

✓ **PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA MECÁNICA**
✓ **ESTADÍSTICA DE PROCESOS IRREVERSIBLES**

TESIS QUE PRESENTA:

✓ **JOSÉ LUIS DEL RÍO CORREA**

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO

✓ **DE DOCTOR EN CIENCIAS**

SEPTIEMBRE DE 1989. ✓

✓ **ASESOR: LEOPOLDO GARCIA-COLIN SHERER**

AGRADECIMIENTOS

El hecho de que el lector tenga en sus manos la presente tesis, dista mucho de ser un hecho trivial, ya que para su elaboración se tuvieron que conjugar tanto factores académicos como humanos. En el primero de ellos se encuentra el trabajo de investigación que el autor desarrolló durante varios años bajo la dirección del Dr. Leopoldo García-Colín Scherer, al que agradezco haberme contagiado su interés en la Mecánica Estadística, así como mostrarme el gran placer que constituye la investigación científica, tan poco reconocida dentro de nuestra sociedad. Dentro del factor humano del que se habla tan pocas veces, deseo resaltar que en las diversas etapas de mi formación que empezó en la Facultad de Ciencias de la UNAM, siguió en el Instituto Mexicano del Petróleo, prosiguió en la Escuela Superior de Física y Matemáticas y finalmente culminó en el Departamento de Física de la UAM-Iztapalapa, en todas ellas, recibí el apoyo y el trato humano del Dr. García-Colín, amén de su paciencia infinita. Con sus consejos logre vencer mi alta resisitividad para obtener el grado, lo cuál le costo al Dr. García-Colín un buen número de sus actuales canas.

Por lo anterior y por el ejemplo que me ha dado como científico y como un ser humano de calidad excepcional, deseo decirle al Dr. Leopoldo García-Colín Scherer: Muchas Gracias Maestro.

INDICE

CAPITULO I

Introducción.	I-1
Ideas de Boltzmann sobre la Irreversibilidad	I-1
Cambio de entropía en una fluctuación	I-3
Procesos estocásticos en Mecánica Estadística de procesos irreversibles	I-4
Hipótesis de regresión de Onsager	I-6
Generalización de la hipótesis de regresión al caso no-lineal	I-10
Apéndice	I-14
Referencias	I-16

CAPITULO II

Introducción	II-1
Análisis microscópico	II-3
Propiedades de invariancia de la solución estacionaria de la ecuación de Liouville	II-6
La función de correlación y las variables de regresión	II-10
Generalización del teorema de reciprocidad de Onsager	II-13
Condición subsidiaria de la matriz generalizada de Onsager	II-15
Análisis de algunos casos particulares de la matriz generalizada de Onsager	II-16
La matriz generalizada de Onsager cuando las relaciones constitutivas son lineales	II-17
La matriz generalizada para el caso cuasilineal	II-19
Proceso estocástico Markoffiano, el desarrollo de Kramers-Moyal y la ecuación de Kolmogorov	II-20
Procesos Markoffianos continuos	II-24
Procesos Markoffianos lineales	II-26
Determinación de la matriz generalizada de Onsager para procesos lineales	II-31
Referencias	II-34

CAPITULO III

Introducción	III-1
Evolución al estado de equilibrio	III-2
Determinación de la función de distribución fase inicial	III-6
Conexión entre la probabilidad condicional en y fuera de equilibrio	III-8
Lema de Mazur	III-10
Las variables de grano grueso	III-11
Variables de grano grueso y variables de regresión	III-12
Referencias	III-14

CAPITULO IV

Introducción	IV-1
Analogía entre la Mecánica Estadística de procesos fuera de equilibrio y la Mecánica Cuántica	IV-3
Identidades de Zwanzig y Mori	IV-6
Técnica de Proyectores	
Esquema de Zwanzig	IV-8
Esquema de Mori	IV-11
Ecuación lineal de Langevin	IV-12
Ecuación de Langevin no-lineal	IV-13
Ecuaciones forward y backward para la densidad de probabilidad condicional	IV-17
Ecuaciones de evolución para las observables del sistema	IV-18
Evolución temporal de la matriz de correlación	IV-21
Procesos lentos, cuasimarkoffianos y markoffianos	IV-22
Referencias	IV-28

CAPITULO V

Introducción	V-1
Postulado de Boltzmann para la entropía	V-2
La ecuación de Boltzmann y el Teorema H	V-9
Generalización de las ideas de Boltzmann	V-11
Ley de incremento de entropía	V-14
Función de grano grueso en el límite de medida exacta	V-17
Interpretación física del proyector de Zwanzig	V-21
Ecuación de evolución para la $\rho_{C.G.}(\Gamma,t)$	V-23
Referencias	V-27

CAPITULO VI

Introducción	VI-1
Determinación de la función de distribución de no-equilibrio	VI-3
Relación entre las funciones de distribución de Jaynes, Gibbs y de grano grueso	VI-8
Referencias	VI-17

INTRODUCCION

Debido a la gran complejidad de los fenómenos irreversibles, la Mecánica Estadística de Procesos Irreversibles es actualmente una rama de la ciencia en donde no existe un punto de vista aceptado unánimemente por los especialistas del campo, a diferencia de la Mecánica Estadística de Equilibrio, en donde el tratamiento de Gibbs es universalmente aceptado.

Existen diferentes puntos de vista para construir la Mecánica Estadística de Procesos Irreversibles. Dentro de los distintos modelos, uno que ha mostrado la capacidad de ir englobando otras teorías, es la teoría de Robert Zwanzig.

Zwanzig presentó hace 29 años el trabajo titulado: *Statistical Mechanics of Irreversibility* en la Universidad de Colorado. En este trabajo desarrolló su teoría basada en los operadores de proyección. Desde su primera presentación la teoría presentó una gran versatilidad y simplicidad. Zwanzig obtuvo con ella la Ecuación Maestra de Pauli, englobó la teoría ahora en desuso de Prigogine, recuperó los resultados de Van Hove. Posteriormente con otras versiones de la misma teoría encontró las ecuaciones generalizadas de Fokker-Planck, con las que se puede entender el trabajo de Melvin Green, sobre la fundamentación de la Mecánica Estadística, se engloba la teoría de acoplamiento modo-modo de Kawasaki, se muestra su equivalencia con la teoría de Hazime Mori de ecuaciones generalizadas de Langevin, etc. Así, la teoría de Zwanzig con el paso del tiempo ha demostrado ser lo suficientemente robusta como para resistir nuevas modas y teorías.

Sin embargo, el significado físico del operador de proyección no es fácil de encontrar, dando la impresión de ser solamente una herramienta matemática simple pero a la vez poderosa.

En este trabajo mostramos como la teoría de Zwanzig, nos permite entender desde un punto de vista fundamental, el trabajo clásico de Lars Onsager, que fue la primera teoría mecánico estadística de procesos irreversibles. Esta teoría contiene una gran cantidad de puntos finos, plausibles pero no demostrados explícitamente, siendo uno de los más interesantes la hipótesis de regresión de fluctuaciones, que le permitió a Onsager pasar de la descripción de procesos fuera de equilibrio, al estudio de Fluctuaciones alrededor de equilibrio. Mostramos y discutimos bajo que condiciones es posible justificar esta hipótesis, usando la teoría de Zwanzig.

Veremos en este trabajo como la teoría de Zwanzig está relacionada con la forma en que los Ehrenfest explican los procesos irreversibles, mostrando que el operador de proyección de Zwanzig, es la herramienta con la cual se pueden cuantificar las ideas de Gibbs-Ehrenfest sobre la entropía fuera de equilibrio, que es otro de los conceptos básicos dentro de la Mecánica Estadística de procesos Irreversibles.

También demostramos que el operador de proyección se puede relacionar con la teoría de Jaynes, en donde se aplican las ideas de teoría de información de Shannon a la Mecánica Estadística. Por lo que es posible entender dentro de la teoría de Zwanzig,

CAPITULO I

INTRODUCCION.

Para describir la evolución temporal de sistemas fuera de equilibrio, dentro de un contexto microscópico, es de central importancia la hipótesis de Regresión de Fluctuaciones de Onsager, la cual nos permite pasar del problema de la descripción de un sistema fuera de equilibrio, a otro problema más sencillo que es el estudio de las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio.

En este Capítulo se hace una presentación poco convencional de la Hipótesis de Regresión de Fluctuaciones de Onsager, que permite inferir fácilmente la generalización de las ideas de Onsager al caso en que las relaciones constitutivas sean no lineales. En particular se discute la generalización de la hipótesis de Regresión cuando las relaciones flujo-fuerza son cuasilineales, y se muestra que al considerar que estos resultados son válidos cuando se tiene una relación no-lineal cualesquiera entre flujos y fuerzas, se obtiene el ansatz introducido recientemente por Hurley y Garrod sobre el comportamiento general de las variables de regresión.

IDEAS DE BOLTZMANN SOBRE LA IRREVERSIBILIDAD

En esta Sección se presentan los principios básicos de la Mecánica Estadística de Procesos Fuera de Equilibrio, los cuales estan basados en las ideas de Boltzmann sobre la irreversibilidad, una discusión más detallada de las mismas la puede encontrar el lector en la referencia (1).

Empezaremos por analizar un sistema que se encuentra aislado. El estado macroscópico de este sistema es caracterizado por su Energía E , su Volumen V , su número de moles N , y por un conjunto de cantidades extensivas que denotaremos por α . Por ejemplo para el gas ideal este conjunto corresponde a los números de ocupación en las diferentes celdas del espacio μ .

La descripción anterior del estado de un sistema es una extensión natural de la descripción termostática. En la termostática la descripción completa del sistema está dada cuando se conoce la relación fundamental, así en la representación entrópica, el sistema es descrito cuando se conoce la entropía en terminos de la energía E , el volumen V y el número de partículas N , o sea $S = S(E, V, N)$. Esta relación fundamental puede obtenerse ya sea por medio de resultados fenomenológicos, tales como las ecuaciones de estado térmicas, energéticas, etc., o bien a partir de un modelo MICROSCOPICO del sistema bajo estudio, postulando una relación micro-macroscópica, tal como el POSTULADO DE GIBBS que afirma que $S = k \ln \Omega(E, V, N)$, en donde Ω denota el volumen fase comprendido entre las hipersuperficies de energía con valores entre E y $E+dE$.

La relación fundamental que habitualmente se acepta en el estudio de procesos irreversibles, es la definición de BOLTZMANN de la entropía, que POSTULA:

$$S = k \ln W (E, V, N, \alpha) + \text{cte} \quad (1.1)$$

donde W es el volumen fase de la región $\{\Gamma \mid H(\Gamma, V, N) = E, A(\Gamma) = \alpha\}$, $A(\Gamma)$ denota la función fase asociada con la observable α , de manera que:

$$W(E, V, N, \alpha) = \int d\Gamma \delta(H(\Gamma) - E) \delta(A(\Gamma) - \alpha) \quad (1.2)$$

Se conoce también de los trabajos de Boltzmann que existe un estado $(E, V, N, \tilde{\alpha})$, tal que la extensión fase asociada a este estado es mucho mayor que la extensión fase asociada a cualquier otro estado, o sea:

$$W(E, V, N, \tilde{\alpha}) \gg W(E, V, N, \alpha) \quad (1.3)$$

Boltzmann identificó este estado particular con el estado de equilibrio termostático, de manera que:

$$S_{\text{eq}}(E, V, N) = S(E, V, N, \tilde{\alpha}) \quad (1.4)$$

De manera que todo estado (E, V, N, α) con α diferente de $\tilde{\alpha}$ es identificado como un estado fuera de equilibrio para el sistema aislado.

El punto de vista de Boltzmann, anteriormente descrito, también implica que un sistema aislado en el estado de equilibrio termostático eventualmente alcanzará un estado fuera de equilibrio, dado que el punto fase se mueve sobre toda la hipersuperficie $H(\Gamma) = E$, ya que el espacio fase es métricamente transitivo, y por lo tanto el sistema fluctuará alrededor del estado de equilibrio termostático.

También es importante hacer notar que cuando el sistema se prepara inicialmente en un estado fuera de equilibrio, el sistema tenderá al estado de equilibrio, dado que a este último estado le corresponde el mayor volumen fase.

CAMBIO DE ENTROPIA EN UNA FLUCTUACION.

Se analizará ahora en detalle el cambio de entropía en un sistema añejado ocasionado por una fluctuación natural, entenderemos por sistema añejado un sistema aislado que se ha dejado que relaje al estado de equilibrio termostático y los tiempos en los cuales se está observando a este sistema son muy grandes comparados con sus tiempos de relajación natural. De esta manera, si se observa al sistema en un estado distinto al de equilibrio termostático, por ejemplo (E, V, N, α) , al cuál ha llegado por medio de una fluctuación, el cambio de entropía será dado por :

$$\begin{aligned} \Delta S(\alpha) &= S(\alpha) - S(\tilde{\alpha}) \\ &= k \ln \frac{W(E, V, N, \alpha)}{W(E, V, N, \tilde{\alpha})} \end{aligned} \quad (1.5)$$

O bien por:

$$\Delta S(\alpha) = k \ln \frac{W(E, V, N, \alpha) / \Omega(E, V, N)}{W(E, V, N, \tilde{\alpha}) / \Omega(E, V, N)} \quad (1.6)$$

En donde $\Omega(E, V, N)$ es el volumen fase total para un sistema aislado, o sea :

$$\Omega(E, V, N) = \int d\Gamma \delta(H(\Gamma, V, N) - E) \quad (1.7)$$

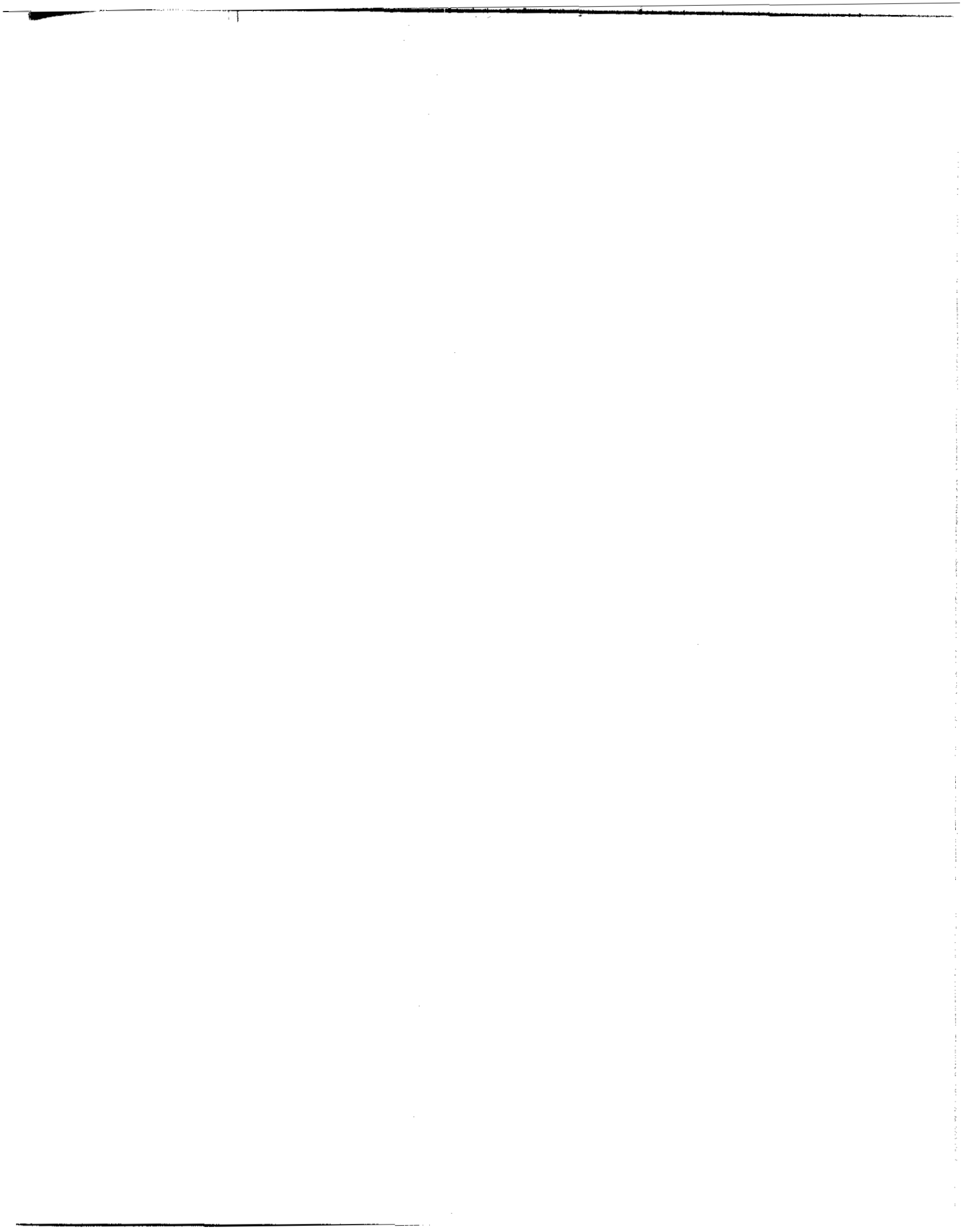
Introduciendo la hipótesis de igualdad de probabilidades a priori, la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado α , es dada por:

$$g_{eq}(\alpha) = \frac{W(E, V, N, \alpha)}{\Omega(E, V, N)} \quad (1.8)$$

De manera que el cambio de entropía es:

$$\Delta S(\alpha) = k \ln \frac{g_{eq}(\alpha)}{g_{eq}(\tilde{\alpha})} \quad (1.9)$$

Nótese que el estado de equilibrio termostático, $\tilde{\alpha}$, es el estado más probable, como se sigue de las ecuaciones (1.3) y (1.8).



