es un polinomio de orden tres en ω , cuyas raíces pueden encontrarse perturbativamente en potencias de k . Llevando a cabo este procedimiento se encuentran las siguientes raíces hasta orden cuadrático en k ,

$$Z_1 = -\chi k^2 \quad (2.28)$$

$$Z_2 = iC_0 k - \Gamma k^2 \quad (2.29)$$

$$Z_3 = -iC_0 k - \Gamma k^2 \quad (2.30)$$

$$Z_4 = Z_5 = -\nu_t k^2 \quad (2.30a)$$

con Γ el coeficiente de atenuación del sonido,

$$\Gamma = 1/2 [\nu_1 + \chi(\gamma - 1)] \quad (2.31)$$

donde χ es la difusividad térmica, $\gamma = C_p/C_v$ el cociente de calores específicos y C_0 es la velocidad del sonido adiabática definida por

$$C_0 = [\partial p / \partial \rho]_s^{1/2} \quad (2.32)$$

Físicamente $Z_{1,2,3,4,5}$ representan los modos normales para el fluido en el límite hidrodinámico correspondiente a longitudes de onda grandes y frecuencias pequeñas.

En un experimento de dispersión de luz, la raíz real (2.28) representa la dispersión de luz por las fluctuaciones de la entropía a presión constante. Dichas fluctuaciones no se propagan y entonces el modo hidrodinámico es puramente difusivo. Las dos raíces complejas conjugadas (2.29-30) físicamente representan a los modos acústicos, los cuales se propagan con la velocidad del sonido adiabática C_0 y tienen un decaimiento temporal igual a $[\Gamma k^2]^{-1}$ [15].

2.3 FACTOR DE ESTRUCTURA DINAMICO

A fin de calcular el factor de estructura definido por la correlación

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \langle \tilde{\rho}'(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\rho}'^*(\mathbf{k}, \omega) \rangle \quad (2.33)$$

es necesario conocer las correlaciones de las fuerzas fluctuantes π y q . Dichas correlaciones se especifican en las ecuaciones (2.6-8).

Sustituyendo la ecuación (2.25) en (2.33) se obtienen cuatro términos que contienen a las correlaciones. Haciendo uso de las ecuaciones (2.6-8), podemos escribir el factor de estructura de la siguiente manera [3],

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \left\{ \text{Re} \frac{B(\mathbf{k}, \omega)}{\Delta(\mathbf{k}, \omega)} \right\} \quad (2.34)$$

con

$$B(\mathbf{k}, \omega) = (i\omega + \nu_1 k^2)(i\omega + \chi\gamma k^2) + \frac{C_0^2}{\gamma} (\gamma - 1) k^2 \quad (2.35)$$

En principio, éste es el resultado completo, pero es deseable conocer las contribuciones dominantes en $S(\mathbf{k}, \omega)$. Para esto se sabe que $\Delta(\omega)$ tiene ceros en los modos hidrodinámicos, entonces calculamos su contribución haciendo uso del desarrollo de Maclaurin para la función dada en (2.34), tomando $Z = -i\omega$. Así:

$$\begin{aligned} \frac{B(Z)}{\Delta(Z)} &= \frac{B(Z_1)}{(Z_1 - Z_2)(Z_1 - Z_3)} \frac{1}{(Z - Z_1)} + \\ &+ \frac{B(Z_2)}{(Z_2 - Z_1)(Z_2 - Z_3)} \frac{1}{(Z - Z_2)} + \\ &+ \frac{B(Z_3)}{(Z_3 - Z_1)(Z_3 - Z_2)} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Sustituyendo las raíces en $B(Z)$ y en (2.36) se obtiene la expresión final para el factor de estructura,

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \left\{ \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{\chi k^2}{\omega^2 + \chi^2 k^4} + \frac{1}{2\gamma} \left\{ \Gamma k^2 / [(\omega - c_0 k)^2 + \Gamma^2 k^4] + \Gamma k^2 / [(\omega + c_0 k)^2 + \Gamma^2 k^4] \right\} \right\} \quad (2.37)$$

que representa el llamado espectro de Rayleigh-Brillouin y es la suma de tres Lorentzianas en el espectro de frecuencias para un vector de onda fijo. El primer término de esta expresión es el llamado pico de Rayleigh, que como ya hemos señalado proviene de las fluctuaciones en la entropía, los otros dos términos se conocen en la literatura como el doblete Brillouin. Notemos que el pico Rayleigh es la contribución dominante en el factor de estructura proveniente del polo Z_1 (ec. 2.28), el modo difusivo en la relación de dispersión; de manera que las contribuciones a dicho pico pueden calcularse independientemente del doblete Brillouin.

Por otra parte, puede observarse que el inverso de las semianchuras de las curvas, $(\chi k^2)^{-1}$ y $(\Gamma k^2)^{-1}$ representan el tiempo de relajamiento de las fluctuaciones de la entropía a presión constante y de la presión a entropía constante respectivamente observándose de esta manera cuál es la contribución que tienen, en las fluctuaciones de la densidad tanto los procesos térmicos como los mecánicos [3,4,17,18]. Esto último puede observarse también de la expresión para las fluctuaciones de la densidad (2.25), pues las fuerzas fluctuantes tipo Langevin q y π representan el efecto en la densidad del incesante movimiento térmico de las moléculas del fluido.

C A P I T U L O 3

EFECTO VISCOTERMICO PARA UN FLUIDO SIMPLE

3.1 ECUACIONES HIDRODINAMICAS

Hasta ahora se ha hecho una descripción fenomenológica de la dinámica de las fluctuaciones de las variables hidrodinámicas alrededor del equilibrio local en el esquema de la hidrodinámica fluctuante. En el presente capítulo se describirá una extensión de la teoría fenomenológica de fluctuaciones en el dominio de los estados estacionarios fuera de equilibrio (EEFE), y se discutirán los resultados para el factor de estructura dinámico correspondientes a un estado estacionario en particular, a saber un fluido simple bajo un gradiente de temperatura fijo y externo.

El gradiente de temperatura $(\nabla T)_0$ induce el estado estacionario en el sistema, de tal manera que las características de este estado para el conjunto de ecuaciones [2.1-5] son:

- (i) todas las derivadas temporales se anulan;
- (ii) $\mathbf{v} = 0$;
- (iii) la presión es constante;
- (iv) el perfil de temperatura es $T_{ss} = T_0 + \mathbf{r} \cdot (\nabla T)_0$;
- (v) los gradientes de densidad y de entropía están relacionados con el gradiente de temperatura mediante las correspondientes ecuaciones de estado, a saber,

$$(\nabla \rho)_0 = - \rho_0 \gamma_T (\nabla T)_0 \quad (3.1)$$

$$(\nabla S)_0 = \frac{1}{T} C_p (\nabla T)_0 \quad (3.2)$$

3.2 HIDRODINAMICA FLUCTUANTE

Añadiendo nuevamente las partes fluctuantes \mathbf{q} y π a los flujos [2.4,5] se procede ahora a linealizar al conjunto de ecuaciones hidrodinámicas [2.1-3] alrededor del estado estacionario para lo cual el gradiente de temperatura externo se considera de orden cero en las fluctuaciones, obteniéndose el siguiente conjunto de ecuaciones

$$\frac{\partial \rho'}{\partial t} + \rho_0 (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \mathbf{v} \cdot (\nabla \rho)_0 = 0 \quad (3.3)$$

$$\rho_0 \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla P' + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + (1/3 \eta + \zeta) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) - \nabla \cdot \underline{\underline{\pi}} \quad (3.4)$$

$$\rho_0 \frac{\partial s'}{\partial t} + \rho_0 \mathbf{v} \cdot (\nabla s)_0 = \frac{\lambda}{T_0} \nabla^2 T' - \frac{1}{T_0} \nabla \cdot \mathbf{q} \quad (3.5)$$

Una comparación término a término de este conjunto de ecuaciones linealizadas alrededor del EEFE, con las correspondientes al estado de equilibrio (2.9-11), nos permite ver que:

i) La ecuación de balance de ímpetu es la misma en ambos casos, de tal manera que al separarla en su parte longitudinal y transversal, esta última queda escrita únicamente en términos de la parte fluctuante del tensor viscoso,

$$\rho_0 (i\omega + \nu_t k^2) \tilde{\mathbf{v}}^t = (i\mathbf{k} \cdot \underline{\underline{\pi}}) \cdot (\mathbf{1} - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \quad (3.6)$$

ii) En la ecuación de conservación de masa (3.3) y de la entropía (3.5) aparece un término de acoplamiento entre la velocidad y el gradiente térmico, estos pueden escribirse en la forma:

$$\mathbf{v} \cdot (\nabla \rho)_0 = -\rho_0 \gamma_T v^l \mathbf{k} \cdot (\nabla T)_0 - \rho_0 \gamma_T \mathbf{v}^t \cdot (\nabla T)_0 \quad (3.6a)$$

Ahora bien, usando la ecuación (3.6) podemos eliminar a la parte transversal de la velocidad $v_t \cdot (\nabla \rho)_0$ de la ec. (3.3) y $v_t \cdot (\nabla s)_0$ en la ec. (3.5), mostrando un acoplamiento ente la parte transversal del modo viscoso en el gradiente térmico externo a través de $(\nabla \rho)_0$ y $(\nabla s)_0$. Son estos términos los que producen el efecto viscotérmico y son producto de la linealización alrededor del " Estado estacionario fuera de equilibrio ". Una vez efectuada la eliminación, las ecuaciones hidrodinámicas restantes pueden escribirse en la forma:

$$i\omega\gamma_P \tilde{P}' - i\omega\gamma_T \tilde{T}' - (ik - \gamma_T(\nabla T)_0 \cdot \hat{k}) \tilde{v}^1 = - \frac{\gamma_T(ik \cdot \pi) \cdot (1 - \hat{k}\hat{k}) \cdot (\nabla T)_0}{\rho_0 (i\omega + \nu_t k^2)} \quad (3.7)$$

$$- \frac{ik}{\rho_0} \tilde{P}' + (i\omega + \nu_1 k^2) \tilde{v}^1 = \frac{ik}{\rho_0} \hat{k}\hat{k} : \tilde{\pi} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} - \frac{i\omega T_0 \gamma_T}{\rho_0 C_p} \tilde{P}' + (i\omega + \chi k^2) \tilde{T}' + \hat{k} \cdot (\nabla T)_0 \hat{v}^1 &= \\ &= \frac{ik \cdot q}{\rho_0 C_p} - \frac{(ik \cdot \pi) \cdot (1 - \hat{k}\hat{k}) \cdot (\nabla T)_0}{\rho_0 (i\omega + \nu_t k^2)} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Este conjunto de ecuaciones (3.7-9), juega el mismo papel que el conjunto (2.13-15), pero insistimos en que aquí ya está incluido explícitamente el efecto viscotérmico producido por el acoplamiento de la parte fluctuante del tensor viscoso $\underline{\pi}$ con el gradiente externo $(\nabla T)_0$. De manera análoga ahora resolvemos este conjunto de ecuaciones,

$$\hat{v}^1 = \frac{1}{\Delta_1} \left\{ \frac{\gamma_T (ik \cdot \pi) \cdot (1 - \hat{k}\hat{k}) \cdot (\nabla T)_0}{\rho_0 (i\omega + \nu_t k^2)} D_1(\mathbf{k}, \omega) + \frac{ik}{\rho_0} \hat{k}\hat{k} : \tilde{\pi} D_2(\mathbf{k}, \omega) + \right.$$

$$- \left\{ \frac{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{\rho_0 C_p} - \frac{(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi}) \cdot (1 - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \cdot (\nabla T)_0}{\rho_0 (i\omega + \nu_t k^2)} \right\} D_3(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.10)$$

con

$$D_1(\mathbf{k}, \omega) = - \frac{i\mathbf{k}}{\rho_0} (i\omega + \chi k^2) \quad (3.11)$$

$$D_2(\mathbf{k}, \omega) = i\omega \gamma_p (i\omega + \chi k^2) + \omega^2 \frac{T_0 \gamma_T^2}{\rho_0 C_p} \quad (3.12)$$

$$D_3(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\omega k \gamma_T}{\rho_0} \quad (3.13)$$

y para $Z = -i\omega$

$$\Delta_1(\mathbf{k}, Z) = - \left\{ -Z (-Z + \nu_1 k^2) \left\{ -Z [(\gamma_T^2 T_0 / \rho_0 C_p) - \gamma_p \chi k^2] - \frac{k^2}{\rho_0} (-Z + \chi k^2) \right\} \right. \quad (3.14)$$

es el determinante de la matriz de los coeficientes correspondiente a las ecuaciones [3.7-9] para el caso en que $\hat{\mathbf{k}} \cdot (\nabla T)_0 = 0$. La selección de esta geometría permite eliminar la asimetría del doblete Brillouin y maximiza la modificación del pico Rayleigh, ya que el efecto viscotérmico está presente a través de la parte transversal de la velocidad (perpendicular a \mathbf{k}) y el gradiente externo. Esto nos permite afirmar que el efecto viscotérmico es una medida del acoplamiento de los modos transversales de la velocidad con las fluctuaciones de la entropía, a través del gradiente que provoca el EEFE.