PROCESOS ESTOCÁSTICOS EN MECÁNICA ESTADÍSTICA DE PROCESOS IRREVERSIBLES.

Se verá ahora la forma en que se introducen los procesos estocásticos dentro de la Mecánica Estadística de Procesos Fuera de Equilibrio.

La función fase $A(\Gamma, t)$ asociada con la observable macroscópica α , satisface la ecuación de movimiento:

$$\frac{d A(\Gamma, t)}{d t} = iL A(\Gamma, t) \quad (1.10)$$

en donde iL denota el operador de Liouville, la solución formal de esta ecuación es entonces:

$$A(\Gamma, t) = e^{iLt} A(\Gamma, 0) \quad (1.11)$$

En esta ecuación $(\Gamma, 0)$ denota el valor inicial del punto fase, es decir los valores iniciales de todas las coordenadas y momentos generalizados del sistema. La aleatoriedad aparece en este punto debido a que el conocimiento macroscópico del sistema es tan burdo, que no permite tener una información sobre las condiciones iniciales del sistema, de manera que lo más que se puede hacer es introducir alguna hipótesis probabilística sobre el estado inicial del sistema, siendo la más simple de todas ellas, la hipótesis de igualdad de probabilidades a priori, de donde se sigue que el punto fase inicial es una variable aleatoria, con una función de distribución dada por:

$$\begin{aligned} \text{Prob} (\Gamma \in (\Gamma, \Gamma+d\Gamma)) &= \frac{\delta(H(\Gamma)-E) d\Gamma}{\Omega(E, V, N)} \\ &= p_{\text{micro}}(\Gamma) d\Gamma \end{aligned} \quad (1.12)$$

De manera que la ecuación :

$$A(\Gamma, t) - \tilde{\alpha} = a(t) \quad (1.13)$$

define un proceso estocástico, debido al hecho de que el punto fase Γ es una variable aleatoria, caracterizada por su función de distribución, la cual en el caso que el sistema sea uno añejado, es la función de distribución microcanónica:

$$p_{\text{micro}}(\Gamma) = \frac{\delta(H(\Gamma, V, N)-E)}{\Omega(E, V, N)} \quad (1.14)$$

El proceso estocástico anterior mide las desviaciones del sistema alrededor del estado de equilibrio, dado que $\tilde{\alpha}$ se esta identificando con el estado de equilibrio termostático, este proceso se caracteriza por la siguiente jerarquía de funciones de distribución:

$$g_k(a_k, t_k; \dots; a_1, t_1) = \int d\Gamma \rho_{\text{micro}}(\Gamma) \prod_{r=1}^k \delta(A(\Gamma, t_r) - \tilde{\alpha} - a_r) \quad (1.15)$$

Como la función de distribución microcanónica es una solución estacionaria de la ecuación de Liouville, no depende del tiempo, esto implica que el proceso estocástico anterior que describe las fluctuaciones del sistema alrededor del estado de equilibrio, es un proceso estacionario⁽²⁾, de manera que la función de distribución para un solo evento es independiente del tiempo, en tanto que la de dos eventos solo depende de las diferencias entre los tiempos, así:

$$g_1(a_1, t_1) = g_1(a_1) \quad (1.16a)$$

$$g_2(a_2, t_2; a_1, t_1) = g_2(a_2, t_2 - t_1; a_1, 0) \quad (1.16b)$$

En general para describir el proceso estocástico es necesaria toda la jerarquía de funciones de distribución. Sin embargo si se supone que este proceso es Markoffiano⁽²⁾, estará completamente descrito por las dos primeras funciones de distribución, o bien, por la primera función de distribución y la densidad de probabilidad condicional :

$$P_{\text{eq}}(a, t|b) = \frac{g_2(a, t; b, 0)}{g_1(b)} \quad (1.17)$$

Cuando el proceso estocástico es Markoffiano, el comportamiento de la densidad de probabilidad condicional para tiempos grandes está dado por⁽³⁾:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_{\text{eq}}(a, t|b) = g_{\text{eq}}(a) \quad (1.18)$$

Una excelente discusión sobre la justificación física del uso de los procesos Markoffianos en la descripción de procesos irreversibles se encuentra en el artículo de M. Lax ⁽³⁾.

HIPOTESIS DE REGRESION DE ONSAGER

La conexión entre la Mecánica Estadística de Procesos Irreversibles y la teoría de fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio, fué hecha por Onsager cuando introdujo la llamada hipótesis de regresión de fluctuaciones, que a continuación se cita textualmente(4,5):

" The decay of a system from a given nonequilibrium state produced by a spontaneous fluctuation obeys, ON THE AVERAGE, the empirical law for the decay from the same state back to equilibrium, when it has been produced by a constrain which is then suddenly removed."

La hipótesis de regresión de Onsager, asegura que en un sistema añejado, el cual sufre una fluctuación que lo lleva a un estado de no equilibrio, regresará al estado de equilibrio siguiendo en PROMEDIO, las mismas leyes macroscópicas que el sistema obedece cuando el sistema relaja al estado de equilibrio, despues de que este ha sido preparado inicialmente en un estado de no-equilibrio por medio de una constricción, la cual es removida súbitamente.

Es importante hacer notar que la hipótesis de regresión, asegura que el comportamiento de un sistema macroscópico en su evolución hacia el estado de equilibrio termostático, es el mismo independientemente de como se haya preparado inicialmente el sistema en el estado inicial de no equilibrio. En otras palabras el sistema NO GUARDA MEMORIA de como llego a su estado inicial de no equilibrio, puesto que si llega a este por medio de una fluctuación natural, o bien por medio de un agente externo, su evolución al estado de equilibrio esta en promedio gobernado por las mismas ecuaciones macroscópicas.

La pregunta que surge en este punto, es: ¿Bajo que condiciones microscópicas es válida la hipótesis de regresión de fluctuaciones de Onsager?.

La respuesta a esta pregunta, fué hecha por P. Mazur(6) en un lema poco conocido, pero de gran importancia teórica. El lema de Mazur afirma que cuando la función de distribución inicial, es de la siguiente forma:

$$\rho(\Gamma, 0) = \rho_{eq}(\Gamma) \phi(A(\Gamma, 0)) \quad (1.19)$$

entonces se cumple que:

$$P_{n-e}(a, t|b, 0) = P_{eq}(a, t|b) \quad (1.20)$$

en donde $P_{n-e}(a, t|b, 0)$, denota la probabilidad condicional

evaluada con una función de distribución fase $\rho(\Gamma, t)$, que es solución de la ecuación de Liouville con condición inicial dada por (1.19), en tanto que $P_{eq}(a, t|b)$ es la probabilidad

condicional evaluada con $\rho_{eq}(\Gamma)$, la cual es una solución estacionaria de la ecuación de Liouville.

La demostración de que el Lema de Mazur, permite justificar la hipótesis de regresión, fué hecha por J. L. del Rio-Correa⁽⁷⁾, encontrándose este trabajo en el anexo de artículos publicados que acompaña a esta tesis. En el Capítulo III, presentaremos la demostración del Lema de Mazur, así como su utilización para justificar a partir de primeros principios la hipótesis de regresión de Onsager.

Vamos ahora a cuantificar la hipótesis de regresión, para ello se introducen las Variables de Regresión de Onsager (V.R.O.), las cuales describen en promedio la regresión del sistema al estado de equilibrio cuando el sistema parte de un estado inicial de no-equilibrio, al cual ha llegado espontáneamente POR MEDIO DE UNA FLUCTUACION NATURAL. Estas variables se definen en la siguiente forma (5):

$$a(t;b) = \int da a P_{eq}(a, t|b) \quad (1.21)$$

en donde b denota el estado inicial de no-equilibrio.

Cuando se supone válida la hipótesis Markoffiana, el comportamiento de las V.R.O. para tiempos grandes es:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} a(t;b) = \int da a g_{eq}(a) = \langle a \rangle \quad (1.22)$$

como se puede ver tomando el límite de la ecuación (1.21) y utilizar el comportamiento límite de la probabilidad condicional dado por la ecuación (1.18).

Por lo anterior, si se identifica el valor promedio de la variable aleatoria, con el valor más probable, entonces para tiempos grandes las V.R.O. tienden a los valores de equilibrio termostático, (los valores más probables según el punto de vista de Boltzmann).

Cuando el sistema evoluciona del estado inicial de no-equilibrio, (a $t=0$, se encuentra en b), al estado de equilibrio (al cual llega para tiempos grandes), Onsager IMPLICITAMENTE supone que el estado termodinámico del sistema al tiempo t , es (E,V,N,a(t;b)), de manera que la entropía del sistema al tiempo t , es según el postulado de Boltzmann dada por:

$$\overline{S(t)}^b = k \ln g_{eq}(a(t;b)) + cte \quad (1.23)$$

De manera que el cambio de entropía en una fluctuación está dada por:

$$\overline{\Delta S(t)}^b = k \ln \frac{g_{eq}(a(t;b))}{g_{eq}(\tilde{a})} \quad (1.24)$$

En tanto que el cambio de entropía en un intervalo de tiempo $(t, t + \delta t)$, es:

$$\frac{S(t + \delta t) - S(t)}{\delta t} = k \ln \frac{g_{eq}(a(t + \delta t; b))}{g_{eq}(a(t; b))} \quad (1.25)$$

Y por lo tanto la derivada de la entropía con respecto al tiempo es:

$$\frac{dS(t)}{dt} = k \frac{d \ln g_{eq}(a)}{da} \bigg|_{a(t; b)} \cdot \frac{da(t; b)}{dt} \quad (1.26)$$

Definiendo la fuerza de Onsager por la relación:

$$\phi(a) = k \frac{d \ln g_{eq}(a)}{da} \quad (1.27)$$

La producción de entropía es entonces:

$$\frac{dS(t)}{dt} = \phi(a(t; b)) \cdot \frac{da(t; b)}{dt} \quad (1.28)$$

Por otro lado, cuando se prepara inicialmente al sistema en un estado fuera de equilibrio por medios externos, se sabe de la termodinámica de procesos irreversibles, que la producción de entropía está dada por⁽⁸⁾:

$$\sigma = J \cdot X \quad (1.29)$$

Aquí, σ denota la producción de entropía, J y X son los flujos y las fuerzas termodinámicas respectivamente, también se sabe que para cerrar el conjunto de ecuaciones que describen la evolución temporal del sistema desde un punto de vista macroscópico, es necesario introducir las llamadas relaciones constitutivas, que son relaciones fenomenológicas entre los flujos y las fuerzas. Es precisamente en estas relaciones donde aparecen los coeficientes de transporte, tales como conductividad, viscosidad, difusión, etc. Así las relaciones constitutivas son en general de la forma:

$$J = J(X) \quad (1.30)$$

El caso más simple es cuando las relaciones constitutivas son lineales, o sea :

$$J = L.X \quad (1.31)$$

donde L es la matriz de coeficientes de transporte.

La hipótesis de Regresión de Onsager, permite encontrar la ecuación de movimiento de las variables de regresión, a partir de un conocimiento de las relaciones constitutivas macroscópicas, ya que según esta hipótesis, las expresiones para la producción de entropía en una fluctuación (ecuación (1.28)), y la encontrada utilizando la Termodinámica Irreversible (ecuación (1.29)), deben de ser idénticas. De manera que el flujo termodinámico J, se identifica con la derivada temporal de las V.R.O., en tanto que la fuerza termodinámica X se identifica con el vector ϕ . Consecuentemente la Hipótesis de Regresión implica que se pueden hacer las siguientes identificaciones :

$$J \text{ con } \frac{da(t;b)}{dt} \quad \text{y} \quad X \text{ con } \phi(a(t;b)) \quad (1.32)$$

Por lo tanto la evolución temporal de las V.R.O., cuando las relaciones constitutivas son lineales está dada por :

$$\frac{d a(t;b)}{d t} = L.\phi(a(t;b)) \quad (1.33)$$

Nótese que en general la ecuación (1.33) es no lineal en las variables de regresión, aun cuando se ha obtenido de las leyes constitutivas lineales. Para obtener ecuaciones lineales para las V.R.O., es necesario introducir una hipótesis adicional que no esta contenida dentro de la hipótesis de Onsager. Esta información adicional consiste en suponer que la función de distribución de equilibrio de las fluctuaciones alrededor de equilibrio es GAUSSIANA, o sea que,

$$g_{eq}(a) = A \exp\{-\frac{1}{2}C^{-1}(0):aa\} \quad (1.34)$$

en donde A es una constante de normalización, y C(0) denota la matriz de correlación al tiempo cero. en este caso el vector ϕ está dado por:

$$\phi(a) = - C^{-1}(0):a \quad (1.35)$$

Utilizando este resultado, junto con la ecuación (1.32), se obtiene que las V.R.O. satisfacen una ecuación de evolución lineal :

$$\frac{d a(t;b)}{d t} = - M.a(t;b) \quad (1.36)$$

Donde la matriz M esta definida por:

$$M = L.C^{-1}(0) \quad (1.37)$$

Como veremos en el siguiente capítulo, utilizando la ecuación (1.36), se encuentra la forma que tiene la matriz de correlación dependiente del tiempo, compatible con la hipótesis de regresión y las relaciones fenomenológicas lineales. Por otro lado, las ecuaciones microscópicas de movimiento, implican que la matriz de correlación posee ciertas simetrías, así para que el resultado que se obtiene para la matriz de correlación usando la hipótesis de regresión sea compatible con las ecuaciones microscópicas de movimiento, la matriz de coeficientes de transporte L debe de poseer ciertas simetrías, que son las relaciones de simetría de Onsager.

GENERALIZACIÓN DE LA HIPOTESIS DE REGRESION AL CASO NO LINEAL

En Mecánica Estadística de Procesos Irreversibles uno de los problemas de interés actual consiste en generalizar las ideas de Onsager al caso no-lineal, o sea cuando las relaciones constitutivas entre flujos y fuerzas no son lineales. En esta sección se analizará detalladamente una de estas generalizaciones, la propuesta recientemente por J. Hurley y C. Garrod(9).

Para generalizar al caso no-lineal las ideas de Onsager, J. Hurley y C. Garrod, hacen una hipótesis sobre el comportamiento de las V.R.O., cuyo significado físico no es claro. En esta sección, además de discutir la generalización anterior, también se presentará un argumento simple para mostrar la plausibilidad del ansatz de Hurley y Garrod.

Para encontrar una justificación para el ansatz, supondremos que los flujos y las fuerzas termodinámicas estan relacionadas en una forma cuasi-lineal, de manera que las relaciones constitutivas tienen una estructura similar al caso lineal, entrando la no linealidad al suponer que la matriz de coeficientes de transporte, depende de las fuerzas termodinámicas, de manera que las relaciones constitutivas se pueden expresar en la forma:

$$J(t) = L(X(t)).X(t) \quad (1.38)$$

Aquí, L denota la Matriz Generalizada de Transporte (M.G.T.), que ya no es una matriz constante como en el caso lineal, sino que como ya hemos dicho, depende de las fuerzas termodinámicas. La ecuación de movimiento para las V.R.O. puede obtenerse utilizando la hipótesis de regresión de Onsager, de manera que haciendo las identificaciones dadas en la ecuación (1.32), se tiene:

$$\frac{d a(t;b)}{d t} = L(\phi(a(t;b))) \phi(a(t;b)) \quad (1.39)$$

Si, hacemos la consideración habitual de que la función de

distribución de equilibrio es gaussiana, las fuerzas de Onsager están relacionadas linealmente con las V.R.O., como podemos ver de las ecuaciones (1.32) y (1.35), así:

$$\phi(a(t; b)) = - C^{-1}(0) \cdot a(t; b) \quad (1.40)$$

De manera que la ecuación de movimiento para las fuerzas de Onsager es:

$$\frac{d \phi(a(t; b))}{d t} = - C^{-1}(0) \cdot L(\phi(a(t; b))) \cdot \phi(a(t; b)) \quad (1.41)$$

Para resolver esta ecuación diferencial no lineal, utilizamos un método similar al de R.L. Stratonovich⁽¹⁰⁾. En el Apéndice 1, se demuestra que usando este método la solución de (1.41), se puede expresar de la siguiente manera:

$$\phi(a(t; b)) = Q(t, \phi(b)) \cdot \phi(b) \quad (1.42)$$

Donde la matriz Q esta definida como :

$$Q(t, \phi(b)) = U + \left[tU + \frac{t^2}{2!} \frac{\partial F}{\partial \phi(b)} + \frac{t^3}{3!} \left[\frac{\partial F}{\partial \phi} \cdot \frac{\partial F}{\partial \phi} + F^T \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial \phi \partial \phi} \right] + \dots \right] \cdot A(\phi(b)) \quad (1.43)$$

Siendo U el tensor unitario, en tanto que el vector F y el tensor A estan definidos por las siguientes expresiones:

$$F = A(\phi(b)) \cdot \phi(b) \quad (1.44a)$$

$$A(\phi(b)) = -k C^{-1}(0) \cdot L(\phi(b)) \quad (1.44b)$$

La relación entre $\phi(b)$ y b se obtiene al evaluar la ec. (1.40) a $t=0$, así:

$$\phi(b) = - C^{-1}(0) \cdot b \quad (1.45)$$

De manera que la matriz Q depende de b, a través de ϕ , por lo que emplearemos la notación:

$$Q(t, \phi(b)) = Q(t, b) \quad (1.46)$$

Sustituyendo la ecuación (1.42), en la ecuación de movimiento para las V.R.O., se obtiene :

$$\frac{d a(t; b)}{d t} = M(b, t) \cdot \phi(b) \quad (1.47)$$

Donde la matriz $M(b,t)$ esta definida como :

$$M(b,t) = L(Q(b,t) \cdot \phi(b)) \cdot Q(b,t) \quad (1.48)$$

Integrando (1.47), obtenemos que las V.R.O. son dadas por:

$$a(t;b) = b + \int_0^t dt' M(b,t') \cdot \phi(b) \quad (1.49)$$

Y definiendo la Matriz Generalizada de Onsager (M.G.O.), por la relación:

$$P(t,b) = \frac{1}{t} \int_0^t dt' M(b,t') \quad (1.50)$$

Las Variables de Regresión de Onsager, se pueden expresar en la forma :

$$a(t,b) = b + t P(t,b) \cdot \phi(b) \quad (1.51)$$

El resultado anterior se ha obtenido bajo las suposiciones de que las relaciones constitutivas son cuasi-lineales, y ademas que la función de distribución de las fluctuaciones alrededor de equilibrio es gaussiana. El ansatz de Hurley y Garrod consiste en suponer que la expresión para las Variables de Regresión de Onsager, dada por la relación (1.47), ES VALIDA PARA CUALQUIER RELACION CONSTITUTIVA NO-LINEAL Y PARA CUALQUIER FUNCION DE DISTRIBUCION DE EQUILIBRIO.

Finalmente y con el propósito de que sea clara la comparación entre el argumento dado anteriormente y el sugerido por Hurley y Garrod, se presentará el argumento de estos autores para llegar a la ecuación (1.51).

Consideresé primeramente el caso en que las relaciones constitutivas son lineales. Entonces la evolucion temporal de las V.R.O. es dada por (1.33). Consideremos ahora un pequeño intervalo de tiempo $(0,t)$, donde t es un tiempo grande comparado con los tiempos microscópicos tales como el tiempo de colisión τ , pero es un tiempo pequeño comparado con tiempos de caracter macroscópico T , de manera que :

$$\tau \ll t \ll T \quad (1.52)$$

Para este intervalo de tiempo la ecuación (1.33), solo tiene sentido si se le interpreta como una ecuación en diferencias, así esta ecuación toma la forma:

$$\frac{a(t;b) - b}{t} = L \cdot \phi(b) \quad (1.53)$$

De donde es inmediato que:

$$a(t;b) = b + t L \cdot \phi(b) \quad (1.54)$$

Nótese que esta expresión para las V.R.O. es válida para RELACIONES CONSTITUTIVAS LINEALES Y PARA UNA ESCALA DE TIEMPOS MESOSCOPICOS, definidos por la desigualdad (1.52).

El paso siguiente es considerar que (1.50) se puede generalizar para RELACIONES CONSTITUTIVAS NO-LINEALES Y PARA TODO TIEMPO, simplemente considerando que la matriz de coeficientes de transporte es en este último caso, una función del tiempo y de las condiciones iniciales dadas por b , de manera que en el caso general la matriz L debe de ser substituida por la matriz generalizada de Onsager $P(t,b)$.

Es precisamente con el argumento anterior que Hurley y Garrod propusieron que la expresión más general para las V.R.O. está dada por la ecuación (1.51).

Aunque el argumento utilizado por estos autores es muy simple en apariencia, no resulta claro como la no linealidad en las relaciones fenomenológicas es tomado en cuenta al hacer depender del estado inicial a la matriz de coeficientes de transporte, y por consiguiente dadas unas relaciones constitutivas no lineales, no podemos decir en que forma se construye la matriz generalizada de coeficientes de transporte.

Por otra parte nuestro argumento para llegar a (1.51), toma en cuenta desde el principio que las relaciones constitutivas pertenecen a una clase particular de ecuaciones no lineales, que son de la forma dada por (1.38), y mostramos claramente como estas relaciones nos llevan a una ecuación diferencial no-lineal para las fuerzas de Onsager, siendo a partir de la solución de esta ecuación que se llega a la relación (1.51); es claro que la dificultad que se encontrará en el caso general para encontrar la matriz generalizada de Onsager, será el poder resolver la ecuación diferencial que satisfacen las fuerzas de Onsager.

En el siguiente Capítulo, se mostraran algunas de las propiedades que debe poseer la matriz P , para que sea compatible con las simetrías de las ecuaciones microscópicas de movimiento, las cuales constituyen la generalización del teorema de reciprocidad de Onsager.

APENDICE I

Con objeto de encontrar la solución de (1.41), empezaremos por considerar la ecuación:

$$\frac{d x(t)}{d t} = \epsilon F(x(t)) \quad (\text{A. 1})$$

que tiene como condición inicial:

$$x(t_0) = x_0 \quad (\text{A. 2})$$

Claramente, el vector definido como:

$$H(t) = x(t) - x_0 \quad (\text{A. 3})$$

satisface la ecuación diferencial:

$$\frac{d H(t)}{d t} = \epsilon F(x_0 + H(t)) \quad (\text{A. 4})$$

Desarrollando el lado derecho de esta ecuación alrededor de x_0 , se obtiene:

$$\frac{d H(t)}{d t} = \epsilon \left\{ F(x_0) + \frac{\partial F(x_0)}{\partial x} H(t) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial x} H(t)H(t) + \dots \right\} \quad (\text{A. 5})$$

Proponemos la solución en serie de potencias de ϵ :

$$H(t) = \epsilon H_1(t) + \epsilon^2 H_2(t) + \epsilon^3 H_3(t) + \dots \quad (\text{A. 6})$$

Sustituyendo (A.6) en (A.5), e igualando los términos de la misma potencia en ϵ , obtenemos:

$$\frac{d H_1(t)}{d t} = F(x_0) \quad (\text{A. 7a})$$

$$\frac{d H_2(t)}{d t} = \frac{\partial F(x_0)}{\partial x} H_1(t) \quad (\text{A. 7b})$$

$$\frac{d H_3(t)}{d t} = \frac{\partial F(x_0)}{\partial x} H_2(t) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F(x_0)}{\partial x \partial x} H_1(t)H_1(t) \quad (\text{A. 7c})$$

La solución de estas ecuaciones es dada por las siguientes expresiones:

$$H_1(t) = (t-t_0) F(x_0) \quad (A. 8a)$$

$$H_2(t) = \frac{1}{2} (t-t_0)^2 \frac{\partial F(x_0)}{\partial x} \cdot F(x_0) \quad (A. 8b)$$

$$H_3(t) = \frac{1}{3!} (t-t_0)^3 \left[\frac{\partial F(x_0)}{\partial x} \cdot \frac{\partial F(x_0)}{\partial x} \cdot F(x_0) + \frac{\partial^2 F(x_0)}{\partial x \partial x} : F(x_0) F(x_0) \right] \quad (A. 8c)$$

Por lo que siguiendo este procedimiento es posible encontrar la solución de la ecuación (A.4) a cualquier orden deseado en ϵ . Para aplicar este método a la solución de (1.41), consideraremos el caso particular en que la forma de $F(x)$ es:

$$F(x) = A(x) \cdot x \quad (A. 9)$$

en donde A es un tensor de segundo orden. La razón de esta selección es que llevando a cabo las siguientes identificaciones:

$$x(t) = \phi(a(t); b) \quad (A. 10a)$$

$$A(x(t)) = -k C^{-1}(0) \cdot L(x(t)) \quad (A. 10b)$$

la ecuación (A.1), se reduce a la ecuación para las fuerzas de Onsager dada por (1.41).

de manera que utilizando las ecuaciones (A.6), (A.8) y (A.9), una simple sustitución nos lleva a que la solución de la ecuación (A.1), con $F(x)$ dada por (A.9), está dada por:

$$x(t) = D(t-t_0, x_0) \cdot x_0 \quad (A. 11)$$

en donde D , tiene la siguiente estructura:

$$D(t-t_0, x_0) = U + \epsilon (t-t_0) A(x_0) + \frac{1}{2} \epsilon^2 (t-t_0)^2 \frac{\partial F(x_0)}{\partial x} \cdot A(x_0) + \frac{1}{3!} (t-t_0)^3 \left[\frac{\partial F(x_0)}{\partial x} \cdot \frac{\partial F(x_0)}{\partial x} \cdot A(x_0) + F^T(x_0) \cdot \frac{\partial^2 F(x_0)}{\partial x \partial x} \cdot A(x_0) \right] + \dots \quad (A. 12)$$

Tomando el Límite de (A.12) cuando $\epsilon \rightarrow 1$ y considerando $t_0=0$ se encuentra la matriz Q , dada por la ecuación (1.43), con lo que se obtiene la solución de la ecuación (1.41).

REFERENCIAS

- 1.- G. E. Uhlenbeck and G. W. Ford, Lectures in Statistical Mechanics, Lectures in Applied Mathematics, Vol. I, American Mathematical Society, 1963.
- 2.- M. C. Wang and G. E. Uhlenbeck, Revs. Modern Phys. 17, 323, (1945).
- 3.- M. Lax, Revs. Modern Phys. 32, No. 1, 25, (1960).
- 4.- L. Onsager, Phys. Rev. 37, 405, (1931); 38, 2265, (1931).
- 5.- La cita mencionada aparece en L. Onsager and S. Machlup, Phys. Rev. 91, No. 6, 1505, (1953).
- 6.- P. Mazur, in Fundamental Problems in Statistical Mechanics, E. G. D. Cohen, Ed., page 203. North Holland Publishing Company, 1962.
- 7.- J.L. del Rio-Correa, Journal Statistical Physics, Vol. 34, Nos. 1/2, 1984.
- 8.- S. R. de Groot and P. Mazur, Non-equilibrium Thermodynamics, North Holland Publishing Company, 1969.
- 9.- J. Hurley y C. Garrod, Phys. Rev. Lett. 48, 1575, (1982).
- 10.- R. L. Stratonovich, Topics in the theory of random noise. Vol. I, Cap. 4, Sec. 8, Gordon and Breach, 1963.

C A P I T U L O I I

INTRODUCCION

El teorema de reciprocidad de Onsager, asegura que la manifestación MACROSCOPICA de que un sistema de muchos cuerpos obedezca la ecuación de Liouville en el caso clásico, o la ecuación de Von Neumann en el caso cuántico, es que la matriz de coeficientes de transporte posee ciertas simetrías, (p.e. en el caso más simple que la matriz L sea simétrica). Esta simetría de L NO puede explicarse a partir de ninguna teoría MACROSCOPICA, como lo es la Termodinámica Irreversible, por lo que dentro de un contexto macroscópico las relaciones de reciprocidad de Onsager se introducen como un postulado.

Onsager^(1,2) demostro en un par de artículos que le valieron posteriormente el Premio Nobel, que la invariancia ante una inversión temporal de las ecuaciones microscópicas de movimiento (clásicas o cuánticas) implican que L no es arbitraria, sino que es una matriz simétrica. Posteriormente Casimir⁽³⁾ generalizo los resultados de Onsager para el caso en que las funciones fase asociadas con las observables macroscópicas tenían una simetría distinta ante inversión temporal. Es por esta razón que las propiedades de simetría de la matriz de coeficientes de transporte son conocidas en la literatura como las relaciones de reciprocidad de Onsager-Casimir.

En la primera parte del capítulo nuestro objetivo primordial será deducir las relaciones de Onsager-Casimir y presentar su generalización para casos no lineales. Para ello llevamos a cabo primero un análisis microscópico de la matriz de correlación, después se hace un análisis semifenomenológico de esta misma cantidad y finalmente, por medio de un proceso de hibridación, se obtienen las relaciones de reciprocidad de Onsager-Casimir.

A continuación se presenta un breve resumen de los pasos que se darán en cada uno de los análisis antes mencionados.

1) Análisis Microscópico.

Se analizan las simetrías de las ecuaciones de movimiento microscópicas, suponiendo que el sistema bajo estudio es clásico. A partir de ellas se obtienen las relaciones de simetría que posee la matriz de correlación, se encuentra la relación entre las variables de regresión de Onsager y la matriz de correlación. Los resultados obtenidos en este análisis son generales, puesto que para encontrarlos solamente se invocan propiedades de simetría válidas tanto en el caso clásico como cuántico.

11) Análisis Semifenomenológico.

Se obtiene la matriz de correlación por medio de una argumentación semifenomenológica que involucra:

- a) La Hipotesis de Regresión de Fluctuaciones.
- b) Las relaciones lineales entre flujos y fuerzas termodinámicas.
- c) La función de distribución de las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio, la cuál se supone que es una gaussiana.

111) Hibridización.

Las relaciones de reciprocidad de Onsager se encuentran al llevar a cabo un proceso de hibridización, ya que se exige que la matriz de correlación que se obtiene del enfoque fenomenológico, posea las simetrías debidas a la invariancia de las ecuaciones de movimiento microscópicas ante una inversión temporal.

Después analizaremos la manera en que las ideas de Onsager se generalizan, cuando las relaciones constitutivas entre los flujos y las fuerzas termodinámicas son no-lineales.

En la segunda parte del capítulo se hace un análisis cuidadoso de los procesos markoffianos, siguiendo el punto de vista de Stratonovich⁽⁴⁾ para clasificarlos, discutiendo el caso particular de los procesos Markoffianos Lineales (o Gaussianos), en donde adoptamos un punto de vista muy cercano al de Melvin Lax⁽⁵⁾ para conectar con la teoría convencional de Onsager.

Finalmente se demuestra que en el caso en que el proceso estocástico que caracteriza las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio, sea LINEAL⁽⁶⁾, la matriz generalizada de Onsager introducida por Hurley y Garrod⁽⁷⁾, está completamente determinada por la matriz de correlación, independientemente que el proceso sea o no Markoffiano.

El contenido de este capítulo es una versión extendida del artículo dado en la referencia (8), titulado:

" Further generalization of the Onsager reciprocity theorem "

L.S. Garcia-Colin and J.L. del Río-Correa

Physical Review A, Vol. 30, Number 6, page 3314, December 1984
que se anexa en el apéndice de artículos que avalan la presente tesis.

ANALISIS MICROSCOPICO.

Las propiedades de simetría de la matriz de correlación, son una consecuencia de la simetría de las ecuaciones de movimiento microscópicas para las funciones fase y la función de distribución. Para encontrar las simetrías microscópicas se introducen los operadores de evolución e inversión temporal, suponiendo por simplicidad que el Hamiltoniano del sistema es invariante ante una inversión temporal.

LOS OPERADORES DE EVOLUCION E INVERSION TEMPORAL

La evolución temporal de un sistema clásico, esta gobernada por las ecuaciones de Hamilton:

$$\frac{d \Gamma(t)}{d t} = iL \Gamma \quad (2.1)$$

Aquí, Γ denota el conjunto de coordenadas y momentos generalizados del sistema, o sea $\Gamma=(q,p)$, en tanto que iL es el operador de Liouville definido por:

$$iL(\Gamma) = (H(\Gamma),) \quad (2.2)$$

siendo (A,B) el parentesis de Poisson de las funciones $A(\Gamma)$ y $B(\Gamma)$. La solución formal de las ecuaciones de Hamilton esta dada por:

$$\Gamma_t = \Gamma(\Gamma_0, t) = e^{iL t} \Gamma_0 \quad (2.3)$$

siendo Γ_0 el valor de las coordenadas y momentos al tiempo $t=0$. Definiendo el operador de evolución temporal como:

$$T_t = \exp [iL(\Gamma_0)t] \quad (2.4)$$

La ecuación (2.3) toma la siguiente forma:

$$\Gamma_t = \Gamma(\Gamma_0, t) = T_t \Gamma_0 \quad (2.5)$$

A partir de la definición del operador de evolución temporal, es inmediato obtener las siguientes propiedades, a saber,

$$T_{t_1+t_2} = T_{t_1}T_{t_2} = T_{t_2}T_{t_1} \quad (2.6a)$$

$$(T_t)^{-1} = T_{-t} \quad (2.6b)$$

Denotemos por $A(t)$ una función fase que depende del tiempo solo a través de las coordenadas y momentos generalizados. Así,

$$A(t) = A(\Gamma_t) = A(\Gamma(\Gamma_0, t)) \quad (2.7)$$

La ecuación de movimiento para $A(t)$ es entonces:

$$\frac{d A(t)}{d t} = iL A(t), \quad (2.8)$$

cuya solución está dada por:

$$A(T_t \Gamma_0) = T_t A(\Gamma_0) \quad (2.9)$$

Las ecuaciones de Hamilton son invariantes ante la transformación: q por q ; p por $-p$; t por $-t$, de manera que si:

$$\begin{aligned} q &= q(q_0, p_0, t) \\ p &= p(q_0, p_0, t) \end{aligned} \quad (2.10)$$

es solución de las ecuaciones de Hamilton, también es solución de ellas:

$$\begin{aligned} q' &= q(q_0, -p_0, -t) = q \\ p' &= p(q_0, -p_0, -t) = -p \end{aligned} \quad (2.11)$$

Definimos ahora el operador R en la forma siguiente:

$$R A(q, p) = A(q, -p) \quad (2.12)$$

Usando esta definición se sigue que la invariancia de las ecuaciones de Hamilton, ante inversión temporal implica que si Γ es solución, entonces también lo es $R\Gamma$, de manera que:

$$\frac{d (R\Gamma)}{d t} = iL(R\Gamma) R\Gamma \quad (2.13)$$

La solución de la ec.(2.13) es obviamente:

$$R\Gamma_t = \exp[iL(R\Gamma_0)t] R\Gamma_0 \quad (2.14)$$

Si el Hamiltoniano es invariante ante inversión temporal, entonces:

$$RH(\Gamma) = H(R\Gamma) = H(\Gamma), \quad (2.15)$$

de manera que:

$$\begin{aligned} iL(R\Gamma) &= \left\{ H(R\Gamma), \right\} \\ &= \frac{\partial H(R\Gamma)}{\partial (-p)} \frac{\partial}{\partial q} - \frac{\partial H(R\Gamma)}{\partial q} \frac{\partial}{\partial (-p)} \\ &= - \frac{\partial H(\Gamma)}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} + \frac{\partial H(\Gamma)}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \\ &= -iL(\Gamma) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Utilizando este resultado en la ecuación (2.14), obtenemos:

$$R \Gamma_t = \exp[-iL(\Gamma_0)t] R \Gamma_0 \quad (2.17)$$

Combinando el resultado anterior con las ecuaciones (2.4) y (2.5), se llega a:

$$R T_t \Gamma_0 = T_{-t} R \Gamma_0 \quad (2.18)$$

De manera que:

$$R T_t = T_{-t} R \quad (2.19)$$

Otra propiedad de los operadores R y T_t se encuentra utilizando la ecuación de Liouville:

$$\frac{d \rho(\Gamma_t)}{d t} = -iL(\Gamma) \rho(\Gamma_t) \quad (2.20)$$

cuya solución es:

$$\begin{aligned} \rho(\Gamma_t) &= \rho(T_t \Gamma_0) \\ &= T_{-t} \rho(\Gamma_0) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Aplicando el operador R a la solución de la ecuación de Liouville, tenemos:

$$\begin{aligned} R \rho(\Gamma_t) &= R \{ \exp[-iL(\Gamma_0)t] \rho(\Gamma_0) \} \\ &= \exp[-iL(R\Gamma_0)t] \rho(R\Gamma_0) \\ &= \exp[iL(\Gamma_0)t] R \rho(\Gamma_0) \\ &= T_t R \rho(\Gamma_0) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Combinando este resultado con (2.21), se tiene que:

$$R T_{-t} \rho(\Gamma_0) = T_t R \rho(\Gamma_0) \quad (2.23)$$

De este resultado vemos que los operadores de evolución temporal y de inversión satisfacen la relación:

$$R T_{-t} = T_t R \quad (2.24)$$

La ecuación (2.24) también puede obtenerse, al premultiplicar y postmultiplicar por R la ecuación (2.19), y utilizar la propiedad que $R^2 = i$.