Regresando al conjunto de ecuaciones linealizadas alrededor del equilibrio y del EEFE se observa por inspección que,

$$\Delta_1(\mathbf{k}, Z) = \Delta(\mathbf{k}, Z) \quad (3.15)$$

Regresando ahora a la ecuación de continuidad reescrita en términos de las fluctuaciones de la densidad, se tiene de la ecuación (3.7),

$$i\omega \tilde{\rho}' = \rho_0 i k \hat{v}^1 - \gamma_T \frac{(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi}) \cdot (1 - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \cdot (\nabla T)_0}{\rho_0 (i\omega + \nu_t k^2)} \quad (3.16)$$

sustituyendo entonces (3.10) en (3.16),

$$\tilde{\rho}'_1 - \tilde{\rho}'_{eq} = - \frac{\gamma_T}{i\omega} \frac{(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi}) \cdot (1 - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \cdot (\nabla T)_0}{\rho_0 (i\omega + \nu_t k^2)} \times \left\{ 1 - \frac{i k D_1(\mathbf{k}, \omega)}{\rho_0 \Delta} - \frac{i k D_3(\mathbf{k}, \omega)}{\rho_0 \gamma_T \Delta} \right\} \quad (3.17)$$

donde el subíndice eq denota a las fluctuaciones alrededor del equilibrio y corresponden a la expresión (2.25).

La expresión (3.17) muestra a las fluctuaciones de la densidad para el caso especial en que el vector de onda es perpendicular al gradiente de temperatura, en función de las fluctuaciones alrededor del equilibrio y del acoplamiento de la parte transversal de la velocidad con el gradiente de temperatura.

3.3 FACTOR DE ESTRUCTURA

Para calcular el factor de estructura se hará la hipótesis de que los teoremas de fluctuación disipación [2.6-7] se aplican también en el estado estacionario, lo cual está basado en el hecho de que las correlaciones de los flujos son de corto alcance, de tal manera que la influencia del gradiente de temperatura sobre ellos es despreciable [10,19].

Denotando como S_{eq} y S_{\perp} al factor de estructura para el equilibrio y del estado estacionario respectivamente, se obtiene la siguiente expresión,

$$S_{\perp} - S_{eq} = \frac{2T_0\nu_t K_B |\nabla T|^2 \gamma_T^2}{\omega^2 + \nu_t k^4} \left\{ 1 - \frac{ik D_1(\mathbf{k}, \omega)}{\rho_0 \Delta_1} - \frac{ik D_3(\mathbf{k}, \omega)}{\rho_0 \gamma_T \Delta_1} \right\}^2 \quad (3.18)$$

de la cual se puede observar que la contribución del factor de estructura estacionario muestra un acoplamiento entre el modo transversal y el gradiente de temperatura.

Comparando las expresiones [2.26-27] con [3.12-13] se puede observar fácilmente que los picos de Brillouin son los mismos que alrededor del equilibrio .

Se procederá entonces a calcular el pico de Rayleigh usando los términos dominantes del factor de estructura en los polos correspondientes, que por la igualdad [3.15] son los mismos que para el caso de equilibrio, a saber, las expresiones [2.28-30]. De esta manera se obtiene,

$$(S_{\perp} - S_{eq})_{Ra} = \frac{2 \gamma_T^2 \nu_t T_0 k^2 (\nabla T)^2}{\rho_0 (\omega^2 + \chi^2 k^4) (\omega^2 + \nu_t^2 k^4)}, \quad (3.19)$$

donde S_{eq} corresponde al pico de Rayleigh del equilibrio que está expresado en el primer término de la ecuación (2.37).

La principal característica de esta parte del espectro es la proporcionalidad que guarda con respecto al factor $(\nabla T)^2/k^4$, lo cual se puede ver más fácilmente si la expresión (3.19) se integra en las frecuencias, integración que permite obtener la intensidad total del pico de Rayleigh,

$$(I(k))_{Ra} = \frac{2\pi \gamma_T^2 (\nabla T)_0^2 T_0}{\rho_0 \chi k^4 (\chi + \nu_t)} \quad (3.20)$$

El hecho de que la intensidad del pico de Rayleigh esté en función del inverso de k^4 muestra que las correlaciones de las fluctuaciones de la densidad en el estado estacionario son de largo alcance aún cuando el fluido se encuentra lejos de un punto crítico ó lejos de una inestabilidad hidrodinámica [20].

Este comportamiento de las fluctuaciones ha sido confirmado experimentalmente en el Tolueno puro para un intervalo que va desde los 44 K/cm hasta los 224K/cm en el gradiente de temperatura [12].

C A P I T U L O 4

MODELO FENOMENOLOGICO PARA UN FLUIDO CON GRADOS DE LIBERTAD INTERNOS

4.1 INTRODUCCION

En los capítulos anteriores hemos visto que la dinámica de las fluctuaciones en las variables hidrodinámicas de un fluido está contenida en el factor de estructura dinámico $S(\mathbf{k}, \omega)$, el cual a su vez es proporcional a la intensidad de la luz dispersada por el fluido. Para el fluido simple $S(\mathbf{k}, \omega)$ es el espectro de Rayleigh-Brillouin, el inverso de las semianchuras de los picos de Rayleigh y de Brillouin, a saber $(\chi k^2)^{-1}$ y $(\Gamma k^2)^{-1}$ respectivamente, representan el tiempo de decaimiento de las fluctuaciones de la entropía y la presión respectivamente, y por lo tanto son tiempos característicos en el régimen hidrodinámico.

Ahora, en un fluido molecular existe un intercambio de energía entre los grados de libertad internos de las moléculas y los traslacionales de las mismas, que da lugar a una relajación térmica. Para muchos líquidos moleculares el tiempo de relajamiento térmico es del orden de 10^{-10} s. [21], que aún cuando está separado de los tiempos hidrodinámicos, deja sentir su influencia tanto para las frecuencias usadas en los experimentos de dispersión de luz como en los experimentos de atenuación de ultrasonido. Por lo tanto, el factor de estructura dinámico para fluidos moleculares debe contener información sobre la relajación térmica del mismo.

Una forma de estudiar el relajamiento térmico es mediante el análisis de la dependencia de la viscosidad volumétrica con la frecuencia. Mountain [22] calculó $S(\mathbf{k}, \omega)$ usando una expresión para la viscosidad volumétrica que dependía de la frecuencia y

que había sido derivada con argumentos mecánico-estadísticos [23]. La diferencia de este espectro con respecto a la del fluido simple radica en la presencia de un curva lorentziana adicional y que está superpuesta a la línea de Rayleigh. Las líneas de Brillouin se encuentran ahora desplazadas del origen en un valor dado por $\omega_s = kC_s(\omega)$, donde $C_s(\omega)$ es la velocidad de fase del sonido, a diferencia de la velocidad adiabática C_0 para el caso del fluido simple. debido a que $C_s(\omega) > C_0$, el corrimiento Doppler de la luz dispersada en fluidos moleculares es más pronunciado. Este comportamiento se confirmó posteriormente para el tetracloruro de carbono [24] y el neopentano [25], hallándose en ambos casos un tiempo de relajamiento asociado a los grados de libertad internos del orden de $\tau \sim 10^{-11}$ s. En esta aproximación, así como en la hidrodinámica generalizada [26], ó el régimen cinético [27,28] sólo una relajación interna es la dominante, lo cual es compatible con el hecho de que el relajamiento de los grados de libertad rotacionales y vibracionales está suficientemente separado, de hecho, $(\tau_v/\tau_r) \sim 10^5$, con τ_v el tiempo de relajamiento asociado a los grados de libertad vibracionales y τ_r a los grados de libertad rotacionales. Las teorías dadas en las referencias 22, 26 y 27 han servido de referencia para llevar a cabo experimentos en gases poliatómicos [29], en los cuales se encontró que τ oscila entre 10^{-8} y 10^{-10} s.

4.2 TERMODINAMICA DE LA RELAJACION TERMICA

En esta sección se hará una descripción fenomenológica del relajamiento de la energía fuera de equilibrio asociada a los grados de libertad internos ξ .

Usando el esquema de la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE) [30,31], la fluctuación de la energía fuera de equilibrio asociada a los grados de libertad internos $\xi' = \xi - \bar{E}$, se

considera una variable de estado independiente. Notemos que ξ' se define con respecto a \bar{E} , que es la energía promedio en equilibrio correspondiente a los grados de libertad internos .

De esta manera, se supone que la entropía generalizada tiene la siguiente dependencia ,

$$s = s(\rho, e, \xi') \quad (4.1)$$

y, por lo tanto , su evolución temporal está descrita por una ecuación de Gibbs generalizada ,

$$T_0 \rho_0 \frac{ds}{dt} = \rho_0 \frac{de}{dt} - \frac{P}{\rho_0} \frac{d\rho}{dt} + \alpha \frac{d}{dt}(\xi - \bar{E}) \quad (4.2)$$

donde se escoge $\alpha = \alpha_1(\rho, e) \xi'$; de acuerdo con el esquema tradicional de la TIE al orden más bajo de aproximación [30,31].

Por otra parte , la entropía obedece a una ecuación de balance

$$\rho_0 \frac{ds}{dt} = - \nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s \quad (4.3)$$

y el flujo de entropía, en consistientemente con la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL) [2],

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q}{T_0} \quad (4.4)$$

Ahora , sustituyendo las ecuaciones de balance de masa y energía en

(4.2) se obtiene la siguiente expresión para la producción de entropía,

$$\sigma_s = (1/T_0)\nabla \cdot \mathbf{J}_q + \mathbf{J}_q \nabla (1/T') - (1/T_0)\nabla \cdot \mathbf{J}_q - \underline{\sigma} : \nabla \mathbf{v} / T_0 + \\ + [\alpha_1 (\xi - \bar{E}) / T_0] \frac{d}{dt} (\xi - \bar{E}) \quad (4.5)$$

por otra parte, en el esquema de la TIE, la producción de entropía es

$$\sigma_s = -(1/T_0^2) \mathbf{J}_q \cdot \nabla T' - (1/T_0) \underline{\sigma} : \nabla \mathbf{v} - \mu (\xi - \bar{E})^2 \quad (4.6)$$

igualando (4.5) y (4.6) se obtiene la ecuación deseada

$$\frac{d}{dt} (\xi - \bar{E}) = - \frac{1}{\tau} (\xi - \bar{E}) \quad (4.7)$$

con $\tau = T_0 \mu / \alpha_1$ el tiempo de relajamiento asociado a la relajación térmica. Debemos notar que este tiempo de relajamiento es una característica del sistema y su valor deberá obtenerse a través de medios experimentales, ya que estamos trabajando en una teoría puramente fenomenológica.

4.3 FLUCTUACIONES DE LA ENERGIA ASOCIADA A LOS GRADOS DE LIBERTAD INTERNOS

Para calcular el factor de estructura usando hidrodinámica fluctuante es necesario reescribir la ecuación de relajamiento [4.7] como una ecuación tipo Langevin y posteriormente calcular la correlación de la parte fluctuante.

La ecuación (4.7) linealizada para las fluctuaciones de ξ es:

$$\frac{\partial \xi'}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} \xi' \quad (4.8)$$

Siguiendo a R.F. Fox y G.E. Uhlenbeck [Ref.14], la ecuación (4.8) se puede reescribir de la siguiente manera ,

$$\frac{\partial}{\partial t} a_6 = -S_{66} a_6 \quad (4.9)$$

para la cual se hace la identificación,

$$a_6 = \frac{\xi'}{(\alpha_1)^{1/2}} \quad (4.10)$$

$$S_{66} = \frac{1}{\tau} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.11)$$

De esta manera la producción de entropía es ,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S &= \frac{A}{T_0} \int \int a_i(\mathbf{r}, t) S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') a_j(\mathbf{r}', t) dr dr' \\ &= \int \left[\frac{1}{T_0^2} \mathbf{J}_q \cdot \nabla T' + \frac{1}{T_0} \underline{\sigma} : (\nabla \mathbf{v})^\circ + \frac{(\xi')^2}{\alpha \tau} \right] dr dr' \end{aligned} \quad (4.12)$$

con S la densidad de entropía y T_0 la temperatura para el equilibrio. Si ahora se define

$$F = f / \alpha^{1/2} \quad (4.13)$$

entonces , (4.9) se puede reescribir como una ecuación de Langevin a saber ,

$$\frac{\partial}{\partial t} a_6 = -S_{66} a_6 + f \quad (4.14)$$

y la parte fluctuante F cumple con el teorema de fluctuación-disipación,

$$\langle F(\mathbf{r}, t) F(\mathbf{r}', t') \rangle = 2Q_{66}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \delta(t-t') \quad (4.15)$$

de manera que puede identificarse a la intensidad de la correlación

$$Q_{66}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{K_B T_0}{\alpha} S_{66}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (4.16)$$

y K_B la constante de Boltzmann. Ahora, sustituyendo (4.11) en (4.16) se obtiene la intensidad del ruido asociado a ξ' ,

$$Q_{66}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{K_B T_0}{\alpha} \frac{1}{\tau} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (4.17)$$

y por lo tanto ya se dispone de los elementos necesarios para calcular la correlación del ruido asociado a ξ' . Sustituyendo (4.13) y (4.17) en (4.15) se obtiene ,

$$\langle f(\mathbf{r}, t) f(\mathbf{r}', t') \rangle = 2K_B T_0 \tau^{-1} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \delta(t-t') \quad (4.18)$$

que es una autocorrelación espacio temporal de la parte fluctuante de la energía de los grados de libertad internos, cuya intensidad decae con el inverso del tiempo de relajamiento de los grados de libertad internos.

Ahora, si se promedia estadísticamente la ecuación (4.14), se obtiene la ecuación (4.9), para lo cual se requiere que la fuerza fluctuante sea cero en promedio,

$$\langle f(\mathbf{r}, t) \rangle = 0 \quad (4.19)$$

De hecho, la evolución temporal del promedio de las fluctuaciones

hidrodinámicas está regida por una ecuación de regresión, de tal manera que las fluctuaciones se describen como un proceso Gaussiano, estacionario y Markoffiano [14].

4.4 LINEA DE RAYLEIGH

A fin de obtener el factor de estructura partimos del conjunto de ecuaciones linealizadas alrededor del estado estacionario (3.6-9). Añadimos la ecuación de relajamiento de los grados de libertad internos (4.14), pues de acuerdo con la hipótesis (4.1) la energía asociada a los grados de libertad internos ξ , es una variable de estado y por lo tanto independiente, y por esta razón no está acoplada al gradiente de temperatura.

El conjunto de ecuaciones linealizadas alrededor del estado estacionario y en el espacio de Fourier es el siguiente

$$i\omega\gamma_p \tilde{p}' - i\omega\gamma_T \tilde{T}' + i\omega\gamma_\xi \tilde{\xi}' - (ik - \gamma_T (\nabla T)_0 \cdot \hat{k}) \tilde{v}^1 =$$

$$= - \frac{\gamma_T (ik \cdot \tilde{\pi}) \cdot (1 - \hat{k}\hat{k}) \cdot (\nabla T)_0}{\rho_0 (i\omega + \nu_t k^2)} \quad (4.20)$$

$$- \frac{ik}{\rho_0} \tilde{p}' + (i\omega + \nu_1 k^2) \tilde{v}^1 = \frac{ik}{\rho_0} \hat{k}\hat{k} : \tilde{\pi} \quad (4.21)$$

$$- \frac{i\omega T_0 \gamma_T}{\rho_0 C_p} \tilde{p}' + (i\omega + \chi k^2) \tilde{T}' + \frac{i\omega T_0 \chi_\xi}{C_p \rho_0} \tilde{\xi}' + \hat{k} \cdot (\nabla T)_0 \tilde{v}^1 =$$

$$= \frac{ik \cdot q}{\rho_0 C_p} - \frac{(ik \cdot \tilde{\pi}) \cdot (1 - \hat{k}\hat{k}) \cdot (\nabla T)_0}{\rho_0 (i\omega + \nu_t k^2)} \quad (4.22)$$

$$(1 + i\omega\tau) \tilde{\xi}' = \tilde{f} \quad (4.23)$$

$$\rho_0 (i\omega + \nu_t k^2) \tilde{\mathbf{v}}^t = (i\mathbf{k} \cdot \tilde{\boldsymbol{\pi}}) \cdot (\mathbf{1} - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \quad (4.24)$$

La última ecuación muestra que la parte transversal de la velocidad puede escribirse sólo en términos de la parte fluctuante del tensor viscoso, de manera análoga al caso del fluido simple; es por ello que en las ecuaciones (4.20) y (4.22) ya se ha eliminado \mathbf{v}^t y el acoplamiento viscotérmico ya está presente.

Además se han usado las siguientes definiciones

$$\chi_\xi = (\partial s / \partial \xi)_{T,P}, \quad \gamma_\xi = (\partial \rho / \partial \xi)_{T,P} \quad (4.25)$$

Análogamente que para el fluido simple el conjunto de ecuaciones se puede escribir matricialmente como:

$$\mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{F}(\mathbf{k}, \omega) \quad (4.26)$$

donde $\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)$ es una matriz columna cuyos elementos son las fluctuaciones de las variables hidrodinámicas ,

$$\mathbf{A}_1 = \tilde{\mathbf{P}}'(\mathbf{k}, \omega) \quad \mathbf{A}_2 = \tilde{\mathbf{T}}'(\mathbf{k}, \omega) \quad \mathbf{A}_3 = \tilde{\boldsymbol{\xi}}'(\mathbf{k}, \omega) \quad \mathbf{A}_4 = \tilde{\mathbf{v}}^l(\mathbf{k}, \omega) \quad (4.27)$$

$\mathbf{F}(\mathbf{k}, \omega)$ contiene las partes fluctuantes

$$F_1(\mathbf{k}, \omega) = - \frac{\gamma_T (i\mathbf{k} \cdot \tilde{\pi}(\mathbf{k}, \omega)) \cdot (\underline{1} - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \cdot (\nabla T)_o}{\rho_o (i\omega + \nu_t k^2)} \quad (4.28)$$

$$F_2(\mathbf{k}, \omega) = \frac{i\mathbf{k}}{\rho_o} \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}} : \tilde{\pi}(\mathbf{k}, \omega) \quad (4.29)$$

$$F_3(\mathbf{k}, \omega) = \frac{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}(\mathbf{k}, \omega)}{\rho_o C_p} - \frac{(i\mathbf{k} \cdot \tilde{\pi}(\mathbf{k}, \omega)) \cdot (\underline{1} - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \cdot (\nabla T)_o}{\rho_o (i\omega + \nu_t k^2)} \quad (4.30)$$

$$F_4(\mathbf{k}, \omega) = \tilde{f}(\mathbf{k}, \omega) \quad (4.31)$$

y $H(\mathbf{k}, \omega)$ es la matriz hidrodinámica cuyas componentes son ,

$$\begin{aligned} H_{11} &= i\omega\gamma_p & H_{12} &= -i\omega\gamma_T & H_{13} &= i\omega\gamma_\xi & H_{14} &= -ik + \gamma_T (\nabla T)_o \cdot \hat{\mathbf{k}} \\ H_{21} &= -\frac{i\mathbf{k}}{\rho_o} & H_{22} &= 0 & H_{23} &= 0 & H_{24} &= (i\omega + \nu_1 k^2) \\ H_{31} &= -\frac{i\omega T_o \gamma_T}{\rho_o C_p} & H_{32} &= (i\omega + \chi k^2) & H_{33} &= \frac{T_o \chi \xi i\omega}{C_p} & H_{34} &= \hat{\mathbf{k}} \cdot (\nabla T)_o \\ H_{41} &= 0 & H_{42} &= 0 & H_{43} &= 1 + \omega\tau & H_{44} &= 0 \end{aligned} \quad (4.32)$$

Como se quiere calcular el factor de estructura dinámico entonces se resuelven las ecuaciones (4.26) para $\tilde{\mathbf{v}}^1$ y se sustituye en la ecuación de continuidad, obteniéndose así que,

$$\rho_{\perp}(\mathbf{k}, \omega) - \rho_{\text{eq.}}(\mathbf{k}, \omega) = - \frac{\gamma_T (i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{n}}) \cdot (\underline{1} - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \cdot (\nabla T)_o}{i\omega(i\omega + \nu_t k^2)} \times$$

$$\times \left[1 - \frac{ik G_1(\mathbf{k}, \omega)}{\rho_o \Delta_{\perp}} - \frac{ik G_2(\mathbf{k}, \omega)}{\rho_o \gamma_T \Delta_{\perp}} \right] \quad (4.33)$$

donde ya se ha considerado el caso en que $\mathbf{k} \cdot (\nabla T)_o = 0$, y

$$G_1 = - \frac{ik}{\rho_o} (i\omega + \chi k^2) (1 + \omega\tau) \quad (4.34)$$

$$G_2 = \frac{\omega k \gamma_T}{\rho_o} (1 + \omega\tau) \quad (4.35)$$

y

$$\Delta_{\perp} = -(1 - z\tau) \{ -z(-z + \nu_1 k^2) [-z(\gamma_T^2 T_o / \rho_o C_P - \gamma_p) -$$

$$- \gamma_p k^2 \chi] - \frac{k^2}{\rho_o} (-z + \chi k^2) \} \quad (4.36)$$

con $z = -i\omega$

Habiendo obtenido la expresión (4.33) para las fluctuaciones de la densidad y el conjunto de correlaciones (4.18), (2.6-7) la línea de Rayleigh se calcula de manera directa. De esta manera se obtiene lo siguiente

$$(S_{\perp} - S_{\text{eq}})_{\text{Ra}} = \frac{2 \gamma_T^2 \nu_t k^2 T_o (\nabla T)_o^2}{\rho_o (\omega^2 + \chi^2 k^4) (\omega^2 + \nu_t^2 k^4)} \quad (4.37)$$

comparando las expresiones (3.19) y (4.37) se puede observar que las intensidades correspondientes al pico de Rayleigh son las mismas, aunque la diferencia radica en la parte de equilibrio, pues tiene un término adicional que corrige la semianchura del pico de Rayleigh por el factor τ^{-1} , a saber

$$(S_{eq})_{Ra} = S_{eq} + \frac{2 \omega \tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (4.38)$$

donde en este caso S_{eq} corresponde al pico Rayleigh del fluido simple expresado por el primer término de la ecuación (2.37)

4.5 ANALISIS DE RESULTADOS

El pico Rayleigh presenta nuevamente un efecto resonante entre los modos viscosos transversales y el modo térmico, el cual es proporcional al factor $(VT)^2 k^{-4}$ e implica que para vectores de onda pequeños el aumento en la intensidad del pico Rayleigh es considerable [8].

En la parte del factor de estructura en el equilibrio se observa una modificación aditiva al mismo, la cual consiste en una lorentziana cuya semianchura es τ^{-1} , lo cual concuerda con el resultado de Mountain para el caso en que no hay dispersión en la velocidad del sonido [22].