PROPIEDADES DE INVARIANCIA DE LA SOLUCION ESTACIONARIA
DE LA ECUACION DE LIOUVILLE.

De la ecuacion de Liouville es inmediato que si la función de distribución depende de las variables fase, solo a través del Hamiltoniano, entonces el parentesis de Poisson de $\rho(\Gamma)$ con el Hamiltoniano se anula, por lo que $\rho = \rho(H(\Gamma))$ es una solución estacionaria de la ecuación de Liouville. Usualmente esta se identifica con la función de distribución de equilibrio, ρ_{eq} .

Como el operador de Liouville aplicado a la distribución de equilibrio es cero, o sea $iL\rho_{eq} = 0$, la función de distribución de equilibrio es un invariante temporal, o sea que:

$$T_t \rho_{eq}(\Gamma) = \rho_{eq}(\Gamma) \quad (2.25)$$

Cuando el Hamiltoniano es invariante ante una inversion temporal, entonces la función de distribución de equilibrio, también es invariante ante dicha inversion temporal, ya que:

$$\begin{aligned} R \rho_{eq}(\Gamma) &= R \rho(H(\Gamma)) \\ &= \rho(H(R\Gamma)) = \rho(H(\Gamma)) \quad (2.26) \\ &= \rho_{eq}(\Gamma) \end{aligned}$$

Es inmediato que debido a que ρ_{eq} es solución estacionaria, es también invariante ante un corrimiento en el origen del tiempo, de manera que:

$$\rho_{eq}(\Gamma_t) = \rho_{eq}(\Gamma_{t+\tau})$$

con τ arbitrario. En particular si escogemos $\tau = -t$ se tiene:

$$\rho_{eq}(\Gamma_0) = \rho_{eq}(\Gamma_t) \quad (2.27)$$

RELACIONES DE SIMETRIA PARA LA FUNCION DE CORRELACION

Mostraremos ahora que la invariancia de las ecuaciones microscópicas ante un corrimiento en el origen del tiempo e inversion temporal, se reflejan macroscopicamente a través de propiedades de simetria para la función de correlacion.

La función de correlacion entre dos funciones fase A_1 y A_2 se define por:

$$C_{12}(t) = \int d\Gamma_0 \rho_{eq}(\Gamma_0) A_1(\Gamma_0) A_2(\Gamma_t) \quad (2.28)$$

Como consecuencia de la invariancia de las ecuaciones de Hamilton ante un corrimiento en el origen del tiempo, la matriz de correlacion satisface :

$$C_{ij}(t) = C_{ji}(-t) \quad (2.29)$$

esta propiedad de simetria es demostrada a continuacion. Por el teorema de Liouville, se sabe que:

$$d\Gamma_0 = d\Gamma_t \quad (2.30)$$

en tanto que por (2.5) se tiene que,

$$\Gamma_0 = T_{-t} \Gamma_t \quad (2.31)$$

Utilizando (2.30) y (2.31) en la definicion de la matriz de correlacion, dada por la ecuacion (2.28), se obtiene:

$$C_{ij}(t) = \int d\Gamma_t \rho_{eq}(T_{-t}\Gamma_t) A_i(\Gamma_t) A_j(T_{-t}\Gamma_t) \quad (2.32)$$

Como $\rho_{eq}(\Gamma)$ es invariante ante un corrimiento en el origen del tiempo, se tiene de la ec. (2.21) y de esta invariancia:

$$\begin{aligned} \rho_{eq}(T_{-t}\Gamma_t) &= T_t \rho_{eq}(\Gamma_t) \\ &= \rho_{eq}(\Gamma_t) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Usando la ecuacion (2.33) se tiene que (2.32) toma la siguiente forma,

$$C_{ij}(t) = \int d\Gamma_t \rho_{eq}(\Gamma_t) A_i(\Gamma_t) A_j(T_{-t}\Gamma_t) \quad (2.34)$$

Haciendo $\Gamma' = \Gamma_t$, la función de correlacion toma la forma:

$$\begin{aligned} C_{ij}(t) &= \int d\Gamma' \rho_{eq}(\Gamma') A_i(\Gamma') A_j(T_{-t}\Gamma') \\ &= \int d\Gamma' \rho_{eq}(\Gamma') A_j(T_{-t}\Gamma') A_i(\Gamma') \end{aligned} \quad (2.35)$$

De aquí se sigue inmediatamente la ecuacion (2.29), la cual se puede expresar en la siguiente forma matricial:

$$C(t) = C^T(-t) \quad (2.36)$$

Investigaremos ahora la simetría que presenta la matriz de correlación, debida a la invariancia de las ecuaciones de Hamilton ante inversión temporal.

Ante inversión temporal el elemento de volumen en el espacio fase, cambia de acuerdo a la relación

$$d(R\Gamma_t) = |J| d\Gamma_t = d\Gamma_t = d\Gamma_0 \quad (2.37)$$

La segunda igualdad se sigue del hecho de que el Jacobiano de la transformación asociada a la inversión temporal es igual a la unidad, en tanto que la última igualdad es una consecuencia del teorema de Liouville.

Como el operador R satisface la propiedad de que $R^2=1$, entonces:

$$A_1(\Gamma_t) = A_1(R^2\Gamma_t) = A_1(R(R\Gamma_t)) = RA_1(R\Gamma_t) \quad (2.38)$$

Denotando por ϵ_1 la paridad de A_1 ante inversión, de manera que ϵ_1 es +1 cuando A_1 es par en los momentos generalizados, y ϵ_1 es -1 cuando A_1 es función impar de los momentos generalizados se tiene $RA_1(\Gamma) = \epsilon_1 A_1(\Gamma)$, de manera que (2.38) toma la forma:

$$A_1(\Gamma_t) = R A_1(R\Gamma_t) = \epsilon_1 A_1(R\Gamma_t) \quad (2.39)$$

Utilizando (2.19) es fácil ver que $(RT_t)^2=1$, ya que:

$$(RT_t)^2 = RT_t T_{-t}R = RR = 1 \quad (2.40)$$

Por lo que:

$$\Gamma_0 = (RT_t)^2 \Gamma_0 = RT_t RT_t \Gamma_0 = RT_t R\Gamma_t \quad (2.41)$$

De manera que las funciones fase se pueden expresar en la forma:

$$\begin{aligned} A_j(\Gamma_0) &= A_j(RT_t(R\Gamma_t)) \\ &= \epsilon_j A_j(T_t(R\Gamma_t)) \end{aligned} \quad (2.42)$$

Usando las ecuaciones (2.37), (2.26), (2.39) y (2.42), dentro de la definición de la función de correlación dada por la ecuación (2.28), obtenemos finalmente que,

$$C_{1j}(t) = \int d(R\Gamma_t) \rho_{eq}(R\Gamma_t) \epsilon_{11} A_1(R\Gamma_t) \epsilon_{jj} A_j(T_t(R\Gamma_t)) \quad (2.43)$$

Haciendo el cambio de variable $\Gamma' = R\Gamma_t$, la ecuación anterior toma la forma:

$$C_{ij}(t) = \int d\Gamma' \rho_{eq}(\Gamma') \epsilon_{1i} A_i(\Gamma') \epsilon_{jJ} A_j(T_t \Gamma') \quad (2.44)$$

$$C_{ij}(t) = \epsilon_{1i} \epsilon_{jJ} \int d\Gamma' \rho_{eq}(\Gamma') A_j(T_t \Gamma') A_i(\Gamma')$$

De manera que la invariancia de las ecuaciones de movimiento ante inversión temporal, implica que la función de correlación satisface:

$$C_{ij}(t) = \epsilon_{1i} \epsilon_{jJ} C_{j1}(t) \quad (2.45)$$

Definiendo la matriz ϵ como aquella cuyos elementos estan dados por:

$$(\epsilon)_{ij} = \epsilon_{1i} \delta_{ij} \quad (2.46)$$

la ecuación (2.45), toma la siguiente forma:

$$C(t) = \epsilon \cdot C^T(t) \cdot \epsilon \quad (2.47)$$

Así se ha mostrado que la invariancia ante un corrimiento temporal implica que la matriz de correlación posee la simetría:

$$C(t) = C^T(-t) \quad (2.36)$$

en tanto que la invariancia ante inversión temporal implica que:

$$C(t) = \epsilon \cdot C^T(t) \cdot \epsilon \quad (2.47)$$

LA FUNCION DE CORRELACION Y LAS VARIABLES DE REGRESION

En esta seccion se estudia la relacion entre la matriz de correlacion y las observables macroscopicas del sistema, en particular, con las variables de regresion de Onsager, ya que tal relacion es central para la deducción del teorema de reciprocidad de Onsager.

Expresaremos ahora la matriz de correlacion en terminos de las variables de Regresion de Onsager; para ello utilizaremos la siguiente identidad:

$$A_1(\Gamma_t) = \int da a_1 \delta(A(\Gamma_t) - a) \quad (2.48)$$

Usando esta ecuacion en la expresion (2.28), la funcion de correlacion puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} C_{1j}(t) &= \int d\Gamma_0 \rho_{eq}(\Gamma_0) A_1(\Gamma_t) A_j(\Gamma_0) \\ &= \int d\Gamma_0 \rho_{eq}(\Gamma_0) \int da a_1 \delta(A(\Gamma_t) - a) \int db b_j \delta(A(\Gamma_0) - b) \\ &= \int da \int db a_1 b_j \left[\int d\Gamma_0 \rho_{eq}(\Gamma_0) \delta(A(\Gamma_t) - a) \delta(A(\Gamma_0) - b) \right] \quad (2.49) \end{aligned}$$

Utilizando el hecho de que:

$$g_2^{eq}(a, t; b, 0) = \int d\Gamma_0 \rho_{eq}(\Gamma_0) \delta(A(\Gamma_t) - a) \delta(A(\Gamma_0) - b), \quad (2.50)$$

asi como la definicion de la densidad de probabilidad condicional dada por:

$$g_2^{eq}(a, t; b, 0) = P_{eq}(a, t|b) g_{eq}(b) \quad (2.51)$$

y usando estas expresiones en la ecuacion (2.49), se tiene que:

$$C_{1j}(t) = \int db \left[\int da a_1 P_{eq}(a, t|b) \right] b_j g_{eq}(b) \quad (2.52)$$

Recordando que las variables de regresion de Onsager estan definidas como:

$$a(t, b) = \int da a P_{eq}(a, t|b) \quad (2.53)$$

podemos ver de las ecuaciones (2.52) y (2.53), que la función de correlación toma la siguiente forma:

$$C_{ij}(t) = \int db a_i(t;b) b_j g_{eq}(b), \quad (2.54a)$$

o bien en notación matricial:

$$C(t) = \int db a(t;b) b g_{eq}(b) \quad (2.54b)$$

Esta última ecuación muestra la forma como están relacionadas la matriz de correlación con las variables de regresión de Onsager.

ANÁLISIS SEMIFENOMENOLÓGICO.

Nuestro siguiente paso será obtener la matriz de correlación en una manera semifenomenológica compatible con:

i) La hipótesis de regresión de fluctuaciones, la cual afirma que en un sistema añejado, las fluctuaciones se comportan en promedio siguiendo las leyes fenomenológicas.

ii) Las relaciones constitutivas lineales entre flujos y fuerzas termodinámicas.

iii) La función de distribución de las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio es una GAUSSIANA. De hecho Onsager supone que el proceso estocástico asociado a las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio es un proceso Markoffiano y Gaussiano⁽⁹⁾.

Al utilizar las hipótesis i) y ii) como ya se ha explicado en el capítulo 1, Onsager demostró que las variables de regresión en una escala mesoscópica de tiempo son dadas por:

$$a(t;b) = b + t L \cdot \phi(b) \quad (2.55a)$$

e introduciendo iii) la cual implica que $\phi(b)$ esta dada por (1.35), se tiene que las variables de regresión de Onsager son:

$$a(t;b) = b - t M \cdot b \quad (2.55b)$$

con la matriz $M = L \cdot C^{-1}(0)$, como puede verse en la ecuación (1.37).

Multiplicando esta expresión por b y tomando el promedio con la función de distribución de equilibrio, obtenemos que la función de correlación esta dada por:

$$C(t) = \langle a(t;b)b \rangle = \langle bb \rangle - tM \cdot \langle bb \rangle \quad (2.56a)$$

$$= (U - tM) \cdot C(0) \quad (2.56b)$$

en donde U es la matriz unitaria y los paréntesis $\langle \rangle$ indican el promedio tomado con la función de distribución de equilibrio, o sea,

$$\langle \dots \rangle = \int_{eq} db \dots g(b) \quad (2.57)$$

La expresión para la matriz de correlación dada por la ecuación (2.56), se ha obtenido haciendo uso de las hipótesis de Onsager, por lo que es una expresión semifenomenológica. Este resultado debe de ser compatible por lo tanto con las ecuaciones microscópicas de movimiento, de manera que la matriz de correlación debe de satisfacer las relaciones de simetría implicadas por las invariancias de las ecuaciones de movimiento microscópicas. Por ello, la ecuación (2.56) debe tener las simetrías dadas por las ecuaciones (2.36) y (2.47).

HIBRIDIZACION

Mostraremos ahora que al pedir que la expresión semifenomenológica para la matriz de correlación, satisfaga la simetría implicada por el hecho de que las ecuaciones de Hamilton son invariantes ante inversión temporal, se obtiene la simetría de la matriz de coeficientes de transporte, conocida en la literatura como las RELACIONES DE RECIPROCIDAD DE ONSAGER-CASIMIR.

Sustituyendo la ecuación (2.56) en la ecuación (2.47), obtenemos:

$$(U - tM) \cdot C(0) = \epsilon \cdot C^T(0) \cdot (U - tM^T) \cdot \epsilon \quad (2.58)$$

Además evaluando (2.47) para $t=0$ se tiene que:

$$C(0) = \epsilon \cdot C^T(0) \cdot \epsilon \quad (2.59)$$

De aquí las ecs. (2.58) y (2.59) implican que:

$$M \cdot C(0) = \epsilon \cdot C^T(0) \cdot M^T \cdot \epsilon \quad (2.60)$$

Recordando que la matriz M está definida como:

$$M = L \cdot C^{-1}(0) \quad (2.61)$$

y utilizando (2.61) en (2.60), obtenemos que la matriz de coeficientes de transporte posee la siguiente simetría:

$$L = \epsilon \cdot L^T \cdot \epsilon \quad (2.62)$$

La ecuación (2.62) representa las llamadas RELACIONES DE RECIPROCIDAD DE ONSAGER-CASIMIR.

De manera que el teorema de Onsager asegura que la invariancia de las ecuaciones microscópicas de movimiento ante inversión temporal, se refleja MACROSCÓPICAMENTE en la simetría de la matriz de coeficientes de transporte dada por la ecuación (2.62).

Nótese que, para que el teorema de Onsager sea válido en la forma antes enunciada se deben de satisfacer las hipótesis i), ii) y iii) enunciadas anteriormente.

GENERALIZACION DEL TEOREMA DE RECIPROCIDAD DE ONSAGER.