En la literatura se ha reportado la expresión para el espectro de Rayleigh-Brillouin para un fluido con grados de libertad internos usando el formalismo de la Termodinámica Irreversible Extendida [40]. La diferencia con el trabajo aquí presentado es triple; por una parte, aquí se usa hidrodinámica fluctuante, las ecuaciones se linealizan alrededor del estado estacionario y la única variable de estado adicional que se incorpora al espacio termodinámico es ξ . En la referencia 40 se usan las ecuaciones de la hidrodinámica usual, las ecuaciones se linealizan alrededor del estado de equilibrio y las variables adicionales que se incorporan al espacio termodinámico son el tensor viscoso sin traza y su

traza, así como ξ . Sin embargo para recuperar el resultado obtenido por Mountain se tiene que recurrir a la hipótesis adicional de que los tiempos de relajamiento tanto del tensor viscoso sin traza como de su traza son cero.

Como ya se mencionó anteriormente, en el modelo aquí presentado sólo se escogió a ξ como variable de estado adicional; la razón de esto es que ξ y la traza del tensor viscoso no son independientes, esto puede verse fácilmente de la ecuación (5.17).

Otra característica del factor de estructura es que no presenta un acoplamiento directo entre los grados de libertad internos y el gradiente de temperatura y por lo tanto posee las mismas características que en el caso alrededor del equilibrio cuando no está presente el gradiente de temperatura.

CAPITULO 5

MODELO CINETICO

5.1 INTRODUCCION

En este capítulo se obtendrá una ecuación de relajamiento para las fluctuaciones ξ' en el régimen del gas diluido usando el método de Grad [32] en la aproximación de 6 momentos, a saber la densidad de número $n(r,t)$, la temperatura local $T(r,t)$, la velocidad hidrodinámica $v(r,t)$ y la energía fuera de equilibrio asociada a los grados de libertad internos $\xi(r,t)$.

La descripción del gas poliatómico diluido será semiclásica, es decir, el movimiento traslacional de las moléculas se estudia clásicamente y la energía de los grados de libertad internos obedece a una distribución para los diferentes niveles cuánticos accesibles a cada molécula, aunque no se usará la forma explícita de los niveles de energía (vibracionales y rotacionales) E_α .

El modelo permitirá describir la transferencia de energía entre los grados de libertad traslacionales e internos a las moléculas, de tal manera que usando la ecuación de relajamiento así derivada se incorporará al conjunto de ecuaciones (3.3-5) para posteriormente calcular el factor de estructura.

5.2 ECUACION DE RELAJAMIENTO INTERNO

El sistema se describe con la ecuación de Boltzmann generalizada para gases poliatómicos que en la literatura se conoce como ecuación de Wang-Chang Uhlenbeck, de Boer (WCUB)[33]. Dicha ecuación nos dice como cambia la función de distribución de

una partícula $f(c, \alpha, r, t)$, que nos da la probabilidad de que la partícula tenga velocidad c , esté en un estado cuántico E_α en el elemento de volumen centrado en r al tiempo t . En ausencia de fuerzas externas puede escribirse como

$$\frac{\partial}{\partial t} f + c \cdot \nabla f = \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f \right\}_{\text{col.}} \quad (5.1)$$

donde $(\partial f / \partial t)_{\text{col.}}$ es la expresión para la razón de cambio de f debido a las colisiones [33,34]. Esta puede escribirse como sigue:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} f \right\}_{\text{col.}} = \sum_{\substack{\alpha \alpha_1 \\ \alpha' \alpha'_1}} \int (f' f'_1 - f f_1) |c_1 - c| \times \\ \times I(c_1 - c, \alpha \alpha_1; c'_1 - c', \alpha' \alpha'_1) d\Omega dc_1 dc \quad (5.2)$$

donde $I(c_1 - c, \alpha \alpha_1; c'_1 - c', \alpha' \alpha'_1)$ es la sección transversal de colisión, y ahora depende de la energía asociada a los grados de libertad internos. Este hecho toma en cuenta el intercambio entre la energía traslacional y la interna en una colisión, a su vez y en contraste con el comportamiento de un gas monoatómico, donde las colisiones son elásticas, aquí es importante considerar la contribución de las colisiones inelásticas.

Tomando como punto de partida esta ecuación, nuestro objetivo será el de obtener una ecuación de relajamiento para las fluctuaciones de $\xi(r, t)$, para lo cual se utiliza el desarrollo de Grad alrededor de la Maxwelliana local [34] para obtener una solución aproximada de la ecuación de WCUB.

El método consiste en desarrollar la función de distribución $f(c, \alpha, r, t)$ en términos de polinomios ortogonales con una función de peso dada por la siguiente Maxwelliana local,

$$f^{(0)}(\mathbf{C}, \alpha, \mathbf{r}, t) = n \left\{ \frac{m}{2\pi K_B T} \right\}^{3/2} \left\{ \sum_{\alpha} \exp\left\{ -E_{\alpha}/K_B T \right\} \right\}^{-1} \times$$

$$\times \exp \left\{ -1/K_B T (mC^2/2 + E_{\alpha}) \right\} \quad (5.3)$$

donde $\mathbf{C} = \mathbf{c} - \mathbf{v}$ es la velocidad peculiar de las moléculas, E_{α} es la energía para el estado cuántico α , $Z = \sum_{\alpha} \exp(-E_{\alpha}/K_B T)$ es la función de partición asociada con los grados de libertad internos.

La densidad local n , la temperatura local T y la velocidad hidrodinámica \mathbf{v} se pueden obtener de la función de distribución usando las siguientes relaciones, densidad de número

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} \int f \, d\mathbf{c} \quad (5.4)$$

energía total

$$n e(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} \int f (mC^2/2 + E_{\alpha}) \, d\mathbf{c} \quad (5.5)$$

y la velocidad hidrodinámica

$$n \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} \int f \mathbf{c} \, d\mathbf{c} \quad (5.6)$$

la temperatura local se define a través de la energía total

$$\frac{D}{Dt} e(\mathbf{r}, t) = C_v \frac{D}{Dt} T(\mathbf{r}, t) \quad (5.7)$$

donde el operador $D/Dt = \partial/\partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla$ es la derivada hidrodinámica

y C_v es el calor específico a volumen constante. Cabe hacer notar que en la función de distribución maxwelliana, ec. (5.3), intervienen cinco momentos, a saber, densidad numérica, velocidad hidrodinámica y energía total, que a su vez corresponden a las cantidades conservadas en este problema. En el contexto de la Teoría Cinética, estas cantidades son los invariantes de la colisión, y por lo tanto aparecen en la solución de la ecuación cinética correspondiente al estado de equilibrio total si dichas cantidades son constantes en (r, t) , ó al equilibrio local si son funciones de la posición y el tiempo.

A fin de resolver la ec. (5.1) se propone la siguiente función de distribución

$$f(c, \alpha, r, t) = f^{(0)}(c, \alpha, r, t) \sum_{r, s=0}^{\infty} \frac{1}{r!s!} a^{(rs)}(r, t) \times \\ \times \mathcal{H}^{(r)}(c) h^{(s)}(\alpha) \quad (5.8)$$

para la cual $\mathcal{H}^{(r)}(c)$ son los polinomios multidimensionales de Hermite definidos por Grad y $h^{(s)}(\alpha)$ es un conjunto de polinomios ortogonales cuya función de peso es,

$$\frac{\exp[-E_\alpha/K_B T]}{Z} \quad (5.9)$$

$a^{(rs)}(r, t)$ son los momentos de la función de distribución y están definidos por la siguiente expresión,

$$a^{(rs)}(r, t) = \frac{1}{n} \sum_{\alpha} \int \mathcal{H}^{(r)}(c) h^{(s)}(\alpha) dc \quad (5.10)$$

Ahora es conveniente hacer las siguientes definiciones,

$$P_{ij} = P \delta_{ij} + \frac{P_v}{3} \delta_{ij} + \overset{\circ}{P}_{ij} \quad (5.11)$$

con P_{ij} el tensor de presiones, P la presión hidrostática P_v la traza del tensor viscoso y $\overset{\circ}{P}_{ij}$ el tensor viscoso sin traza,

$$P_{ij} = \sum_{\alpha} \int f m c_i c_j dc \quad (5.12)$$

De (5.11) se tiene

$$P_{ii} = 3P + P_v, \quad (5.13)$$

guardando por el momento esta identidad, procedemos a definir a la energía promedio fuera de equilibrio asociada a los grados de libertad internos,

$$\xi(r,t) = \frac{1}{n} \sum_{\alpha} \int f E_{\alpha} dc. \quad (5.14)$$

Esta energía nos da una idea de la distribución que tienen las partículas entre los diferentes niveles de energía internos accesibles a las moléculas.

Por otra parte, en la definición del tensor viscoso puede observarse que para el caso en que $i=j$, se obtiene el doble de la energía traslacional, de manera que las expresiones para P_{ij} y ξ se pueden usar en la ecuación (5.5), y así obtener la siguiente relación,

$$n e = \frac{3}{2} P + \frac{1}{2} P_v + n\xi \quad (5.15)$$

Ahora bien, si tomamos en cuenta que la energía promedio correspondiente a los grados de libertad internos (GLI) en

equilibrio, está dada por

$$\bar{E} = \frac{\sum_{\alpha} E_{\alpha} \exp (E_{\alpha}/K_B T)}{\sum_{\alpha} (E_{\alpha}/K_B T)} \quad (5.16)$$

entonces la energía total se puede reescribir

$$n e = \frac{3}{2} n K_B T + n \bar{E} \quad (5.17)$$

igualando (5.15) con (5.17) se tiene

$$P_v = 2n \left\{ \bar{E} - \xi \right\} \quad (5.18)$$

Esta expresión muestra que la traza del tensor viscoso P_v y ξ no son independientes. A su vez nos permite ver claramente que tanto P_v como ξ miden la desviación respecto del equilibrio de la energía media asociada a los GLI, en un estado fuera de equilibrio.

También se pueden definir el flujo de calor asociado a los GLI

$$J_q^{int} = \sum_{\alpha} \int E_{\alpha} C f dc \quad (5.19)$$

y el correspondiente a la energía cinética

$$J_q^{tra} = \sum_{\alpha} \int 1/2 m C^2 C f dc . \quad (5.20)$$

Así, el flujo de calor total en nuestro sistema será

$$J_q^{tot} = J_q^{int} + J_q^{tra} . \quad (5.21)$$

Regresando al desarrollo de Grad para f tenemos que decir hasta que momento $a^{(r,s)}$ cortaremos la serie infinita propuesta

en la ec. (5.8). Tomando como punto de partida la TIE que se hizo en el capítulo anterior, vemos que es suficiente con tomar solamente una variable de relajamiento, a saber; la energía media fuera de equilibrio y que hemos llamado ξ . Esto significa que tendremos 6 momentos en la descripción, 5 de ellos que corresponden a las variables que se conservan y el momento correspondiente a ξ . Así, en la aproximación de 6 momentos y tomando en cuenta la relación entre P_v y ξ , la función de distribución puede escribirse como:

$$f = f^{(0)} \left\{ 1 + \frac{1}{2!} a^{(2,0)} \frac{1}{3} \mathcal{H}^{(2)} h^{(0)} + a^{(0,1)} \mathcal{H}^{(0)} h^{(1)} \right\} \quad (5.22)$$

donde los otros momentos se anulan. Identificando

$$\mathcal{H}_{ij}^{(2)}(\mathbf{v}) = v_i v_j - \frac{v^2}{3} \delta_{ij} \quad , \quad \mathcal{H}^{(0)} = 1 \quad (5.23)$$

$$h^{(0)} = 1 \quad , \quad h^{(1)} = \frac{E_\alpha - \bar{E}}{K_B T (\delta\varepsilon)} \quad (5.24)$$

$$a_{rr}^{(2,0)}(\mathbf{r}, t) = 3 \left\{ \frac{P}{nK_B T} - 1 \right\} + \frac{P_v}{nK_B T} \quad , \quad (5.24a)$$

$$a^{(0,1)}(\mathbf{r}, t) = \frac{\xi - \bar{E}}{K_B T (\delta\varepsilon)}$$

con

$$(\delta\varepsilon)^2 = \frac{1}{Z} \sum_{\alpha} \left\{ (E_\alpha - \bar{E}) / K_B T \right\}^2 \exp(-E_\alpha / K_B T) \quad (5.25)$$

finalmente, usando (5.18), se tiene

$$f = f^{(0)} \left\{ 1 + \phi(\mathbf{C}, \alpha) \left(\frac{[\xi - \bar{E}]}{K_B T} \right) \right\} \quad (5.26)$$

con

$$\phi = 1/3(3 - mC^2/K_B T) + (E_\alpha - \bar{E})/K_B T(\delta\epsilon)^2 \quad (5.27)$$

Físicamente, $\xi - \bar{E} = \xi'$ representa a las fluctuaciones de la energía de los GLI, entonces el siguiente paso es el cálculo de la ecuación de relajamiento para esas fluctuaciones.