La generalización del teorema de Onsager a casos no lineales, consiste en relajar la hipótesis ii), que nos restringe a relaciones constitutivas lineales. Ahora supondremos que las relaciones entre los flujos y las fuerzas son de la forma:

$$J = L(X) \cdot X, \quad (2.63)$$

en donde la matriz de coeficientes de transporte es ahora una función de las fuerzas termodinámicas. Con las relaciones constitutivas anteriores, la hipótesis de regresión de Onsager, implica que las variables de regresión, como ya vimos con anterioridad, son de la forma:

$$a(t; b) = b + tP(b, t) \cdot \phi(b) \quad (2.64)$$

en donde $P(t, b)$ es la matriz generalizada de Onsager, $\phi(b)$ es la fuerza de Onsager.

Es importante recordar que la expresión anterior para las variables de regresión, se obtuvo para el caso en que las relaciones constitutivas son cuasi-lineales y cuando el proceso estocástico que describe las fluctuaciones alrededor de equilibrio, es un proceso Markoffiano y Gaussiano.

El ansatz de Hurley y Garrod (H-G) consiste en suponer que la ecuación (2.64) es válida para cualquier relación constitutiva y cuando las fluctuaciones no necesariamente son descritas por un proceso Markoffiano Gaussiano.

En los diferentes casos tratados por estos autores solamente se considera la generalización cuando las relaciones entre los flujos y las fuerzas termodinámicas son no lineales^(10,11,12) considerando implícitamente que las fluctuaciones obedecen un proceso Markoffiano y Gaussiano, sin embargo L.S. Garcia-Colin y J.L. del Río-Correa, demostraron que se satisface la hipótesis de H-G, para procesos no-markoffianos lineales⁽⁸⁾, esto será discutido en la última sección de este capítulo.

La generalización del teorema de Onsager, consiste en encontrar las relaciones de simetría de la matriz generalizada de Onsager $P(t, b)$ debidas a la invariancia de las ecuaciones de Hamilton ante inversión temporal.

Para encontrar la simetría de la matriz generalizada de Onsager, se procede en forma completamente análoga a como lo hizo Onsager en el caso lineal. Así, encontraremos la forma de la matriz de correlación implicada por el hecho de que las variables de regresión estén dadas por (2.64) y posteriormente exigiremos que la matriz de correlación posea la simetría dada por (2.47). Ello implica que la matriz generalizada de Onsager $P(b, t)$ posee ciertas simetrías que son la generalización del teorema de Onsager al caso no-lineal.

Multiplicando la ecuación (2.64) por b y tomando el promedio con la función de distribución de equilibrio, vemos que la función de correlación en el caso no-lineal está dada por:

$$C(t) = \langle a(t; b) b \rangle = \langle b b \rangle + t \langle \{P(b, t), \phi(b)\} b \rangle \quad (2.65)$$

O bien:

$$C(t) = C(0) + t \langle \{P(b, t), \phi(b)\} b \rangle \quad (2.66)$$

Procederemos ahora a reescribir el segundo término del lado derecho de la expresión anterior utilizando el hecho de que la fuerza de Onsager está definida como:

$$\phi(b) = \frac{\partial \ln g_{eq}(b)}{\partial b} \quad (2.67)$$

De manera que

$$\begin{aligned} \langle P_{1\alpha}(b) \phi_{\alpha}(b) b_j \rangle &= - \left\langle \frac{\partial [P_{1\alpha} b_j]}{\partial b_{\alpha}} \right\rangle \\ &= - \left\langle \frac{\partial P_{1\alpha}}{\partial b_{\alpha}} b_j + P_{1j} \right\rangle \quad (2.68) \end{aligned}$$

O bien en notación tensorial:

$$\langle \{P(b, t), \phi(b)\} b \rangle = - \left\langle \left[\frac{\partial}{\partial b} \cdot P^I(b, t) \right] b + P(b, t) \right\rangle \quad (2.69)$$

De aquí vemos que el ansatz de Hurley y Garrod implica que la función de correlación para el caso no-lineal está dada por:

$$C(t) = C(0) - t \left\langle \left[\frac{\partial}{\partial b} \cdot P^I(b, t) \right] b + P(b, t) \right\rangle \quad (2.70)$$

Para obtener las relaciones de simetría de la matriz generalizada de Onsager, exigimos que la matriz de correlación satisfaga la relación de simetría dada por la ecuación (2.47), lo cual implica que:

$$\begin{aligned} \left\langle \left[\frac{\partial}{\partial b} \cdot P^I(b, t) \right] b + P(b, t) \right\rangle &= \\ \epsilon \cdot \left\langle \left[\left[\frac{\partial}{\partial b} \cdot P^I(b, t) \right] b \right]^T + P^I(b, t) \right\rangle \cdot \epsilon & \quad (2.71) \end{aligned}$$

Recordando que $(ab)^T = ba$, es inmediato que:

$$\left[\left(\frac{\partial}{\partial b} \cdot P^T(b, t) \right) b \right]^T = b \frac{\partial}{\partial b} \cdot P^T(b, t)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (2.71), se obtiene el teorema generalizado de Onsager:

$$\left\langle \left(\frac{\partial}{\partial b} \cdot P^T(b, t) \right) b + P(b, t) \right\rangle = \epsilon \cdot \left\langle b \frac{\partial}{\partial b} \cdot P^T(b, t) + P^T(b, t) \right\rangle \cdot \epsilon \quad (2.72)$$

Esta generalización del Teorema de Onsager válido para aquellos casos en que las relaciones flujo-fuerza son no-lineales, fue obtenida por vez primera por Hurley y Garrod⁽⁷⁾.

CONDICION SUBSIDIARIA DE LA MATRIZ GENERALIZADA DE ONSAGER

Una condición subsidiaria que debe de satisfacer la matriz $P(t, b)$, se puede encontrar directamente del ansatz de Hurley y Garrod, dado por la ecuación (2.64). Para ello mostraremos primeramente que:

$$\langle a(t; b) \rangle = \langle b \rangle \quad (2.73)$$

Por la definición de las variables de regresión de Onsager, se tiene:

$$\begin{aligned} \langle a(t; b) \rangle &= \int db a(t; b) g_{eq}(b) = \int db \int da a P_{eq}(a, t | b) g_{eq}(b) \\ &= \int da a \int db g_2^{eq}(a, t; b, 0) = \int da a g_{eq}(a, t) \\ &= \int da a g_{eq}(a) \end{aligned}$$

de donde se obtiene inmediatamente (2.73).

Tomando el promedio de (2.64) y utilizando la identidad (2.73), obtenemos:

$$\langle P(b, t) \cdot \phi(b) \rangle = 0 \quad (2.74)$$

Sustituyendo la definición de la fuerza de Onsager, dada por (2.67), e integrando por partes es fácil ver que la ecuación (2.74) es equivalente a:

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial b} \cdot P^T(b, t) \right\rangle = 0 \quad (2.75)$$

La ecuación (2.75) es la condición subsidiaria que debe de satisfacer la matriz generalizada de Onsager, que como hemos mostrado⁽⁸⁾ es una consecuencia inmediata del ansatz de Hurley y Garrod.

ANALISIS DE ALGUNOS CASOS PARTICULARES DE LA MATRIZ GENERALIZADA DE ONSAGER.

Veremos ahora la forma que toma el teorema de reciprocidad, para algunos casos particulares de la matriz generalizada de Onsager.

a) La matriz generalizada de Onsager es independiente del estado inicial, o sea $P(b, t)$ es independiente de b . Entonces,

$$\frac{\partial}{\partial b} P^T(b, t) = 0 \quad (2.76)$$

Sustituyendo este resultado en (2.72), obtenemos que el teorema generalizado de Onsager se reduce a:

$$P(t) = \epsilon \cdot P^T(t) \cdot \epsilon \quad (2.77)$$

en donde hemos utilizado que debido a que P es independiente de b , se satisface la igualdad,

$$\langle P(t) \rangle = P(t) \quad (2.78)$$

b) Pequeñas desviaciones alrededor del estado de equilibrio termostático.

En este caso podemos desarrollar en serie de Taylor a la matriz generalizada de Onsager alrededor del estado de equilibrio, de forma que:

$$P(b, t) = P(b_{eq} = 0, t) + b \cdot \left. \frac{\partial}{\partial b} P(b, t) \right|_{b=b_{eq}} \quad (2.79)$$

Así, la matriz generalizada de Onsager toma la forma:

$$P(b, t) = P_0(t) + b \cdot v^{(3)}(t) \quad (2.80)$$

en donde $P_0(t) = P(0, t)$ y $v^{(3)}$ es un tensor de tercer orden definido como:

$$v^{(3)} = \left. \frac{\partial}{\partial b} P(b, t) \right|_{b=b_{eq}} \quad (2.81)$$

Un cálculo directo usando la ecuación (2.80), muestra que para pequeñas desviaciones alrededor del estado de equilibrio:

$$\frac{\partial}{\partial b} \cdot P^T(b, t) = U: v^{(3)}(t) \quad (2.82)$$

Utilizando este resultado en (2.72), vemos que el teorema generalizado de Onsager toma la forma:

$$\begin{aligned} & \langle (U: v^{(3)}(t))b + P_0(t) + b \cdot v^{(3)}(t) \rangle : \\ & \epsilon \cdot \langle b(U: v^{(3)}(t)) + [P_0(t)]^T + b \cdot [v^{(3)}(t)]^T \rangle \cdot \epsilon \end{aligned} \quad (2.83)$$

en donde el tensor $[v^{(3)}(t)]^T$ se define como:

$$[v^{(3)}(t)]^T = v_{\alpha i j} e_j e_i \quad (2.84)$$

Seleccionando la media de la distribución de equilibrio igual a cero, que es el caso cuando la variable aleatoria \underline{a} mide las desviaciones de los valores de equilibrio (Vease la ecuación (1.13)), se tiene que $\langle b \rangle_{eq} = 0$, el primer y tercer términos de ambos miembros de (2.83) se anulan, independientemente de la forma que tenga el tensor $v^{(3)}$. Así, el teorema generalizado de Onsager para desviaciones cerca de equilibrio toma la forma:

$$P_0(t) = \epsilon \cdot [P_0(t)]^T \cdot \epsilon \quad (2.85)$$

LA MATRIZ GENERALIZADA DE ONSAGER CUANDO LAS RELACIONES CONSTITUTIVAS SON LINEALES

Con objeto de familiarizarnos con la matriz generalizada de Onsager, veremos en esta sección con que matrices fenomenológicas esta relacionada la matriz P, cuando las relaciones entre los flujos y las fuerzas termodinámicas son lineales.

Como hemos visto en el capítulo I, en el caso lineal las variables de regresión de Onsager obedecen la ecuación de movimiento:

$$\frac{d a(t; b)}{d t} = L \cdot \phi(a(t; b)) \quad (1.32)$$

Por simplicidad supondremos que la función de distribución de equilibrio es Gaussiana de manera que la fuerza de Onsager es lineal en las variables de regresión, por lo que (1.32) se reduce a:

$$\frac{d a(t; b)}{d t} = -M \cdot a(t; b) \quad (1.35)$$

Para una escala de tiempos tales que son grandes comparados con tiempos microscopicos (p.e. tiempos de colisión), pero pequeños comparados con los tiempos macroscopicos (p.e. tiempo de relajación del sistema), la ecuación anterior se reduce a una ecuación en diferencias como ya hemos discutido en el capítulo 1. De manera que para estas escalas de tiempo que llamaremos mesoscópicas, las variables de regresión de Onsager están dadas por:

$$a(t;b) = b - t M \cdot b \quad (2.86)$$

Introduciendo la forma explícita de la matriz M y de la fuerza de Onsager, tenemos que,

$$a(t;b) = b + t L \cdot \phi(b) \quad (2.87)$$

Comparando este resultado con el ansatz de Hurley y Garrod dado por (2.64), se obtiene la identificación de la matriz generalizada de Onsager $P(t,b)$ con la matriz de coeficientes de transporte. Consecuentemente, para una escala de tiempos mesoscópicas:

$$P(t, b) = L \quad (2.88)$$

Veremos ahora cual es la forma de la matriz generalizada de Onsager en el caso lineal, para una escala de tiempos arbitraria, para ello utilizaremos la solución de la ecuación (1.35) la cual es:

$$\begin{aligned} a(t;b) &= \exp(-Mt) \cdot b = \\ &= - \exp[-L \cdot C^{-1}(0)t] \cdot C(0) \cdot \phi(b) \end{aligned} \quad (2.89)$$

De manera que:

$$a(t;b) = b + (1 - \exp[-L \cdot C^{-1}(0)t]) \cdot C(0) \cdot \phi(b) \quad (2.90)$$

comparando con la ecuación (2.64) tenemos que la matriz generalizada de Onsager es dada por:

$$P(t, b) = \frac{1}{t} (1 - \exp[-L \cdot C^{-1}(0)t]) \cdot C(0) \quad (2.91)$$

La ecuación (2.88) nos muestra que cuando las variables de regresión obedecen una ecuación lineal en una escala de tiempo macroscópico, la matriz P es la matriz de coeficientes de transporte la cual es independiente del tiempo. Por otro lado, la ecuación (2.91) nos hace ver que cuando se considera que las variables de regresión obedecen leyes lineales para intervalos de tiempo menores que los tiempos mesoscópicos, entonces la matriz P , deja de ser constante, y pasa a ser una matriz dependiente del tiempo, además es directo demostrar que si se toma el límite

de la ecuación (2.91), cuando $t \rightarrow \infty$ entonces (2.91) se reduce a (2.88). De aquí vemos que la matriz P depende del tiempo cuando las variables de regresión obedecen ecuaciones lineales. Este resultado nos permite intuir que la presencia de no linealidades dentro de las ecuaciones de evolución para las variables de regresión deben causar que la matriz P tenga una dependencia en b , lo cual haremos ver explícitamente en la siguiente sección.

LA MATRIZ GENERALIZADA PARA EL CASO CUASILINEAL.

Veremos ahora cual es la forma explícita de la matriz generalizada de Onsager, en el caso en que las relaciones entre los flujos y las fuerzas termodinámicas sean cuasi-lineales, y por propósitos de claridad nos restringiremos a una escala de tiempos mesoscópica.

Cuando las relaciones constitutivas son cuasi-lineales, las variables de regresión de Onsager están gobernadas por la ecuación:

$$\frac{d a(t; b)}{d t} = L[\phi(a(t; b))] \cdot \phi(a(t; b)) \quad (2.93)$$

Para una escala de tiempos mesoscópica esta ley de regresión, implica que las variables de regresión de Onsager son de la forma:

$$a(t; b) = b + t L[\phi(b)] \cdot \phi(b) \quad (2.94)$$

Comparando este resultado con la ecuación para las variables de regresión propuestas por Hurley y Garrod, obtenemos que la matriz generalizada de Onsager para el caso cuasi-lineal toma la forma:

$$P(t, b) = L[\phi(b)] \quad (2.95)$$

Analizando los resultados obtenidos vemos que la Matriz Generalizada de Onsager (M.G.O.), en el caso lineal coincide con la matriz de coeficientes de transporte, cuando la escala de tiempos es una mesoscópica, de manera que en este caso es una matriz constante, sin embargo en el mismo caso lineal cuando estamos interesados en las expresiones para la M.G.O. válida para todo tiempo, esta matriz depende del tiempo, pero no depende del valor inicial de las variables de regresión.

En cambio cuando las relaciones constitutivas son no-lineales para tiempos mesoscópicos la M.G.O. presenta la nueva propiedad de que depende explícitamente del estado inicial en que fue preparado el sistema, y es fácil inferir que la expresión válida para todo tiempo de la M.G.O. en el caso no-lineal será una función tanto del tiempo como del valor inicial de las variables de regresión de Onsager, de manera que la diferencia esencial entre el caso lineal y el no-lineal es que la M.G.O. en este último caso depende del estado inicial de no-equilibrio en el cual fue preparado el sistema.

PROCESO ESTOCÁSTICO MARKOFFIANO.
EL DESARROLLO DE KRAMERS-MOYAL Y LA ECUACION DE KOLMOGOROV

En esta sección mostraremos como la condición para que un proceso estocástico sea Markoffiano, que es dada como una ecuación integral, se puede reescribir como una ecuación diferencial de orden infinito, la cual puede expresarse en términos de la variable aleatoria al tiempo final, dando lugar al desarrollo de Kramers-Moyal, o bien en términos del valor inicial de la variable aleatoria, que nos lleva a la ecuación de Kolmogorov.

Un proceso Markoffiano se define como aquel en que la probabilidad condicional obedece la ecuación de Chapman-Kolmogorov, también llamada de Smoluchowski, que es una ecuación integral que establece,

$$P_{eq}(a, t|b) = \int dc P_{eq}(a, t-s|c) P_{eq}(c, s|b) \quad (2.96)$$

Esta ecuación integral, es equivalente a una ecuación diferencial de orden infinito, lo cual puede mostrarse al utilizar la definición de la función característica, asociada con la probabilidad condicional:

$$\Theta(u; b) = \int da \exp[iu \cdot (a-b)] P_{eq}(a, t|b) \quad (2.97)$$

la probabilidad condicional se puede expresar en términos de la función característica como:

$$P_{eq}(a, t|b) = \frac{1}{2\pi} \int du \exp[-iu \cdot (a-b)] \Theta(u; b) \quad (2.98)$$

La probabilidad condicional al tiempo $t+\Delta t$, esta relacionada con la probabilidad condicional al tiempo t por medio de la ecuación de Smoluchowski, a partir de la cual podemos encontrar las dos relaciones siguientes:

$$P_{eq}(a, t+\Delta t|b) = \int dc P_{eq}(a, \Delta t|c) P_{eq}(c, t|b) \quad (2.99)$$

La otra forma alternativa de esta relación es:

$$P_{eq}(a, t+\Delta t|b) = \int dc P_{eq}(a, t|c) P_{eq}(c, \Delta t|b) \quad (2.100)$$

Para transformar estas ecuaciones integrales, en una ecuación diferencial, seguiremos el método de Stratonovich⁽⁴⁾, que consiste en encontrar un desarrollo para $P_{eq}(a, \Delta t|a_0)$ en

términos de la función δ de Dirac y de sus derivadas. Sustituyendo este desarrollo en las ecuaciones (2.99) y (2.100), llegaremos a las ecuaciones diferenciales asociadas con cada una de ellas.