Notemos que la ecuación (5.26) contiene seis momentos, cinco de ellos que satisfacen ecuaciones de conservación (n, \mathbf{v}, T) y la variable ξ , para la cual vamos a construir su ecuación de evolución.

Para obtenerla se multiplica la ecuación de WCUB por ϕ , se suma sobre los estados accesibles al sistema y se integra en el espacio de velocidades.

De acuerdo con (5.1) y (5.27), se tiene que,

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \int \phi \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{c} &= \frac{2C_v n}{3C_v^{int} K_B T} \frac{\partial}{\partial t} \xi' + \frac{1}{3K_B T^2} (3P + P_v) \frac{\partial}{\partial t} T - \\ &- \frac{1}{K_B T^2 (\delta\epsilon)^2} \xi' \frac{\partial}{\partial t} T \end{aligned} \quad (5.28)$$

usando ahora las expresiones para los flujos de calor (5.19-20) así como de las expresiones (5.13,14) se obtiene,

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \int \phi \mathbf{c} \cdot \nabla f d\mathbf{c} &= \nabla \cdot \left\{ - \frac{2}{3K_B T} \mathbf{J}_q^{tra} + \frac{1}{K_B T (\delta\epsilon)^2} \mathbf{J}_q^{int} + \right. \\ &\left. + \frac{2nC_v}{3C_v^{int}} \frac{\xi'}{K_B T} \mathbf{v} \right\} - \frac{2}{3K_B T} \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} - \frac{2}{3K_B T^2} \mathbf{J}_q^{tra} \cdot \nabla T - \end{aligned}$$

$$- \frac{3P + P_v}{3K_B T^2} \mathbf{v} \cdot \nabla T + \frac{J_q^{int} \cdot \nabla T}{K_B T^2 (\delta \varepsilon)^2} + \frac{1}{K_B T^2 (\delta \varepsilon)^2} \xi' \cdot \mathbf{v} \cdot \nabla T . \quad (5.29)$$

Por último, para el segundo miembro de la ec. de WCUB, dada en la ecuación (5.1), tenemos que

$$\sum_{\alpha} \int \phi \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f \right\}_{col.} dc = \bar{J}^{(01)} \quad (5.30)$$

donde la integral de colisión $\bar{J}^{(01)}$ tiene la siguiente definición [33,34],

$$\begin{aligned} \bar{J}^{(01)} = & \sum_{\substack{\alpha \alpha_1 \\ \alpha' \alpha'_1}} \int \phi (f' f'_1 - f f_1) |c_1 - c| \times \\ & \times I(c_1 - c, \alpha \alpha_1; c'_1 - c', \alpha' \alpha'_1) d\Omega dc_1 dc \end{aligned} \quad (5.31)$$

Esta integral de colisión linealizada en los momentos, se calcula usando la función de distribución en la aproximación de 6 momentos, ec. (5.26).

Entonces

$$\bar{J}^{(01)} = - n P \delta \varepsilon \left\{ \frac{1}{6} a_{rr}^{(20)} [h^{(1)} \mathcal{H}_{ss}^{(2)}] + a^{(01)} [h^{(1)} h^{(1)}] \right\} \quad (5.32)$$

donde [,] son los paréntesis de colisión usuales [36],

$$\begin{aligned} [\Psi, \chi] = & \frac{1}{n^2} \sum_{\substack{\alpha \alpha_1 \\ \alpha' \alpha'_1}} \int f^{(0)}(c, \alpha) f^{(0)}(c_1, \alpha_1) \Psi(c, \alpha) \times \\ & [\chi(c, \alpha) + \chi(c_1, \alpha_1) - \chi(c', \alpha') - \chi(c'_1, \alpha'_1)] \times \\ & I(c_1 - c, \alpha \alpha_1; c'_1 - c', \alpha' \alpha'_1) |c_1 - c| d\Omega dc_1 dc \end{aligned} \quad (5.33)$$

que pueden escribirse en términos de la viscosidad volumétrica ζ [33,34].

Para el caso particular de los paréntesis de colisión que aparecen en (5.32), se observa que miden de manera explícita el cambio de la energía asociada a los GLI, por lo cual pueden escribirse en términos de

$$\gamma_{tt} = \left\{ \frac{K_B T}{2\pi m} \right\}^{1/2} \left\{ \sum_{\beta} \exp(-E_{\beta}/K_B T) \right\} \sum_{\substack{\alpha\alpha_1 \\ \alpha'\alpha'_1}} \int (\Delta\varepsilon)^2 \times \\ \times \left\{ \exp \left\{ - \frac{E_{\alpha} + E_{\alpha_1}}{K_B T} - \frac{V^2}{4} \right\} \right\} V^3 I \sin X \, dX \, d\Phi \, dV \quad (5.34)$$

donde V es la velocidad relativa sin dimensiones,

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{K_B T} \left\{ E_{\alpha'_1} + E_{\alpha'} - E_{\alpha_1} - E_{\alpha} \right\}, \quad (5.35)$$

X es el ángulo de dispersión en una colisión binaria y Φ su correspondiente ángulo azimutal. La sección transversal de dispersión se expresa también en términos de X , Φ y V .

Estas expresiones a su vez definen a la viscosidad volumétrica [33], en la forma

$$\zeta = \left\{ \frac{C_v^{int}}{C_v} \right\}^2 \frac{K_B T}{\gamma_{tt}}, \quad (5.36)$$

Sustituyendo (5.23-24-24a) en (5.32) se obtiene

$$\bar{J}^{(01)}(f, f) = - \frac{2nP C_v^{int}}{3 C_v \zeta} (\xi - \bar{E}) \left\{ \frac{2}{3 K_B T} + \frac{1}{K_B T (\delta\varepsilon)^2} \right\} \quad (5.37)$$

Sumando ahora, (5.28) y (5.29) e igualando con (5.37), se obtiene la ecuación de relajamiento buscada

$$\frac{d}{dt} \xi' = - \frac{2P C_v^{int}}{3\zeta C_v} \xi' - \frac{3C_v^{int}}{2n C_v} \nabla \cdot \left\{ - \frac{2}{3} J_q^{tra} + \frac{K_B}{C_v^{int}} J_q^{int} \right\} . \quad (5.38)$$

Si tomamos en cuenta solamente los términos lineales en ξ' , sus derivadas, y a lo más derivadas de los flujos de calor, tendremos una ecuación de relajamiento para la variable ξ' :

$$\frac{\partial}{\partial t} \xi' = - \frac{2P C_v^{int}}{3\zeta C_v} \xi' - \frac{3C_v^{int}}{2n C_v} \nabla \cdot \left\{ - \frac{2}{3} J_q^{tra} + \frac{K_B}{C_v^{int}} J_q^{int} \right\} . \quad (5.39)$$

Aquí, C_v^{int} es la capacidad calorífica asociada a los grados de libertad internos, que resulta de la siguiente relación [34],

$$K_B(\delta\varepsilon)^2 = C_v^{int} \quad (5.40)$$

y ζ la viscosidad volumétrica del sistema.

De la ecuación (5.39) se observa que el tiempo de relajamiento térmico es

$$\tau = \frac{3\zeta C_v}{2P C_v^{int}} \quad (5.41)$$

que es el mismo introducido en la teoría de dispersión de sonido por Herzfeld y Rice [35].

Notemos que la ecuación de evolución de ξ' contiene información acerca del relajamiento y de las inhomogeneidades de los flujos de calor, estos términos no tienen análogo en la ecuación (4.7) que fue obtenida usando la argumentación fenomenológica del capítulo anterior

5.3 PRODUCCION DE ENTROPIA Y CALCULO DE LA HIDRODINAMICA FLUCTUANTE

Como el objetivo principal de este capítulo es el cálculo del factor de estructura dinámico, es necesario tener las correlaciones dinámicas de las partes fluctuantes asociadas a los flujos de calor tanto interno como traslacional, así como sus correlaciones cruzadas.

Para conseguir el programa arriba mencionado se usará la teoría de fluctuaciones hidrodinámicas de Landau-Lifshitz [1]. Este formalismo propone reescribir a los flujos termodinámicos añadiéndoles una parte fluctuante, a la cual se le pide que cumpla con el teorema de fluctuación disipación. La intensidad de la correlación será proporcional a los coeficientes de transporte que acompañan a las fuerzas termodinámicas, ver capítulo 17 de la referencia 1.

A fin de identificar los flujos y las fuerzas termodinámicas es necesario iniciar con el cálculo de la producción de entropía correspondiente al modelo cinético, sea σ_s la producción de entropía local entonces

$$\sigma_s = - K_B \sum_{\alpha} \int (\ln f - 1) \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f \right\}_{col.} dc \quad (5.42)$$

con f la función de distribución en la aproximación de 17 momentos (ecuación 21 de ref. 34).

La función de distribución f se expande alrededor de la Maxwelliana local $f^{(0)}$. Llevando a cabo esta expansión se obtiene la siguiente igualdad,

$$\ln f - 1 \sim \ln f^{(0)} - 1 + \psi + O(2) \quad (5.43)$$

con

$$\psi = \frac{m}{PK_B T} \mathring{P} : c^{\circ} c + \frac{2m}{5PK_B T} \left\{ \frac{mc^2}{2K_B T} - \frac{5}{2} \right\} J_q^{tra} \cdot c +$$

$$+ \frac{m}{PK_B T} \left\{ \frac{E_\alpha - \bar{E}}{K_B T (\delta \epsilon)^2} \right\} \mathbf{J}_q^{int} \cdot \mathbf{c} - \frac{1}{K_B T} \left\{ \frac{mc^2}{K_B T} - 3 - \frac{E_\alpha - \bar{E}}{K_B T (\delta \epsilon)^2} \right\} \xi' \quad (5.44)$$

sustituyendo (5.44) a través de la igualdad (5.43), en (5.42) así como usando las integrales de colisión de [34], se obtiene la siguiente expresión para la producción de entropía a primer orden en la desviación de la Maxwelliana local,

$$\begin{aligned} \sigma_s = & \frac{2nb_{tt}}{P T} \overset{\circ}{\mathbf{P}} : \overset{\circ}{\mathbf{P}} + \frac{4nm}{15PT^2 C_v^{int}} \phi^{tra} \cdot \mathbf{J}_q^{tra} + \frac{4nm}{15PT^2 C_v^{int}} \phi^{int} \cdot \mathbf{J}_q^{int} + \\ & - \left\{ -\frac{6}{K_B T^2} + \frac{1}{(K_B T)^2 (\delta \epsilon)^2} \right\} \frac{\xi'^2}{K_B T} \frac{2}{3} P n \gamma_{tt} \frac{C_v}{C_v^{int}} \end{aligned} \quad (5.45)$$

con

$$\phi^{tra} = - \frac{15 K_B T C_v^{int}}{4m} \nabla T \quad (5.46)$$

$$\phi^{int} = - \frac{15 K_B T}{4m} \nabla \xi \quad (5.47)$$

sustituyendo las expresiones (5.46-47) en (5.45), y tomando en cuenta únicamente la contribución de los flujos de calor a la producción de entropía,

$$(\sigma_s)_{\mathbf{J}_q^{tot}} = - \frac{n K_B}{PT} \nabla T \cdot \mathbf{J}_q^{tra} - \frac{n K_B}{PT C_v^{int}} \nabla \xi \cdot \mathbf{J}_q^{int} \quad (5.48)$$

La notación $(\sigma_s)_{\mathbf{J}_q^{tot}}$ señala que sólo se está tomando en cuenta la producción de entropía debida al flujo de calor total. Esto se hizo debido a que el tensor viscoso no depende del gradiente de temperatura, y como lo que pretendemos calcular son las

correlaciones de las partes fluctuantes del flujo de calor entonces no es necesario tomar en cuenta la expresión completa de la producción de entropía.

Siguiendo a R.M. Velasco y F.J. Uribe se encuentra que para tiempos mayores a los tiempos de relajamiento de los flujos de calor, éstos pueden escribirse en la forma de ecuaciones constitutivas, donde intervienen los gradientes de temperatura y de los GLI, a saber

$$\mathbf{J}_q^{\text{tra}} = -\lambda^{\text{tt}} \nabla T - \lambda^{\text{ti}} \nabla \xi \quad (5.49)$$

$$\mathbf{J}_q^{\text{int}} = -\lambda^{\text{it}} \nabla T - \lambda^{\text{ii}} \nabla \xi \quad (5.50)$$

y el flujo de calor total es la suma de ambos

$$\mathbf{J}_q^{\text{tot}} = \mathbf{J}_q^{\text{int}} + \mathbf{J}_q^{\text{tra}} \quad (5.51)$$

además,

$$\lambda^{\text{ti}} = \frac{\lambda^{\text{it}}}{C_v^{\text{int}}} \quad (5.52)$$

Ahora, en la notación de Landau-Lifshitz

$$(\sigma_s)_{\mathbf{J}_q^{\text{tot}}} = - \sum_a \chi_a \dot{\alpha}_a \quad (5.53)$$

con χ_a y $\dot{\alpha}_a$ los flujos y fuerzas termodinámicos. De acuerdo con la hidrodinámica fluctuante [1], a los flujos se les asocia una parte fluctuante de tal manera que la relación flujo-fuerza de Onsager [2] se modifica,

$$\dot{\alpha}_a = - \sum_b \gamma_{ab} \chi_b + y_a \quad (5.54)$$

donde γ_{ab} son los coeficientes de transporte y ψ_a las partes fluctuantes asociadas a los flujos.

Regresando ahora al modelo cinético se pueden hacer las siguientes identificaciones

$$\dot{x}_a \rightarrow J_q^{int}, J_q^{tra} \quad (5.55)$$

$$\psi_a \rightarrow q^{int}, q^{tra} \quad (5.56)$$

$$x_a \rightarrow -\frac{n K_B}{P T} \nabla T, -\frac{n K_B}{P T C_v^{int}} \nabla \xi. \quad (5.57)$$

Sustituyendo las ecuaciones (5.55-57) en (5.54), y posteriormente comparando el resultado con las ecuaciones para los flujos (5.49-50), se pueden identificar los coeficientes γ_{ab} ,

$$\gamma_{11} = T^2 \lambda^{tt} \quad (5.57a)$$

$$\gamma_{12} = T^2 C_v^{int} \lambda^{ti} \quad (5.57b)$$

$$\gamma_{21} = T^2 \lambda^{it} \quad (5.57c)$$

$$\gamma_{22} = T^2 C_v^{int} \lambda^{tt} \quad (5.57d)$$

Para lo cual se ha usado la ecuación del gas ideal $P = n K_B T$.

Con estos coeficientes, se pueden hallar las correlaciones de las partes fluctuantes de los flujos, siguiendo el esquema de Landau-Lifshitz, a saber,

$$\langle \psi_a(r_1, t_1) \psi_b(r_2, t_2) \rangle = 2K_B (\gamma_{ab} + \gamma_{ba}) \delta(t_1 - t_2) \delta(r_1 - r_2) \quad (5.58)$$

de acuerdo con la identificación hecha en las ecuaciones (5.57a-d), se obtiene el siguiente conjunto de correlaciones,

$$\langle \mathbf{q}_i^{\text{tra}}(\mathbf{r}_1, t_1) \mathbf{q}_j^{\text{tra}}(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle = 2 K_B T^2 \left\{ \lambda^{\text{ti}} C_v^{\text{int}} + \lambda^{\text{tt}} \right\} \delta(t_1 - t_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta_{ij} \quad (5.59)$$

$$\langle \mathbf{q}_i^{\text{int}}(\mathbf{r}_1, t_1) \mathbf{q}_j^{\text{int}}(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle = 2 K_B T^2 \left\{ \lambda^{\text{ii}} C_v^{\text{int}} + \lambda^{\text{it}} \right\} \delta(t_1 - t_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta_{ij} \quad (5.60)$$

$$\langle \mathbf{q}_i^{\text{int}}(\mathbf{r}_1, t_1) \mathbf{q}_j^{\text{tra}}(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle = 2 K_B T^2 \left\{ (\lambda^{\text{ti}} + \lambda^{\text{ii}}) C_v^{\text{int}} + \lambda^{\text{tt}} + \lambda^{\text{it}} \right\} \delta(t_1 - t_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta_{ij} \quad (5.61)$$

En estas expresiones, los coeficientes de transporte λ^{ti} , λ^{ii} , λ^{tt} , y λ^{it} ; contribuyen de manera un tanto independiente, sin embargo, la combinación $\lambda^{\text{ti}} C_v^{\text{int}} + \lambda^{\text{tt}}$ corresponde a la parte traslacional del flujo de calor, $\lambda^{\text{ii}} C_v^{\text{int}} + \lambda^{\text{it}}$ a la parte interna y $(\lambda^{\text{ti}} + \lambda^{\text{ii}}) C_v^{\text{int}} + \lambda^{\text{tt}} + \lambda^{\text{it}}$ a la conductividad térmica completa.

5.4 LINEA DE RAYLEIGH

Para calcular el factor de estructura se parte del conjunto de ecuaciones linealizadas alrededor del estado estacionario, junto con la ecuación de relajamiento para ξ' , la cual debe también linealizarse alrededor de dicho estado.

El estado estacionario para el equilibrio implica que $\mathbf{J}_q^{\text{tot}} = 0$ entonces de las ecuaciones [5.49-51] se obtiene la siguiente relación

$$(\nabla \xi)_0 = - \frac{\lambda^{\text{it}} + \lambda^{\text{tt}}}{\lambda^{\text{ii}} + \lambda^{\text{ti}}} (\nabla T)_0 \quad (5.62)$$

Expresión que permite que el gradiente $(\nabla T)_o$ dé lugar a un gradiente fijo para la variable ξ asociada a los GLI.

Usando también las expresiones para el flujo de calor interno y traslacional en la ecuación (5.38), así como linealizando la ecuación alrededor del estado estacionario, se obtiene que,

$$\begin{aligned} & \left\{ i\omega + \tau^{-1} - a k^2 \right\} \tilde{\xi}' + b \hat{k} \cdot (\nabla T)_o \tilde{v}^1 - c k^2 \tilde{T}' = \\ & - b \frac{(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi}) \cdot (1 - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \cdot (\nabla T)_o}{\rho_o(i\omega + \nu_t k^2)} - i \frac{K_B}{C_v^{int}} \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{q}}^{int} + i \frac{2}{3} \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{q}}^{tra} \end{aligned} \quad (5.63)$$

donde ya se ha sustituido la parte transversal de la velocidad, dando lugar a un término relacionado con el efecto viscotérmico. Aquí se han definido las cantidades siguientes,

$$a = \frac{3 C_v^{int}}{2n C_v} \left\{ \frac{2}{3} \lambda^{ti} - \frac{K_B}{C_v^{int}} \lambda^{ii} \right\} \quad (5.64)$$

$$b = - \frac{\lambda^{it} + \lambda^{tt}}{\lambda^{ii} + \lambda^{ti}} \quad (5.65)$$

$$c = \frac{3 C_v^{int}}{2n C_v} \left\{ \frac{2}{3} \lambda^{tt} - \frac{K_B}{C_v^{int}} \lambda^{it} \right\} \quad (5.66)$$

Las ecuaciones faltantes se escriben en la representación $\tilde{P}', \tilde{T}', \tilde{\xi}', \tilde{v}^1$ de manera que el conjunto de ecuaciones queda de la forma siguiente

$$\begin{aligned}
& (i\omega + \chi_1 k^2) \tilde{T}' - i\omega \frac{T_0 \gamma_T}{C_P \rho_0} \tilde{P}' + \left\{ i\omega \frac{\chi_\xi^{T_0}}{C_P \rho_0} + \chi_2 k^2 \right\} \tilde{\xi}' + \\
& + \left\{ 1 + \frac{\chi_\xi^{T_0}}{C_P \rho_0} b \right\} \mathbf{k} \cdot (\nabla T)_0 \tilde{v}^1 = \\
& - \left\{ 1 + \frac{\chi_\xi^{T_0}}{C_P} b \right\} \frac{(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi}) \cdot (1 - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \cdot (\nabla T)_0}{\rho_0 (i\omega + \nu_t k^2)} + \frac{i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{q}}^{\text{int}}}{\rho_0 C_P} + \frac{i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{q}}^{\text{tra}}}{\rho_0 C_P} \quad (5.67)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& i\omega \gamma_P \tilde{P}' - i\omega \gamma_T \tilde{T}' + i\omega \gamma_\xi \tilde{\xi}' - \\
& - [i\mathbf{k} - (\gamma_\xi b - \gamma_T) \mathbf{k} \cdot (\nabla T)_0] \tilde{v}^1 = \\
& = - (\gamma_\xi b - \gamma_T) \frac{(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi}) \cdot (1 - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \cdot (\nabla T)_0}{\rho_0 (i\omega + \nu_t k^2)} \quad (5.68)
\end{aligned}$$

$$- \frac{i\mathbf{k}}{\rho_0} \tilde{P}' + (i\omega + \nu_1 k^2) \tilde{v}^1 = \frac{i\mathbf{k}}{\rho_0} \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}} : \tilde{\boldsymbol{\pi}} \quad (5.69)$$

donde se usaron las siguientes identidades

$$\chi_1 = \frac{\lambda^{tt} + \lambda^{it}}{C_P \rho_0} \quad (5.70)$$

$$\chi_2 = \frac{\lambda^{ii} + \lambda^{ti}}{C_P \rho_0} , \quad (5.71)$$

así como las definiciones (4.25).

Debe observarse que para el fluido simple la difusividad que se utilizó en la ecuación (2.15), a saber $\chi = \lambda / \rho_0 C_P$, aparece

ahora modificada debido a la presencia de los grados de libertad internos como lo muestran las ecuaciones (5.70-71).