$P_{eq} (a_1, \Delta t | a_0)$ se puede expresar con ayuda de la ecuación (2.98) eq como:

$$P_{eq} (a_1, \Delta t | a_0) = \frac{1}{2\pi} \int du \exp[-iu \cdot (a_1 - a_0)] \Theta(u; a_0) \quad (2.101)$$

Desarrollando la exponencial en serie de potencias de la ecuación (2.97), se obtiene que la función característica es igual con:

$$\Theta(u, a_0) = 1 + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(iu)^s}{s!} \cdot m_s(a_0) \quad (2.102)$$

en donde $(iu)^s$, denota el tensor de rango s , formado con los s productos externos del vector iu , m_s es un tensor de orden s , que está definido como:

$$m_s(a_0) = \int da_1 (a_1 - a_0)^s P_{eq} (a_1, \Delta t | a_0) \quad (2.103)$$

Recordando que la función δ de Dirac esta definida por:

$$\delta(a_1 - a_0) = \frac{1}{2\pi} \int du \exp[-iu \cdot (a_1 - a_0)] \quad (2.104)$$

se obtiene que sus derivadas, estan dadas por:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\partial}{\partial a_1} \right]^s \delta(a_1 - a_0) &= \left[-\frac{\partial}{\partial a_1} \right]^s \frac{1}{2\pi} \int du \exp[-iu \cdot (a_1 - a_0)] \\ &= \frac{1}{2\pi} \int du (iu)^s \exp[-iu \cdot (a_1 - a_0)] \end{aligned} \quad (2.105)$$

sustituyendo (2.102) en la ecuación (2.101), y utilizando las ecuaciones (2.104) y (2.105), obtenemos:

$$\begin{aligned} P_{eq} (a_1, \Delta t | a_0) &= \delta(a_1 - a_0) + \\ &+ \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \left[-\frac{\partial}{\partial a_1} \right]^s [\delta(a_1 - a_0)] m_s(a_0) \end{aligned} \quad (2.106)$$

La ecuación (2.106), es el desarrollo buscado para la probabilidad condicional en términos de la función δ y sus derivadas. Con este resultado procederemos ahora a encontrar las

ecuaciones diferenciales asociadas con la ecuación de Smoluchowski. Así, sustituyendo (2.106) en (2.99), esta última ecuación toma la forma:

$$P_{eq}(a, t+\Delta t|b) = P_{eq}(a, t|b) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \left[-\frac{\partial}{\partial a} \right]^s [m_s(a) P_{eq}(a, t|b)] \quad (2.107)$$

dividiendo entre Δt y tomando el límite cuando $\Delta t \rightarrow 0$, obtenemos:

$$\frac{\partial P_{eq}(a, t|b)}{\partial t} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \left[-\frac{\partial}{\partial a} \right]^s [K_s(a) P_{eq}(a, t|b)] \quad (2.108)$$

en donde se ha definido el tensor de orden s , $K_s(a)$ en la siguiente forma:

$$K_s(a) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{+\infty} da (a-a)^s P_{eq}(a, \Delta t|a) \quad (2.109)$$

que es llamado el "derivative moment" de orden s . La ecuación diferencial de orden infinito dada por la ecuación (2.108) es conocida en la literatura como el desarrollo de Kramers-Moyal, que es completamente equivalente con la ecuación integral de Chapman-Kolmogorov.

Usando el desarrollo de Stratonovich, dado por la ecuación (2.106) en la ecuación (2.100), obtenemos:

$$P_{eq}(a, t+\Delta t|b) = P_{eq}(a, t|b) + \int dc P_{eq}(a, t|c) \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \left[-\frac{\partial}{\partial c} \right]^s [\delta(c-b)] m_s(b) \quad (2.110)$$

Integrando por partes el segundo término del lado derecho de la ecuación (2.110), y llevando a cabo la integral resultante se obtiene:

$$P_{eq}(a, t+\Delta t|b) = P_{eq}(a, t|b) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{m_s(b)}{s!} \left[\frac{\partial}{\partial b} \right]^s P_{eq}(a, t|b) \quad (2.111)$$

Pasando el primer término del lado derecho al lado izquierdo, dividiendo entre Δt y tomando el límite cuando Δt tiende a cero, se llega a:

$$\frac{\partial P_{eq}(a, t|b)}{\partial t} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{K_s(b)}{s!} \left[\frac{\partial}{\partial b} \right]^s P_{eq}(a, t|b) \quad (2.112)$$

Esta ecuación conocida en la literatura como la ecuación de Kolmogorov, o también la ecuación "reversa" (backward), ya que viene dada en términos de los valores iniciales de la variable aleatoria, es la adjunta del desarrollo de Kramers-Moyal (K-M), o ecuación "directa" (forward) la cual está dada en términos del valor de la variable aleatoria al tiempo t.

Usaremos ahora el desarrollo de K-M para encontrar las ecuaciones de evolución para las variables de regresión de Onsager, así como para la dispersión alrededor de las variables de regresión, cuando el proceso estocástico que caracteriza a las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio se considera como un proceso Markoffiano.

Derivando con respecto al tiempo, la ecuación (2.53), tenemos:

$$\frac{da(t, b)}{dt} = \int da a \frac{\partial P_{eq}(a, t|b)}{\partial t} \quad (2.113)$$

Utilizando la ecuación (2.108), y llevando a cabo una integración por partes, obtenemos:

$$\frac{da(t, b)}{dt} = \int da K_1(a) P_{eq}(a, t|b) \quad (2.114)$$

Por lo que el "momento derivado" de primer orden, determina la evolución temporal de las variables de regresión.

La dispersión de las variables aleatorias alrededor de las variables de regresión, es medida por el tensor:

$$\sigma(t; b) = \langle [a(t) - a(t; b)] [a(t) - a(t; b)] \rangle_b = \langle a(t)a(t) \rangle_b - a(t; b)a(t; b) \quad (2.115)$$

en donde se han definido los promedios tomados con la probabilidad condicional como:

$$\langle f(a(t)) \rangle_b = \int da f(a) P_{eq}(a, t|b) \quad (2.116)$$

Para encontrar la ecuación de movimiento para el tensor σ , necesitamos encontrar la evolución temporal de $\langle a(t)a(t) \rangle_b$, que es dada por:

$$\frac{d \langle a(t)a(t) \rangle_b}{dt} = \int da aa \frac{\partial P_{eq}(a, t|b)}{\partial t} \quad (2.117)$$

usando el desarrollo K-M dado por la ecuación (2.108), y llevando a cabo un par de integraciones por partes se llega a,

$$\frac{d\langle a(t)a(t) \rangle_b}{dt} = \langle K_1(a(t))a(t) \rangle_b + \langle a(t)K_1(a(t)) \rangle_b + \langle K_2(a(t)) \rangle_b \quad (2.118)$$

Tomando la derivada con respecto al tiempo de la ecuación (2.115), y utilizando las ecuaciones (2.114) y (2.118), obtenemos:

$$\frac{d\sigma(t;b)}{dt} = \langle K_1(a(t))[a(t)-a(t;b)] \rangle_b + \langle [a(t)-a(t;b)]K_1(a(t)) \rangle_b + \langle K_2(a(t)) \rangle_b \quad (2.119)$$

Por lo que la evolución temporal de la dispersión alrededor de las variables de regresión está determinada por los dos primeros "momentos derivados".

PROCESOS MARKOFFIANOS CONTINUOS

Se dice que un proceso Markoffiano es continuo cuando sus "momentos derivados" de alto orden K_3, K_4, \dots son iguales a cero. En este caso el desarrollo de K-M, dado por la ecuación (2.108) se reduce a:

$$\frac{\partial P_{eq}(a, t|b)}{\partial t} = \left[-\frac{\partial}{\partial a} \right] \cdot [A(a)P_{eq}(a, t|b)] + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial a} \frac{\partial}{\partial a} \right] : [D(a)P_{eq}(a, t|b)]. \quad (2.120)$$

esta ecuación es llamada la ecuación de Fokker-Planck, en donde hemos denotado por $A(a)$ al primer momento derivado, en tanto que se ha llamado D al momento derivado de segundo orden. Introduciendo la corriente de probabilidad:

$$G(a, t; b) = A(a)P_{eq}(a, t|b) - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial a} \right] \cdot [D(a)P_{eq}(a, t|b)] \quad (2.121)$$

la ecuación de Fokker-Planck (F-P) se puede expresar en la forma:

$$\frac{\partial P_{eq}(a, t|b)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial a} \cdot G(a, t; b) = 0, \quad (2.122)$$

que se puede interpretar como una ecuación de conservación de probabilidad. Para resolver la ecuación de F-P es necesario dar las condiciones iniciales y además proporcionar condiciones a la

frontera sobre la corriente de probabilidad.

La solución estacionaria de la ecuación de F-P, w_{st} , satisface la condición:

$$\frac{\partial}{\partial a} G_{st}(a) = 0, \quad (2.123)$$

en donde el flujo estacionario esta dado por:

$$G_{st}(a) = A(a)w_{st}(a) - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial a} \right] \cdot [D(a)w_{st}(a)] \quad (2.124)$$

Para encontrar w_{st} , se pide que el flujo estacionario se anule en toda la región donde esta definida la solución estacionaria, así expresando:

$$w_{st} = \exp [- U(a)] \quad (2.125)$$

sustituyendo la ec. (2.125), en (2.124) y exigiendo que se anule el flujo estacionario, se encuentra que la función U satisface:

$$D(a) \cdot \frac{\partial U}{\partial a} = \frac{\partial}{\partial a} D^T - 2A(a) \quad (2.126)$$

de donde al despejar el gradiente de U(a), obtenemos:

$$\frac{\partial U}{\partial a} = D^{-1} \cdot \frac{\partial}{\partial a} D^T - D^{-1} \cdot 2A(a) \quad (2.127)$$

esta ecuación junto con la condición:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial a_1 \partial a_m} = \frac{\partial^2 U}{\partial a_m \partial a_1} \quad (2.128)$$

permiten encontrar la densidad de probabilidad estacionaria, calculando la función potencial U(a) a partir del conocimiento de su gradiente.

La solución de la ecuación de F-P, es difícil de encontrar en general, requiriendose métodos sofisticados, algunos de los cuales se encuentran en la referencia (4).

La ecuación de movimiento para las variables de regresión y para la matriz σ , tienen exactamente la misma estructura que en el caso general, por lo que son dadas por las ecuaciones (2.114) y (2.119).

PROCESOS MARKOFFIANOS LINEALES

De los resultados hasta aquí obtenidos, es claro que aun cuando el proceso markoffiano sea continuo, las variables de regresión evolucionan en el tiempo sin que sean gobernadas por una relación lineal, de hecho en general, las variables de regresión son gobernadas por el valor promedio del momento derivado de primer orden. Ahora supondremos que el primer momento derivado es una función lineal de a , en tanto que el segundo momento derivado lo consideraremos constante, o sea:

$$A(a) = -M.a \quad (2.129a)$$

$$D(a) = 2Q \quad (2.129b)$$

Cuando los dos primeros momentos derivados sean dados por las ecuaciones (2.129), se dice que el proceso Markoffiano es lineal, en cuyo caso la ecuación de F-P toma la forma:

$$\frac{\partial P_{eq}(a, t | b)}{\partial t} = \left[\frac{\partial}{\partial a} \right] \cdot [M.a P_{eq}(a, t | b)] + \left[\frac{\partial}{\partial a} \frac{\partial}{\partial a} \right] : [Q P_{eq}(a, t | b)]. \quad (2.130)$$

las variables de regresión obedecen la ecuación:

$$\frac{da(t, b)}{dt} = -M.a(t, b) \quad (2.131)$$

como se obtiene fácilmente al sustituir la ecuación (2.129a), dentro de la ecuación (2.114). La evolución temporal de la matriz de dispersión σ se encuentra usando las ecuaciones (2.129) dentro de la ecuación (2.119), siendo dada por:

$$\frac{d\sigma(t; b)}{dt} = -M.\sigma(t; b) - \sigma(t; b).M^T + 2Q \quad (2.132)$$

La solución de (2.131) esta dada por:

$$a(t, b) = e^{-Mt}.b \quad (2.133)$$

La solución de (2.132) se encuentra definiendo una matriz B por la relación:

$$\{M, B\} = 2Q \quad (2.134)$$

en donde los paréntesis cursivos denotan la operación:

$$\{M, B\} = M.B + B.M^T \quad (2.135)$$

Usando las ecuaciones (2.134) y (2.135), la ecuación (2.132) toma entonces la forma:

$$\frac{d(\sigma(t; b) - B)}{dt} = - (M, \sigma(t; b) - B) \quad (2.136)$$

cuya solución es:

$$(\sigma(t; b) - B) = e^{-t(M, \cdot)} (\sigma(0; b) - B) \quad (2.137)$$

Como $P(a, 0|b) = \sigma(a; b)$, se sigue que $\sigma(0; b) = 0$, de manera que de la ecuación (2.137) se llega a:

$$\sigma(t; b) = B - \exp[-tM] \cdot B \cdot \exp[-tM^T] \quad (2.138)$$

en donde hemos utilizado el resultado de que:

$$\exp[-t(M, \cdot)] \cdot B = \exp[-tM] \cdot B \cdot \exp[-tM^T] \quad (2.139)$$

La matriz B , se encuentra fácilmente al percatarse que la matriz de dispersión en el caso estacionario, la cual denotaremos por g^{-1} , está definida por:

$$(M, g^{-1}) = 2Q \quad (2.140)$$

ya que g^{-1} debe de anular el lado derecho de (2.132), por ser la solución del caso estacionario. Comparando la definición de B dada por la ecuación (2.134) con la ecuación (2.140), obtenemos que:

$$B = g^{-1} \quad (2.141)$$

de manera que la matriz B , no es más que el valor de la matriz de dispersión en el caso estacionario, o sea:

$$g^{-1} = \langle aa \rangle_{st} = \int da aa g_{st}(a) \quad (2.142)$$

La solución estacionaria se encuentra al resolver la ecuación (2.127), la cual para el caso lineal toma la forma:

$$\frac{\partial U}{\partial a} = Q^{-1} \cdot M \cdot a \quad (2.143)$$

Como el potencial satisface la condición (2.128), la matriz $Q^{-1} \cdot M$ debe de ser simétrica, por otra parte la matriz Q es simétrica debido a su definición como el momento derivado de segundo orden (ver ec. (2.109)), teniendo en cuenta estas

propiedades la ecuación (2.143), toma a forma:

$$\frac{\partial U}{\partial a} = - \frac{1}{2} (Q^{-1} \cdot M + M^T \cdot Q^{-1}) \cdot a = S \cdot a \quad (2.144)$$

integrando esta ecuación, obtenemos:

$$U(a) = - \frac{1}{2} S : aa + \text{cte} \quad (2.145)$$

por lo que la solución estacionaria de la ecuación de F-P para procesos lineales es:

$$g_{st}(a) = C \exp \left[- \frac{1}{2} S : aa \right] \quad (2.146)$$

como la función de distribución estacionaria es gaussiana, es inmediato de (2.142) que la matriz de dispersión estacionaria g^{-1} , es igual a la matriz S^{-1} , de manera que $g:S$, lo que implica:

$$g = \frac{1}{2} (Q^{-1} \cdot M + M^T \cdot Q^{-1}) \quad (2.147)$$

este resultado es completamente consistente con la ecuación (2.140), que nos permite expresar la matriz Q en términos de la matriz de dispersión estacionaria y de la matriz M que caracteriza la evolución lineal de las variables de regresión, así de (2.140) se tiene:

$$Q = \frac{1}{2} (M \cdot g^{-1} + g^{-1} M^T) \quad (2.148)$$

Esta ecuación es una relación de Einstein generalizada entre las constantes de difusión (Q) y las movilidades (M), una discusión sobre este punto se encuentra en el artículo de Melvin Lax⁽⁵⁾. Comparando las ecuaciones (2.148) y (2.61), así como teniendo en cuenta que $C(\theta) = g^{-1}$, es claro que la matriz Q está relacionada con la matriz L de coeficientes de transporte, en la siguiente manera:

$$Q = \frac{1}{2} (L + L^T) \quad (2.148b)$$

Esta ecuación determina biunivocamente la matriz Q , en términos de la matriz de coeficientes de transporte, por lo que el "momento derivado" de segundo orden está íntimamente conectado con la matriz de coeficientes de transporte.

La solución de la ecuación (2.130) que es la ecuación linealizada de F-P, puede demostrarse que es⁽⁹⁾:

$$P_{eq}(a, t|b) = C(t) \exp \left[-\frac{1}{2} \sigma^{-1}(t; b) : (a - a(t; b)) (a - a(t; b)) \right] \quad (2.149)$$

con

$$C(t) = \left[\frac{|\sigma^{-1}(t; b)|}{(2\pi)^n} \right]$$

este resultado nos muestra que la solución de la ecuación de F-P es una gaussiana a todo tiempo, con una media dada por las variables de regresión de Onsager y una matriz de dispersión dada por:

$$\sigma(t; b) = g^{-1} \cdot \exp[-tM] \cdot g^{-1} \cdot \exp[-tM^T] \quad (2.150)$$

como puede verse de (2.138) y (2.141). Es por estos resultados que en la literatura a los procesos Markoffianos lineales, también se les conoce como procesos Markoffianos gaussianos

Debemos hacer notar, que aun cuando las variables de regresión obedezcan leyes lineales, el proceso irreversible markoffiano que caracterize a las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio, puede ser no gaussiano; para lo cual basta que la matriz D presente dependencia en las variables a . Sin embargo los procesos Markoffianos lineales (P.M.L.) representan una buena aproximación para una amplia clase de procesos irreversibles.

La naturaleza irreversible de un P.M.L. queda de manifiesto al ver el comportamiento a tiempos grandes de las variables de regresión y de la matriz de dispersión, ya que tomando el límite cuando $t \rightarrow \infty$ de las ecuaciones (2.133) y (2.150) se tiene:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} a(t; b) = 0 \quad (2.151)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \sigma(t; b) = g^{-1} \quad (2.152)$$

Y utilizando estos resultados en la ecuación (2.149), se tiene

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_{eq}(a, t|b) = g_{st}^{-1}(a) \quad (2.153)$$

Este resultado muestra claramente la naturaleza irreversible de un P.M.L. La matriz de dispersión es nula inicialmente y tiende a su valor estacionario cuando el tiempo tiende a infinito, siendo a todo tiempo del mismo orden de magnitud que g^{-1} de manera que la probabilidad condicional $P(a, t|b)$ permanece fuertemente picada alrededor de la variable de regresión cuando transcurre el tiempo. Por lo tanto si desde el punto de vista macroscópico no se miden desviaciones del orden de

las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio, hay una probabilidad muy grande de que para cualquier desviación macroscópica b , del estado de equilibrio, esta decaiga siguiendo una ley lineal. Puesto de otra forma desde un punto de vista macroscópico podemos considerar que:

$$P_{eq}(a, t | b) = \delta(a - a(t; b)) \quad (2.154)$$

lo cual puede justificarse cuando se desprecian fluctuaciones del orden de magnitud de las del estado de equilibrio. En este caso la ecuación de regresión se reduce a una ecuación para el valor instantáneo de la variable a , que deja de ser una variable aleatoria, pasando a ser una cantidad perfectamente determinada por:

$$a(t) = e^{-Mt} \cdot b \quad (2.155)$$

Lo cual es perfectamente compatible con las leyes macroscópicas.

Una propiedad notable de los procesos markoffianos continuos, es que cualquier ecuación de F-P se puede reemplazar por un sistema de ecuaciones diferenciales estocásticas, (el algoritmo más general se encuentra en el capítulo 4 del libro de Stratonovich). En particular cuando se trata de un proceso Markoffiano lineal, se demuestra^(4,9) que el proceso estocástico caracterizado por la ecuación (2.130), se puede reemplazar por una ecuación de Langevin de la forma:

$$\frac{da(t)}{dt} = -M \cdot a(t) + f(t) \quad (2.156)$$

en donde el vector $f(t)$, representa una fuerza estocástica, la cual es gaussiana, con primero y segundo momentos dados por:

$$\langle f(t) \rangle = 0 \quad (2.157a)$$

$$\langle f(t_1) f(t_2) \rangle = 2Q \delta(t_1 - t_2) \quad (2.157b)$$

de tal manera que para P.M.L., se pueden utilizar las técnicas desarrolladas para la descripción del movimiento Browniano⁽¹³⁾.

DETERMINACION DE LA MATRIZ GENERALIZADA DE ONSAGER
PARA PROCESOS LINEALES

En esta sección determinaremos la Matriz Generalizada de Onsager (M.G.O.), cuando las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio termostático se describen por un P.M.L.

Si suponemos que la M.G.O. no depende de b , la ecuación (2.70) se reduce a:

$$C(t) = C(0) - tP(t) \quad (2.158)$$

Por lo que despejando la M.G.O. obtenemos:

$$P(t) = - \frac{1}{t} [C(t) - C(0)] \quad (2.159)$$

De manera que cuando es independiente del estado inicial, la M.G.O. esta biunivocamente determinada por la función de correlación de las variables dinámicas $\{A_j(\Gamma)\}$.

Mostraremos ahora que cuando las fluctuaciones alrededor de equilibrio son descritas por un P.M.L., la matriz generalizada de Onsager no depende del estado inicial y por lo tanto esta completamente determinada por la matriz de correlación.

Cuando las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio son descritas por un P.M.L., la ecuación de movimiento para la matriz de correlación, se obtiene al tomar la derivada con respecto al tiempo de la ecuación (2.54b), usando la ecuación (2.131), así como teniendo en cuenta que $g_{st}(a) = g_{eq}(a)$, obteniéndose:

$$\frac{d C(t)}{d t} = - M.C(t) \quad (2.160)$$

cuya solución es:

$$C(t) = \exp[-Mt]. C(0) \quad (2.161)$$

Combinando la ecuación (2.133) que nos da la solución de la ecuación lineal de regresión, con la ecuación (2.161), podemos expresar la variable de regresión en términos de la matriz de correlación en la siguiente manera:

$$a(t; b) = C(t). C^{-1}(0). b \quad (2.162)$$

Para un P.M.L. $g_{eq}(a)$ es gaussiana, siendo su forma explícita dada por (2.146), la fuerza de Onsager es dada por (2.67) así que:

$$\phi(b) = -g. b \quad (2.163)$$

por (2.54) y (2.146) la matriz de correlacion al tiempo cero es:

$$C(0) = \langle bb \rangle_{st} = I^{-1} \quad (2.164)$$

usando este resultado en la ecuacion (2.163), tenemos:

$$\phi(b) = -C^{-1}(0) \cdot b \quad (2.165)$$

sustituyendo la ecuacion (2.165) en la ecuacion (2.162), llegamos a

$$a(t; b) = -C(t) \cdot \phi(b) \quad (2.166)$$

De donde se obtiene inmediatamente que:

$$a(t; b) = b + t \left[- \frac{C(t) - C(0)}{t} \right] \cdot \phi(b) \quad (2.167)$$

Comparando este resultado con el ansatz de Hurley y Garrod, dado en la ecuacion (2.64) se obtiene que la M.G.O. esta dada como:

$$P(b, t) = - \frac{C(t) - C(0)}{t} \quad (2.168)$$

Por lo que la Matriz Generalizada de Onsager esta determinada por la matriz de correlacion, cuando el proceso estocastico que caracteriza las fluctuaciones alrededor de equilibrio es uno Markoffiano Lineal.

Procederemos finalmente a obtener la M.G.O. cuando el proceso estocastico es lineal pero no-Markoffiano. Definiremos este proceso, como aquel en que $P(a, t|b)$ satisface una ecuacion de Fokker-Planck lineal con memoria^{eq} del siguiente tipo:

$$\frac{\partial P_{eq}(a, t|b)}{\partial t} = \int_0^t ds \left[\frac{\partial}{\partial a} \cdot [M(s) \cdot a P_{eq}(a, t-s|b)] + \frac{\partial}{\partial a} \frac{\partial}{\partial a} \cdot [Q(s) P_{eq}(a, t-s|b)] \right] \quad (2.169)$$

Esta ecuacion, se encuentra a partir de las ecuaciones cineticas exactas al considerar que el proceso es lento o sea que las variables de interes son gobernadas por un parametro de pequenez y ademas que la contribucion lineal es la mas importante en la velocidad de arrastre. Una discusion detallada sobre esta ecuacion esta en la referencia (6). La solucion estacionaria de (2.169) sigue siendo una gaussiana y la matriz $Q(t)$ satisface la relacion de Einstein:

$$C(t) = \frac{1}{2} (M(t) \cdot g^{-1} + g^{-1} \cdot M(t)^T) \quad (2.170)$$

las variables de Regresión de Onsager satisfacen la siguiente ecuación de movimiento:

$$\frac{d a(t; b)}{d t} = - \int_0^t ds M(s) \cdot a(t-s; b) \quad (2.171)$$

Donde $M(s)$ es una matriz de estructura complicada, que fue dada explícitamente por primera vez por Robert Zwanzig⁽¹⁴⁾.

Tomando la transformada de Laplace de la ecuación (2.104) obtenemos:

$$a(z; b) = [zU + M(z)]^{-1} \cdot b \quad (2.172)$$

en donde $a(z; b)$ denota la transformada de Laplace de las Variables de Regresión de Onsager, definida por:

$$a(z; b) = \int_0^{\infty} dt e^{-zt} a(t; b) \quad (2.173)$$

Multiplicando la ecuación (2.173) por b y tomando el promedio con la función de distribución de equilibrio, se obtiene que la transformada de Laplace para la función de correlación es dada por:

$$C(z) = [zU + M(z)]^{-1} \cdot C(0) \quad (2.174)$$

Combinando las ecuaciones (2.172) y (2.174), así como tomando la transformada inversa de Laplace, las variables de regresión de Onsager se pueden expresar en la forma:

$$a(t; b) = C(t) \cdot C^{-1}(0) \cdot b \quad (2.175)$$

la ecuación (2.175) es idéntica con (2.162), y la función de distribución estacionaria es la misma, así que un razonamiento similar al que hicimos para P.M.L. nos lleva a que la Matriz Generalizada de Onsager, es dada por la ecuación (2.168). Notese que aunque el resultado formal para la M.G.O. es el mismo que en el caso Markoffiano, la función de correlación tiene una expresión enteramente diferente que en el caso Markoffiano, ya que ahora viene dada por la transformada inversa de Laplace de (2.174).

Los resultados anteriores nos permiten concluir que cuando el proceso estocástico que caracteriza las fluctuaciones alrededor de equilibrio es LINEAL, ya sea Markoffiano o bien un proceso con memoria la Matriz Generalizada de Onsager es independiente del estado inicial y por tanto es determinada biunívocamente por la función de correlación la cual puede ser encontrada a partir de modelos microscópicos.

REFERENCIAS.

- 1.- Onsager, L., Phys. Rev., 37, 405, (1931).
- 2.- Onsager, L., Phys. Rev., 38, 2265, (1931).
- 3.- Casimir, H. B. G., Rev. Mod. Phys. 17, 343, (1945).
- 4.- Stratonovich, R. L., Topics in the theory of random noise. Vol I, Gordon and Breach, 1963.
- 5.- Lax, M., Rev. Mod. Phys. 32, No. 1, 25, (1960).
- 6.- J.L. del Río and L.S. - García Colín. Rev. Mex. Fis. 28, No.1, 57, (1981).
- 7.- J. Hurley and C. Garrod, Phys. Rev. Lett. 48, 1575, (1982).
- 8.- "Further generalization of the Onsager reciprocity theorem", L.S. García-Colín and J.L. del Río-Correa, Physical Review A, vol. 30, Number 6, page 3314, December 1984.
- 9.- De Groot, S. R. and Mazur P. Non-equilibrium Thermodynamics. North Holland, 1969.
- 10.- C. Garrod and J. Hurley J. Stat. Phys. 29, 33, (1982).
- 11.- C. Garrod, Phys. Rev. A, 26, 3525, (1982).
- 12.- C. Garrod and J. Hurley, Phys. Rev. A, 27, 1487, (1983).
- 13.- Chandrasekhar, S., Rev. Mod. Phys. 15, 1, (1943).
- 14.- R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 40, 2527,(1964).

C A P I T U L O I I I

I N T R O D U C C I O N

Como se ha visto en el Capitulo II, para mostrar el teorema de Onsager, es necesario llevar a cabo un análisis semifenomenológico en donde es esencial la hipótesis de regresión de fluctuaciones. Esta hipótesis nos permite encontrar las ecuaciones de movimiento para las variables de regresión, a partir del conocimiento de las ecuaciones macroscópicas de movimiento. Ahora bien ¿bajo que condiciones es válida la hipótesis de regresión?. Esta pregunta puede contestarse al estudiar, a partir de primeros principios, tanto las variables de regresión como las variables macroscópicas y analizar la manera en que están relacionadas ambas.

Las variables de regresión están definidas para sistemas en un estado añejado, que es un sistema que se encuentra en el estado de equilibrio macroscópico, con el cual no se tiene ninguna interacción. Las variables de regresión describen el comportamiento PROMEDIO de las fluctuaciones del sistema añejado alrededor del estado de equilibrio.

Las observables macroscópicas describen el comportamiento promedio durante la relajación de un sistema que se prepara inicialmente en un estado de equilibrio constreñido, al cual repentinamente le son removidas algunas de las constricciones, ello ocasiona que el sistema evolucione a un nuevo estado de equilibrio compatible con los nuevos valores de las constricciones. De aquí vemos que las variables macroscópicas describen, en PROMEDIO, la evolución temporal de un sistema que se prepara inicialmente en un estado fuera de equilibrio, por medio de ciertas constricciones, y tiende a un estado de equilibrio al ser removidas algunas constricciones iniciales. De manera que no es inmediato inferir que ambas variables, las de regresión y las asociadas con observables macroscópicas, tengan la MISMA evolución temporal.

El objetivo del presente capítulo es encontrar la relación entre las observables macroscópicas y las variables de regresión de Onsager, lo cual nos permitirá ver las condiciones bajo las cuales es válida la hipótesis de regresión de fluctuaciones, y tener una guía que nos permita generalizar esta hipótesis.

EVOLUCION AL ESTADO DE EQUILIBRIO.

Empezaremos el análisis microscópico mostrando que para garantizar que un sistema de muchos cuerpos evolucione al estado de equilibrio termodinámico, es necesario suponer que el sistema sea "mezclado" (Mixing). Esta hipótesis es necesaria ya que las ecuaciones microscópicas de movimiento son reversibles y es preciso introducir una hipótesis adicional para que aparezca la irreversibilidad (1,2).

Definición: Se dice que un sistema es "mezclado" (Mixing), si para todo par de funciones cuadráticamente integrables $F(\Gamma_t)$ y $G(\Gamma_0)$ se satisface:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle F(\Gamma_t) G(\Gamma_0) \rangle_E = \langle F(\Gamma_0) \rangle_E \langle G(\Gamma_0) \rangle_E \quad (3.1)$$

En donde $\langle \dots \rangle_E$ denota el promedio tomado con un ensemble microcanónico correspondiente a una energía E del sistema, de manera que:

$$\langle \dots \rangle_E = \int d\Gamma \dots \frac{\delta(H(\Gamma) - E)}{\Omega(E)} \quad (3.2)$$

Para ver las implicaciones de que el sistema sea mezclado, mostraremos primeramente que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} g_{n-e}(E, a, t) = g_{eq}(E, a) \quad (3.3)$$

Como dentro de las funciones fase asociadas con observables macroscópicas, se encuentra la Hamiltoniana $H(\Gamma)$, la cual es una invariante del sistema, el conjunto de funciones fase es $(H(\Gamma), A(\Gamma))$.

En el nivel de descripción mesoscópico la función de distribución está dada por:

$$\begin{aligned} g_{n-e}(E, a, t) &= \int d\Gamma_0 \rho(\Gamma_0, 0) \delta(H(\Gamma) - E) \delta(A(\Gamma_t) - a) \\ &= \langle \rho(\Gamma_0, 0) \delta(A(\Gamma_t) - a) \rangle_E \Omega(E) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Tomando el límite para tiempos grandes en la ecuación (3.4) tenemos que,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} g_{n-e}(E, a, t) = \Omega(E) \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \rho(\Gamma_0, 0) \delta(A(\Gamma_t) - a) \rangle_E \quad (3.5)$$

Como el sistema es mezclado se satisface que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \rho(\Gamma_0, 0) \delta(A(\Gamma_t) - a) \rangle_E = \langle \rho(\Gamma_0, 0) \rangle_E \langle \delta(A(\Gamma_0) - a) \rangle_E \quad (3.6)$$

El promedio de la función de distribución inicial en el espacio fase es:

$$\begin{aligned} \langle \rho(\Gamma_0) \rangle_E &= \int d\Gamma \rho(\Gamma_0) \frac{\delta(H(\Gamma) - E)}{\Omega(E)} \\ &= \frac{g_{n-e}(E, 0)}{\Omega(E)} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Como la Hamiltoniana es una invariante de movimiento del sistema, se sigue que:

$$g_{n-e}(E, t) = \int d\Gamma \rho(\Gamma, t) \delta(H(\Gamma) - E) = g_{n-e}(E, 0) \quad (3.8)$$

Lo cual implica que:

$$g_{eq}(E) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt g_{n-e}(E, t) = g_{n-e}(E, 0) \quad (3.9)$$

Debido a la invariancia de la Hamiltoniana, de (3.8) y (3.9) se tiene:

$$g_{n-e}(E, t) = g_{n-e}(E, 0) = g_{eq}(E) \quad (3.10)$$

Utilizando (3.7) y (3.10) dentro de la ecuación (3.6), vemos que la condición de mezclado implica:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \rho(\Gamma_0, 0) \delta(A(\Gamma_t) - a) \rangle_E = \frac{g_{eq}(E)}{\Omega(E)} \langle \delta(A(\Gamma_0) - a) \rangle_E \quad (3.11)$$

El comportamiento para tiempos grandes de la función de distribución mesoscópica se obtiene al utilizar este resultado dentro de la ecuación (3.5), de manera que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} g_{n-e}(E, a, t) = g_{eq}(E) \langle \delta(A(\Gamma_0) - a) \rangle_E \quad (3.12)$$

Evaluaremos ahora la función de distribución alrededor de equilibrio, para lo cual utilizaremos el hecho de que:

$$\rho_{eq}(\Gamma) = \phi(H(\Gamma)) \quad (3.13)$$

Aplicando la ecuación (3.4) al caso del estado de equilibrio, tenemos que,

$$g_{eq}(E, a) = \int d\Gamma \phi(H(\Gamma)) \delta(H(\Gamma)-E) \delta(A(\Gamma)-a)$$

$$= \phi(E) \Omega(E) \langle \delta(A(\Gamma_0)-a) \rangle_E \quad (3.14)$$

En tanto que la función de distribución para la energía está dada por:

$$g_{eq}(E) = \int d\Gamma \phi(H(\Gamma)) \delta(H(\Gamma)-E)$$

$$= \phi(E) \Omega(E) \quad (3.15)$$

vemos que de acuerdo a este resultado, al usarse en la ecuación (3.14) se tiene:

$$g_{eq}(E, a) = g_{eq}(E) \langle \delta(A(\Gamma_0)-a) \rangle_E \quad (3.16)$$

Combinando las ecuaciones (3.12) y (3.16) se demuestra que cuando el sistema esta mezclado el comportamiento para tiempos grandes de la función de distribución de no equilibrio esta dada por la ecuación (3.3)

Mostraremos ahora que si el sistema esta mezclado el valor promedio de cualquier función dinámica $\phi(\Gamma_t)$ tiende a un valor estacionario en el límite cuando $t \rightarrow \infty$.