Ahora, usando la transformada de Fourier de la ecuación de continuidad,

$$i\omega \tilde{\rho}' = ik\rho_0 \tilde{v}^1 - (\gamma_\xi b - \gamma_T) \frac{(ik \cdot \pi) \cdot (1 - \hat{k}\hat{k}) \cdot (\nabla T)_0}{\rho_0(i\omega + \nu_t k^2)} \quad (5.72)$$

resolviendo entonces las ecuaciones (5.63), (5.67-69) para \tilde{v}^1 y sustituyendola en (5.72), se obtiene la expresión para las fluctuaciones de la densidad

$$\tilde{\rho}'_1 - \tilde{\rho}'_{eq} = - (\gamma_\xi b - \gamma_T) \frac{(ik \cdot \pi) \cdot (1 - \hat{k}\hat{k}) \cdot (\nabla T)_0}{\rho_0(i\omega + \nu_t k^2)} \times \left\{ 1 - \frac{ik\rho_0}{\Delta_1} \left\{ D_1(\mathbf{k}, \omega) - D_2(\mathbf{k}, \omega) + D_3(\mathbf{k}, \omega) \right\} \right\} \quad (5.73)$$

donde Δ_1 es el determinante de la matriz de los coeficientes correspondientes a las ecuaciones (5.63) y (5.67-69), para el caso en que $\mathbf{k} \cdot (\nabla T) = 0$, con:

$$D_1(\mathbf{k}, \omega) = \frac{ik}{\rho_0} (i\omega + \chi_1 k^2) \left\{ i\omega + \tau^{-1} - a k^2 \right\} + \frac{ick^3}{\rho_0} \left\{ i\omega \frac{\chi_\xi T_0}{C_P} + \chi_2 k^2 \right\} \quad (5.74)$$

$$D_2 = - \frac{k^3}{\rho_0} c \omega \gamma_\xi + \frac{k}{\rho_0} \omega \gamma_T \left\{ i\omega + \tau^{-1} - a k^2 \right\} \quad (5.75)$$

$$D_3 = \frac{k}{\rho_0} \omega \gamma_\xi (i\omega + \chi_1 k^2) + \frac{k}{\rho_0} \left\{ i\omega + \tau^{-1} - a k^2 \right\} \quad (5.76)$$

más aún, las fluctuaciones alrededor del equilibrio tienen la siguiente expresión

$$\begin{aligned} (\tilde{\rho}')_{eq} = & \frac{k\rho_0}{\omega \Delta_{eq}} \left\{ i \frac{k}{\rho_0} \hat{k}\hat{k}:\tilde{\pi} D_2(\mathbf{k}, \omega) - \right. \\ & \left. - \left\{ \frac{i\mathbf{k}\cdot\tilde{\mathbf{q}}^{int}}{\rho_0 C_P} + \frac{\mathbf{k}\cdot\tilde{\mathbf{q}}^{tra}}{\rho_0 C_P} \right\} D_4(\mathbf{k}, \omega) + \right. \\ & \left. + \left\{ i \frac{K_B}{C_v^{int}} \mathbf{k}\cdot\tilde{\mathbf{q}}^{int} + i \frac{2}{3} \mathbf{k}\cdot\tilde{\mathbf{q}}^{tra} \right\} D_3(\mathbf{k}, \omega) \right\} \quad (5.77) \end{aligned}$$

con Δ_{eq} el determinante de la matriz de los coeficientes correspondiente a las ecuaciones hidrodinámicas para el caso en el cual el gradiente de temperatura no está presente, y D_{1-4} son los menores de la matriz hidrodinámica que está compuesta por las ecuaciones (5.63) y (5.67-69). La expresión para D_4 es la siguiente,

$$\begin{aligned} D_4 = & i\omega\gamma_p (i\omega + \chi_1 k^2) \left\{ i\omega + \tau^{-1} - a k^2 \right\} - \\ & - \omega^2 c \gamma_\xi \frac{T_0\gamma_T}{C_P\rho_0} k^2 + i\omega\gamma_p c k^2 \left\{ i\omega \frac{\chi_\xi T_0}{C_P} + \chi_2 k^2 \right\} + \\ & + \omega^2 \frac{T_0\gamma_T^2}{C_P\rho_0} \left\{ i\omega + \tau^{-1} - a k^2 \right\} \quad (5.78) \end{aligned}$$

Con las expresiones explícitas de las fluctuaciones de la densidad pueden obtenerse tanto el factor de estructura del equilibrio como el del estado estacionario, pues se dispone de las correlaciones dinámicas de los ruidos asociados a los flujos.

Los factores de estructura del equilibrio y el estado estacionario son respectivamente

$$\begin{aligned}
 S_{eq} = & \frac{1}{|\Delta|^2} \left\{ 2K_B T_0 \nu_1 |D_2|^2 + \right. \\
 & + 2 K_B T^2 \left\{ \lambda^{t1} C_v^{int} + \lambda^{tt} \right\} \left| \frac{2D_3 \rho_0}{3} + \frac{D_4}{C_P} \right|^2 + \\
 & + 2 K_B T^2 \left\{ \lambda^{11} C_v^{int} + \lambda^{it} \right\} \left| \frac{D_4}{C_P} + \frac{D_3 \rho_0 K_B}{C_v^{int}} \right|^2 + \\
 & + 2 K_B T^2 \left\{ (\lambda^{t1} + \lambda^{11}) C_v^{int} + \lambda^{tt} + \lambda^{it} \right\} \times \\
 & \times \left\{ \frac{D_4}{C_P} + \frac{D_3 \rho_0 K_B}{C_v^{int}} \right\} \left\{ \frac{2D_3 \rho_0}{3} + \frac{D_4}{C_P} \right\} \left. \right\} \quad (5.79)
 \end{aligned}$$

$$S_{\perp} - S_{eq} = \frac{2K_B T_0 \nu_1}{\omega^2 + \nu_1^2 k^4} (\nabla T)^2 (\gamma_T - b \gamma_{\xi})^2 \times$$

$$\left| \left\{ 1 - \frac{i k \rho_0}{\Delta} \left\{ D_2(\mathbf{k}, \omega) - D_4(\mathbf{k}, \omega) + D_3(\mathbf{k}, \omega) \right\} \right\} \right|^2 \quad (5.80)$$

donde se usó la operación $|a|^2 = a a^*$ con a^* el complejo conjugado de a , así como el siguiente hecho:

$$\Delta = \Delta_1 \quad (5.81)$$

Aunque ya se tienen las expresiones completas para los factores de estructura tanto del equilibrio como del estado estacionario, para entender mejor su significado se calcularán las contribuciones dominantes de los mismos en las raíces de la relación de dispersión

$$\begin{aligned}
\Delta(\mathbf{k}, Z) = & - Z \gamma_P (-Z + \chi_1 k^2) \left\{ -Z + \tau^{-1} - a k^2 \right\} (\nu_1 k^2 - Z) + \\
& - Z \gamma_P \left\{ -Z \frac{\chi_\xi T_0}{C_P} + \chi_2 k^2 \right\} (\nu_1 k^2 - Z) + \\
& + \frac{k^2}{\rho_0} (-Z + \chi_1 k^2) \left\{ -Z + \tau^{-1} - a k^2 \right\} + \\
& - Z^2 \frac{T_0 \gamma_T^2}{C_P \rho_0} \left\{ -Z + \tau^{-1} - a k^2 \right\} (\nu_1 k^2 - Z) + \\
& + Z^2 c \gamma_\xi \frac{T_0 \gamma_T}{C_P \rho_0} k^2 (\nu_1 k^2 - Z) = 0
\end{aligned} \tag{5.82}$$

Las raíces de esta relación de dispersión hasta orden cuadrático en k , son las siguientes,

$$Z_1 = \tau^{-1} - \varepsilon k^2 \tag{5.83}$$

$$Z_2 = -iC_0 k - (\Gamma_1 + \mathcal{G})k^2 \tag{5.84}$$

$$Z_3 = iC_0 k - (\Gamma_1 + \mathcal{G})k^2 \tag{5.85}$$

$$Z_4 = -\chi_1 k^2 \tag{5.86}$$

con las siguientes identidades,

$$\Gamma_1 = 1/2 [\nu_1 + \chi_1(\gamma - 1)] \quad (5.87)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = & - \frac{3}{2n C_v} \left\{ \frac{2}{3} \lambda^{tt} - \frac{K_B}{C_v^{int}} \lambda^{it} \right\} \times \\ & \times \left\{ \frac{C_o^2 T_o}{C_p} 2 \gamma_T \chi_\xi - \frac{\lambda^{it} + \lambda^{tt}}{\lambda^{ii} + \lambda^{ti}} \right\} \end{aligned} \quad (5.88)$$

$\Gamma_1 + \mathcal{E}$ es el coeficiente de atenuación del sonido modificado por la difusividad χ_1 y \mathcal{E} , como puede verse comparando con la expresión para la atenuación del sonido en un fluido simple, ec. (2.31).

Y por las contribuciones asociadas a los GLI,

$$\begin{aligned} \varepsilon = & - \frac{3}{2n C_v} \left\{ \left\{ \frac{2}{3} \lambda^{tt} - \frac{K_B}{C_v^{int}} \lambda^{it} \right\} \frac{\lambda^{it} + \lambda^{tt}}{\lambda^{ii} + \lambda^{ti}} + \right. \\ & \left. \left\{ \frac{2}{3} \lambda^{ti} - \frac{K_B}{C_v^{int}} \lambda^{ii} \right\} \right\} \end{aligned} \quad (5.89)$$

Ahora bien, aunque se tienen las expresiones completas para los factores de estructura, para entender mejor su significado calcularemos el pico de Rayleigh tomando los términos dominantes en los polos (5.83) y (5.86). El procedimiento es análogo al que se llevó a cabo en el capítulo 2. Se sabe que la relación de dispersión (ec. 5.82) tiene ceros en los modos hidrodinámicos, entonces calculamos su contribución haciendo uso del desarrollo de Maclaurin en los factores de estructura. El resultado es el siguiente,

$$\begin{aligned}
(S_{\text{eq}})_{\text{Ra}} = & \frac{4P T \gamma_T^2 \left\{ \chi_1 + \frac{3}{2 C_v} \left\{ \frac{2}{3} \lambda^{ti} - \frac{K_B}{C_v^{\text{int}}} \lambda^{ii} \right\} \right\}^2}{\rho_o^2 C_p^2 n (\omega^2 + \chi_1^2 k^4) (\varepsilon - \chi_1)^2} \times \\
& \times \left\{ (\lambda^{ti} + \lambda^{ii}) C_v^{\text{int}} + \lambda^{tt} + \lambda^{it} \right\} k^2 \quad (5.90)
\end{aligned}$$

y para el pico Rayleigh del estado estacionario

$$\begin{aligned}
(S_{\text{eq}} - S_1)_{\text{Ra}} = & \frac{2K_B T_o \nu_t k^2}{\rho_o (\omega^2 + \nu_t^2 k^4)} (\nabla T)^2 \left\{ \gamma_T + \frac{\lambda^{it} + \lambda^{tt}}{\lambda^{ii} + \lambda^{ti}} \gamma_\xi \right\}^2 \times \\
& \times \left\{ \left\{ 1 - (\chi_\xi T / C_p) \frac{\lambda^{it} + \lambda^{tt}}{\lambda^{ii} + \lambda^{ti}} \right\}^2 \times \right. \\
& \left. \times \frac{\left\{ \chi_1 + \frac{3}{2 C_v} \left\{ \frac{2}{3} \lambda^{ti} - \frac{K_B}{C_v^{\text{int}}} \lambda^{ii} \right\} \right\}^2}{(\omega^2 + \chi_1^2 k^4) (\varepsilon - \chi_1)^2} \right\} \quad (5.91)
\end{aligned}$$

Puede observarse, que una de las principales características del pico de Rayleigh tanto del equilibrio como del estado estacionario, consiste en una modificación en su intensidad, proporcional al siguiente cociente

$$\epsilon = \left\{ \frac{\chi_1 + \frac{3}{2} C_v \left\{ \frac{2}{3} \lambda^{t1} - \frac{K_B}{C_v^{int}} \lambda^{i1} \right\}}{\epsilon - \chi_1} \right\}^2 \quad (5.92)$$

5.5 ANALISIS DE RESULTADOS

Sustituyendo la expresión para ϵ dada por la ecuación (5.89) en la ec. (5.92) se nota que es posible tener una estimación para ϵ , si se cuenta con los datos de las componentes tanto traslacional $\lambda^{tt} + \lambda^{it}$, como interna $\lambda^{ii} + \lambda^{ti}$ de la conductividad térmica, sin embargo, estos valores generalmente no se miden por separado, de manera que su valor no es accesible.

Sin embargo se puede hacer un análisis cualitativo de ϵ , pues hay que notar que el denominador es mayor que el numerador, aunque lo más probable es que no sea mucho mayor, de manera que la expresión (5.92) es un número menor a la unidad elevado al cuadrado. Este número es una corrección en la intensidad del pico Rayleigh tanto del equilibrio como del estado estacionario, producto de la presencia de los grados de libertad internos en el modelo cinético aquí presentado.

Si se comparan las expresiones del flujo de calor traslacional e interno dadas por las ecuaciones (5.49-50) con las de la ec. (48) de la referencia [34] se obtienen las partes de la conductividad térmica λ^{tt} , λ^{t1} , λ^{it} y λ^{i1} en función de las integrales de colisión X, Y y Z, las cuales a su vez están calculadas para un modelo de gases de esferas ásperas [41]. Este modelo toma en cuenta la energía cinética rotacional de las moléculas a través del tensor de inercia de las mismas. Las integrales de colisión X, Y y Z quedan en función de la siguiente cantidad adimensional,

$$K = \frac{4 I}{m \sigma^2} \quad (5.93)$$

donde I es el tensor de inercia de las moléculas y σ su diámetro. Los valores que adquiere K , dan una idea de la distribución de la masa en las moléculas, así por ejemplo, para $K = 0$ la masa está concentrada en un punto, para $K = 2/5$ la distribución es uniforme en una esfera de radio σ y para $K = 2/3$ la masa está distribuida en la superficie. A continuación se da una tabla de los valores obtenidos para la cantidad \mathcal{E} en función del parámetro K y el valor experimental del cociente C_v^{int}/K_B para los gases C_2H_4 y C_2H_6 .

TABLA 1

Gas	K	C_v^{int}/K_B	C_p/C_v	\mathcal{E}
C_2H_4	2/5	3.686	1	0.45
	2/5	3.686	1.33	0.36
	2/3	3.686	1	0.48
	2/3	3.686	1.33	0.40
C_2H_6	2/5	4.849	1	0.59
	2/5	4.849	1.33	0.50
	2/3	4.849	1	0.78
	2/3	4.849	1.33	0.73

Los datos para el cociente C_v^{int}/K_B son datos experimentales tomados de la referencia 37.

Aún cuando estos datos se han obtenido para un modelo poco realista de gases poliatómicos es interesante observar que algunos valores de \mathcal{E} se encuentran alrededor del valor 0.5. Hay que recordar que \mathcal{E} es un factor multiplicativo en la intensidad del pico de Rayleigh, de manera que la intensidad se atenúa por el valor que tenga \mathcal{E} , el cual es menor a la unidad.

Ahora bien, la introducción de esta tesis se mencionó que una de las discrepancias existentes entre el espectro de Rayleigh medido experimentalmente y el predicho teóricamente, para el caso de fluidos simples, consiste en que la intensidad del pico de

Rayleigh medida experimentalmente es la mitad de la predicha[12].

En el modelo cinético aquí presentado el pico de Rayleigh se modifica en su intensidad debido a la presencia de los grados de libertad internos, esta modificación depende del valor de las capacidades caloríficas C_v , C_p , C_v^{int} , y de los valores de las componentes de la conductividad térmica λ^{tt} , λ^{ti} , λ^{it} y λ^{ii} .

C A P I T U L O 6

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSIONES

El modelo fenomenológico vía Termodinámica Extendida presentado en el capítulo 4 aunque mostró una modificación para la línea de Rayleigh del equilibrio que concuerda con el modelo de Mountain para el caso en que no toma en cuenta la dependencia con la frecuencia de la viscosidad volumétrica no mostró un efecto en la intensidad del efecto viscotérmico debido a la presencia de los grados de libertad internos, lo cual si se obtuvo con el modelo cinético, debido a que se usó una ecuación de relajamiento para ξ' (ec. 5.39) que tiene como fuente de las fluctuaciones a los flujos de calor interno y traslacional.

El modelo cinético mostró esencialmente las siguientes modificaciones en la línea de Rayleigh:

i) Para el caso del equilibrio se encontró una contribución aditiva que depende del calor específico interno y de las contribuciones a la conductividad térmica tanto traslacional como interna.

ii) Tanto la intensidad de la línea de Rayleigh del equilibrio como el efecto viscotérmico difieren con respecto al del fluido simple por el factor dado por la expresión (5.92). Para este factor se llevó a cabo una estimación numérica basada en el modelo de gases de esferas ásperas. Los resultados están en la tabla 1 de la pág 58. Como puede verse de la tabla, dos de las estimaciones están alrededor del valor 0.5, lo cual concuerda con el hecho experimental de que la intensidad del pico de Rayleigh es un medio de la predicha por la teoría de fluidos simples [12].

iii) También para el efecto viscotérmico se muestra una

modificación en su intensidad, misma que está en función de la dependencia tanto de la densidad como de la entropía con respecto a la energía asociada a los grados de libertad internos.

6.2 PERSPECTIVAS

Para tener una idea más precisa de la magnitud del cociente (5.92) y en general del valor de la conductividad térmica completa es necesario recurrir a modelos específicos de gases poliatómicos en los que las componentes de la conductividad térmica (traslacional e interna), estén dadas por integrales de colisión conocidas. Aquí se ha usado un modelo de esferas ásperas que aunque limitado, nos ha permitido estimar el orden de magnitud de la corrección en la intensidad.

Otra opción sería estudiar los datos obtenidos de los experimentos de transpiración térmica en los cuales se miden por separado los efectos debido al flujo de calor traslacional e interno [38].

El estudio del efecto viscotérmico puede ampliarse a otros casos de interés, como por ejemplo,

a) La relajación térmica podría modelarse a través de una viscosidad volumétrica generalizada, esta se sustituiría en la relación de dispersión (5.82) y podría verse su efecto en el espectro completo, que a su vez se estudiaría no sólo en el caso $k \cdot (VT) = 0$. Esto permite un estudio de los picos de Brillouin, usando para esto las raíces (5.84-85) que evidentemente son diferentes de las correspondientes al fluido simple.

b) En el modelo aquí presentado no se consideraron efectos debido al campo gravitatorio, aunque ciertamente sería interesante estudiarlos, sobre todo para el caso en que el sistema esté cerca de la inestabilidad de Rayleigh-Benárd.

c) A lo largo de este trabajo ha sido patente la importancia de la hidrodinámica fluctuante, se ha utilizado para escribir las

correlaciones de las partes fluctuantes de los flujos y ello ha permitido el cálculo del factor de estructura. Cuando esto se hace alrededor del equilibrio, sabemos que la hidrodinámica fluctuante está bien fundamentada. Sin embargo aquí y de hecho en todos los trabajos existentes en la literatura, se ha extendido su validez a estados estacionarios fuera de equilibrio, sin dar mayores explicaciones. De manera muy cualitativa, esta hipótesis se justifica mencionando que el gradiente externo no modifica los procesos rápidos que ocurren en el seno del fluido y que de hecho están medidos por las fluctuantes de los flujos. Esta si bien es una justificación cualitativa, está lejos de constituir un soporte adecuado. El estudio de esta problemática constituye un problema abierto en el que no se han realizado progresos, sin embargo su solución sería de mucho interés para el estudio de situaciones lejanas del equilibrio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, Addison-Wesley Reading, MA, (1959).
- [2] S.R. de Groot, P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Dover Publications, Nueva York (1984).
- [3] C.H. Wang, *Spectroscopy of Condensed Media*, London, Academic Press, (1985).
- [4] B.J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering and its applications to Physics, Chemistry and Biology*, John Wiley & Sons, Nueva York, (1975).
- [5] I. Proccacia, D. Ronis, I. Oppenheim, *Phys. Rev. Lett.* **42** 287 (1979).
- [6] D. Beysens, Y. Garrabos, G. Zalczer, *Phys. Rev. Lett.* **45** 403 (1980); R. Penney, H. Kiefte, M.J. Clouter, *Bull. Can. Ass. Phys.* **39** BB8 (1983)
- [7] T.R. Kirkpatrick, E.D.G. Cohen, J.R. Dorfman, *Phys. Rev. A* **26** 995 (1982).
- [8] D. Ronis, I. Proccacia, *Phys. Rev. A* **26** 1812 (1982)
- [9] R. Schmitz, E.G.D. Cohen, *Jour. Stat. Phys.* **38** 285 (1982)
- [10] R. Schmitz, *Phys. Rep.* **171** 1 (1988)
- [11] B.M. Law, J.C. Nieuwoudt, *Phys. Rev. A* **40** 3880 (1989)
J.C. Nieuwoudt, B.M. Law, *Phys. Rev. A* **42** 2003 (1990)
R.M. Velasco, L.S. García-Colín, *Jour.Phys.A:Math.Gen*, **24** 1007 (1991)
- [12] B.M. Law, P.N. Segré, R.W. Gammon, J.V. Sengers, *Phys. Rev.A* **41** 816 (1990) ; P.N. Segré, B.M. Law, R.W. Gammon, J.V. Sengers, *Phys. Rev. A* **45** 714 (1992)
- [13] P.N. Segré, R.W. Gammon y J.V. Sengers (en prensa)
- [14] R.F. Fox y G.E. Uhlenbeck, *Phys. Fluids* **13** 1893 (1970)
- [15] R.D. Mountain, *Rev. Mod. Phys.* **38** 205 (1966)

- [16] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Soviet Phys.-JETP, 5 512 (1966)
- [17] L.S. García-Colín *Termodinámica de Procesos Irreversibles* Colección CBI UAM Iztapalapa; México (1989) (cap. 5).
- [18] J.P. Boon, S.Yip, *Molecular Hydrodynamics* Dover Pub. . New York (1980)
- [19] B.M. Law, J.V. Sengers, Jour. Stat. Phys. 57 531 (1989)
- [20] J.V. Sengers, B.M. Law *Long-range correlations in a fluid out of thermal equilibrium* (Conferencia presentada en la reunión de invierno de Física Estadística, Enero de 1990 Oaxtepec México, (Publicada por World Scientific)
- [21] Q.H. Lao, P.E. Schoen, B. Chu, J. Chem. Phys. 64 3547 (1976)
- [22] R.D. Mountain, J. Res. NBS 70A 207 (1966)
- [23] L.I. Komarov, Sov. Phys. JETP 21 99 (1965)
R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 43 714 (1965)
- [24] W.S. Gornall, G.I.A. Stegeman, B.P. Stoicheff, R.H. Stolen V. Volterra, Phys. Rev. Letters 17 297 (1966)
- [25] E.F. Carome, W.H. Nichols, C.R. Kunsitis-Swyt, S.P. Singal J. Chem. Phys. 49 1013 (1968)
- [26] M. Weinberg, R. Kapral, R.C. Desai, Phys. Rev. A 7 1413 (1973)
- [27] G. Tenti, C.D. Boley, R.C. Desai, Can. Jour. Phys. 52 285 (1974)
- [28] T.L. Andreeva y A.V. Malyugin, Sov. Phys. JETP 5 884 (1990)
- [29] Q.H. Lao, P.E. Schoen, B. Chu, Jour. Chem. Phys. 64 3547 (1976)
- [30] D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon ; Rep. Prog. Phys. London , 51 1105 (1988)
- [31] L.S. García-Colín, Rev. Mex. Fís. 34 344 (1988)
- [32] H. Grad, Comm. Pure Appl. Math. 2 (1949)
H. Grad, Handbuck der Physik, vol. 12, S. Flugge, ed. Springer, Berlin (1958)
- [33] C.S. Wang-Chang, G.E. Uhlenbeck, J. de Boer, *Studies in Statistical Mechanics II*, Wiley, New York (1964)
- [34] R.M. Velasco, F.J. Uribe, Physica 134A 339 (1986)

- [35] K.F. Herzfeld, E.O. Rice, *Phys. Rev.* **31** 691 (1928)
- [36] J.Ferziger, H.G. Kaper; *Mathematical Theory of transport processes in gases*, North Holland, Amsterdam (1972).
- [37] M.J. Assael, F.R. McCourt, G.C. Maitland, M. Mustafa, W.A. Wakeham; *High Temp. High Press.* **17** 291 (1984)
- [38] W.A. Wakeham, A. Nagashima, J.V. Sengers eds. " *Experimental Thermodynamics Vol. 3 , Measurement of Transport Properties*" J. Millat, A. Plantikov, D. Mathes, H. Nimz; *Z. Phys. Chemie Leipzig*, **269** 865 (1988).
- [39] J.V. Sengers, B.M. Law en " *Nonlinear and Chaotic Phenomena in Plasmas, Solids and Fluids* ", W. Rozmus, J.A. Tuszynski eds. World Scientific, Singapore, 574 (1991)
- [40] M. López de Haro, R.F. Rodríguez, L.S. García-Colín *J. Chem. Phys.* **86**, 4216 (1987).
- [41] S. Chapman, T.G. Cowling " *The Mathematical Theory of Non-Uniform gases* " Cambridge Press (1970)
J.O. Hirshfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird; " *Molecular Theory of gases and fluids* " John Wiley & Sons. (1954).