El valor promedio de una función fase esta definido como:

$$\langle \phi(\Gamma_t) \rangle_{n-e} = \int d\Gamma_0 \rho(\Gamma_0) \phi(\Gamma_t) \quad (3.17)$$

el cual se puede reescribir en la siguiente forma:

$$\langle \phi(\Gamma_t) \rangle_{n-e} = \int dE \int d\Gamma_0 \rho(\Gamma_0) \phi(\Gamma_t) \delta(H(\Gamma_0)-E)$$

$$= \int dE \Omega(E) \langle \rho(\Gamma_0) \phi(\Gamma_t) \rangle_E \quad (3.18)$$

Tomando el límite cuando $t \rightarrow \infty$ de (3.18) y usando que el sistema esta mezclado se obtiene:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \varphi(\Gamma_t) \rangle_{n-e} &= \int dE \Omega(E) \langle \rho(\Gamma_0) \rangle_E \langle \varphi(\Gamma_0) \rangle_E \\ &= \int dE g_{eq}(E) \langle \varphi(\Gamma_0) \rangle_E \end{aligned} \quad (3.19)$$

donde la segunda igualdad se obtiene usando (3.7) y (3.10). El último término de (3.19), se puede expresar como un promedio sobre el espacio fase, al utilizar (3.15) e intercambiar el orden de integración; de manera que:

$$\int dE g_{eq}(E) \langle \varphi(\Gamma_0) \rangle_E = \int d\Gamma_0 \rho(\Gamma_0) \int dE \varphi(E) \delta(H(\Gamma_0) - E) \quad (3.20)$$

Haciendo la integración sobre la energía y usando (3.13) se obtiene:

$$\begin{aligned} \int dE g_{eq}(E) \langle \varphi(\Gamma_0) \rangle_E &= \int d\Gamma_0 \rho_{eq}(\Gamma_0) \varphi(\Gamma_0) \\ &= \langle \varphi(\Gamma_0) \rangle_{eq} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Introduciendo este resultado en (3.19) se llega a:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \varphi(\Gamma_t) \rangle_{n-e} = \langle \varphi(\Gamma_0) \rangle_{eq} \quad (3.22)$$

De manera que si el sistema esta mezclado, cuando el tiempo tiende a infinito, el valor promedio de cualquier función dinámica tiende a tomar su valor promedio en equilibrio.

De esta discusión concluimos que cuando el sistema esta mezclado, podemos garantizar el comportamiento irreversible de los valores promedios asociados con las observables de un sistema de muchos cuerpos.

DETERMINACION DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION FASE INICIAL

Procederemos ahora a determinar la funcion de distribucion fase inicial, de un sistema que se prepara inicialmente en un estado fuera de equilibrio. Esto se logra con constricciones externas, a un tiempo que llamaremos el tiempo cero; se relajan algunas constricciones, ocasionando que el sistema evolucione a un nuevo estado de equilibrio compatible con los nuevos valores de las constricciones.

La información de que disponemos para encontrar la funcion de distribucion inicial es la siguiente:

a) Debe de estar adecuadamente normalizada:

$$\int d\Gamma_0 \rho(\Gamma_0, 0) = 1 \quad (3.23)$$

b) Supondremos que se conoce toda la INFORMACION MESOSCOPICA INICIAL acerca del sistema, esto es, conocemos la funcion de distribucion de las fluctuaciones en el estado inicial, $g_{n-e}(a, 0)$, despues de haber removido la constriccion, cuya expresion en terminos de la funcion de distribucion fase inicial es:

$$\int d\Gamma_0 \rho(\Gamma_0, 0) \delta(H(\Gamma) - E) G(a, 0) = g_{n-e}(E, a, 0) \quad (3.24)$$

Aquí denotamos por $G(a, t)$ la hipercelda fase, definida como:

$$G(a, t) = \phi(A(\Gamma_t) - a) \quad (3.25)$$

c) Para garantizar que el sistema para tiempos grandes tiende al estado de equilibrio final, supondremos que el sistema es mezclado.

La función de distribucion fase inicial se encuentra al maximizar la entropia sujeta a las constricciones dadas por las ecuaciones (3.23) y (3.24).

La entropia del sistema en el estado inicial es, de acuerdo con J. W. Gibbs⁽¹¹⁾

$$S(0) = -k \int d\Gamma \rho(\Gamma_0, 0) \ln \rho(\Gamma_0, 0) \quad (3.26)$$

Para maximizar (3.26) sujeta a las constricciones (3.23) y (3.24), construimos la funcional auxiliar:

$$I(0) = \int d\Gamma_0 \rho(\Gamma_0, 0) \left\{ -k \ln \rho(\Gamma_0, 0) - \alpha \int dE \left[da \nu(E, a) \delta(H(\Gamma) - E) \phi(A(\Gamma_0) - a) \right] \right\}$$

En esta ecuación, α es un parametro indeterminado de Lagrange, y $\nu(E, a)$ es una funcion indeterminada de la energia y

de las otras observables del sistema.

La variación de la funcional $I(0)$ con respecto a un cambio en la función de distribución inicial $\delta\rho$ debe de anularse, por lo que $\delta I(0)=0$. Si ahora llevamos a cabo la variación obtenemos que,

$$\delta I(0) = \int d\Gamma_0 \delta\rho(\Gamma_0, 0) \{-k - k \ln \rho(\Gamma_0, 0) - \alpha - \mu(H(\Gamma), A(\Gamma_0))\}$$

La condición de que la variación se anule, nos lleva a,

$$-k - k \ln \rho(\Gamma_0, 0) - \alpha - \mu(H(\Gamma), A(\Gamma_0)) = 0$$

Esta ecuación implica que la función de distribución inicial que maximiza la entropía sujeta a las constricciones de que la función de distribución este normalizada, y de que la función de distribución mesoscópica inicial es conocida, esta dada por:

$$\rho(\Gamma_0, 0) = C \exp[-\mu(H(\Gamma), A(\Gamma_0))] \quad (3.27)$$

Aquí, la constante C y la función μ están determinadas al exigir que (3.27) satisfaga las ecuaciones de restricción (3.23) y (3.24). De esta manera, introduciendo (3.27) dentro de (3.24), podemos determinar la función μ en términos de la función de distribución mesoscópica inicial, a saber,

$$C \Omega(E) \langle \delta(A(\Gamma_0) - a) \rangle \exp[-\mu(E, a)] = g_{n-eq}(E, a, 0)$$

de donde inmediatamente obtenemos que,

$$C \exp[-\mu(E, a)] = \frac{g_{n-eq}(E, a, 0)}{\Omega(E) \langle \delta(A(\Gamma_0) - a) \rangle_E} \quad (3.28)$$

La condición de que el sistema sea mezclado se introduce, al utilizar las ecuaciones (3.15) y (3.16) para expresar el promedio $\langle \delta(A(\Gamma_0) - a) \rangle_E$ en términos de la función de distribución de equilibrio, de manera que,

$$\langle \delta(A(\Gamma_0) - a) \rangle_E = \frac{g_{eq}(E, a)}{\phi(E) \Omega(E)}$$

utilizando este resultado en (3.28), se llega a:

$$C \exp[-\mu(E, a)] = \frac{\phi(E) g_{n-eq}(E, a, 0)}{g_{eq}(E, a)} \quad (3.29)$$

Usando (3.29) en (3.27), así como la ecuación (3.13), obtenemos que la función de distribución inicial está dada por,

$$\rho(\Gamma_0, 0) = \rho_{eq}(\Gamma) \frac{g_{n-eq}(H(\Gamma), A(\Gamma_0), 0)}{g_{eq}(H(\Gamma), A(\Gamma_0))} \quad (3.30)$$

La ecuación (3.30) establece que la función de distribución de fase inicial es el producto de la función de distribución del estado de EQUILIBRIO FINAL, por una función de las funciones fase asociadas a las observables. Este tipo de funcionalidad para la función de distribución inicial es el que habitualmente es PROPUESTO en la literatura^(12,13,14). La demostración anterior es un resultado original y no publicado del presente trabajo.

CONEXION ENTRE LA PROBABILIDAD CONDICIONAL EN Y FUERA DE EQUILIBRIO

La ecuación $a(t)=A(\Gamma,t)$ define un proceso estocástico debido a que el punto fase Γ es una variable aleatoria. Las características de tal proceso estocástico, dependen de la función de distribución que obedezca Γ . Cuando Γ obedece una función de distribución de equilibrio (p.e. microcanónica, canónica ó gran canónica), el proceso $a(t)=A(\Gamma,t)$ es utilizado por Onsager para definir sus variables de regresión, gracias a las cuales cuando se introduce la hipótesis de regresión, es posible llevar la descripción del sistema fuera de equilibrio a un problema de fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio (p.e. fluctuaciones un sistema añejado).

En esta sección veremos de que manera están relacionados el procesos estocástico $a(t)=A(\Gamma,t)$, cuando el punto fase tiene una función de distribución de no-equilibrio, dada por la evolución temporal de la ecuación (3.30), con el mismo proceso estocástico cuando Γ tiene una distribución de equilibrio. La relación entre ambos procesos estocásticos es sumamente importante, ya que nos permite entender a partir de primeros principios bajo que condiciones es válida la hipótesis de regresión.

Mostraremos ahora que cuando la función de distribución inicial es de la forma dada en (3.30), existe una conexión entre el proceso estocástico que caracteriza a un sistema fuera de equilibrio, con el proceso estocástico asociado al mismo sistema cuando se encuentra en el estado de equilibrio final.

Un proceso estocástico $x(t)$ está caracterizado por el conjunto de funciones de distribución $g_K(x_1, t_1; \dots; x_K, t_K) dx_1 \dots dx_K$, que dan la probabilidad conjunta de que $x(t)$ tome valores en el intervalo (x_1, x_1+dx_1) al tiempo $t_1; \dots; (x_K, x_K+dx_K)$ al tiempo t_K .

En particular el proceso estocástico $a(t)=A(\Gamma_t)$ asociado con la evolución de un sistema fuera de equilibrio esta caracterizado por la jerarquia de funciones de distribución:

$$g_k^{n-e}(a_1, t_1; \dots; a_k, t_k) = \int d\Gamma_0 \rho(\Gamma_0, 0) \delta(A(\Gamma_{t_1}) - a_1) \dots \delta(A(\Gamma_{t_k}) - a_k) \quad (3.31)$$

En tanto que la jerarquia que caracteriza el proceso $a(t)=A(\Gamma_t)$ cuando el sistema se encuentra en el estado de equilibrio es:

$$g_k^{eq}(a_1, t_1; \dots; a_k, t_k) = \int d\Gamma_0 \rho_{eq}(\Gamma_0, 0) \delta(A(\Gamma_{t_1}) - a_1) \dots \delta(A(\Gamma_{t_k}) - a_k) \quad (3.32)$$

Como la función fase inicial es de la forma:

$$\rho(\Gamma_0, 0) = \rho_{eq}(\Gamma) \phi(H(\Gamma), A(\Gamma_0)) \quad (3.33)$$

al utilizar esta función fase inicial, así como la expresión para $g_2^{n-e}(a, t; b, 0)$ que se obtiene de (3.31), se encuentra que,

$$g_2^{n-e}(a, t; b, 0) = \phi(E, b) g_2^{eq}(a, t; b, 0) \quad (3.34)$$

de (3.30) se sigue que $\phi(E, b)$ esta dada por:

$$\phi(E, b) = \frac{g_1^{n-e}(b, 0)}{g^{eq}(b)} \quad (3.35)$$

de las ecuaciones (3.34), (3.35), así como de la definición de la probabilidad condicional:

$$P(a, t | b, 0) = \frac{g_2(a, t; b, 0)}{g_1(b, 0)} \quad (3.36)$$

obtenemos finalmente el resultado,

$$P_{n-e}(a, t | b, 0) = P_{eq}(a, t | b) \quad (3.37)$$

El resultado anterior es sumamente importante, ya que conecta el proceso estocástico $A(\Gamma_t)$ cuando el sistema esta fuera de equilibrio, con este mismo proceso cuando el sistema se encuentra en su estado de equilibrio final. Esta propiedad es básica para entender bajo que condiciones de carácter microscópico es válida la hipótesis de regresión de fluctuaciones de Onsager. La expresión (3.37) fue mostrada por primera vez por P. Mazur⁽³⁾, razón por la cual es conocido como el lema de Mazur. Debido a la importancia de este resultado lo enunciamos y discutimos a continuación.

LEMA DE MAZUR.

En un sistema que se ha preparado en un estado inicial de NO-EQUILIBRIO por medio de constricciones externas. Cuando algunas de estas constricciones son relajadas en un instante, ($t=0$), de manera que en ese instante la funcion de distribucion fase es:

$$\rho(\Gamma_0, 0) = \rho_{eq}(\Gamma) \Phi(H(\Gamma), A(\Gamma)) \quad (3.38)$$

La probabilidad condicional de que las funciones fase $A(\Gamma)$ asociadas con las observables del sistema tomen a un tiempo t un valor en el intervalo $(a, a+da)$, dado que inicialmente tenian un valor b , $P_{n-e}(a, t | b, 0) da$. ES LA MISMA que la probabilidad condicional ρ_{eq} que las funciones fase $A(\Gamma)$, en el ESTADO DE EQUILIBRIO FINAL, (al cual llega el sistema despues de que se relajaron algunas constricciones) tomen un valor en el intervalo $(a, a+da)$ al tiempo $t+\tau$, dado que al tiempo τ las funciones fase tenian un valor b , $P_{eq}(a, t+\tau | b, \tau) da$, recordando que en este último caso el sistema llega espontáneamente al estado en el que las funciones fase tienen el valor b , ya que EL SISTEMA LLEGO POR UNA FLUCTUACION NATURAL. En simbolos se tiene que:

$$P_{n-e}(a, t | b, 0) = P_{eq}(a, t+\tau | b, \tau) \quad (3.39)$$

Esta igualdad solo es válida cuando una medida sobre el sistema nos indica que al tiempo inicial las funciones fase toman un valor $A(\Gamma_0)=b$, y la funcion de distribucion inicial es representada en el espacio fase de acuerdo al postulado de igualdad de probabilidades a priori, por un conjunto representativo con densidad uniforme diferente de cero para aquella region del espacio fase en donde $b \leq A(\Gamma_0) \leq b+db$, asi,

$$P_{n-e}(a, t_2 | b, t_1) \neq P_{eq}(a, t_2 | b, t_1) \quad (3.40)$$

Como veremos, esta desigualdad se debe a que las densidades fase en y fuera de equilibrio difieren en sus propiedades ante un corrimiento en el origen del tiempo, ya que la de equilibrio es invariante ante una translacion temporal, en tanto que la segunda no tiene esta propiedad. Como la funcion de distribucion fase fuera de equilibrio, no es una solucion estacionaria de la ecuacion de Liouville, se tiene que:

$$\rho(\Gamma, t) \neq \rho(\Gamma, t+\tau)$$

lo cual implica que la probabilidad condicional de no-equilibrio no es estacionaria, o sea;

$$P_{n-e}(a, t_2 | b, t_1) \neq P_{n-e}(a, t_2 - t_1 | b, 0)$$

Por otra parte $P(a, t | b, t)$ si es estacionaria, ya que la función de distribución fase de equilibrio es invariante ante un corrimiento temporal. De esta manera,

$$P_{eq} (a, t_2 | b, t_1) = P_{eq} (a, t_2 - t_1 | b, 0)$$

De este último par de ecuaciones y de la ecuación (3.39) se sigue la desigualdad (3.40). Así la igualdad entre las densidades de probabilidad condicional de equilibrio y de no-equilibrio solamente es válida para $t_1=0$, pero no para valores arbitrarios del tiempo.

LAS VARIABLES DE GRANO GRUESO

Proseguiremos nuestro análisis con una breve revisión sobre las variables de grano grueso, las cuales se utilizan en varios tratamientos de la Mecánica Estadística de Procesos Irreversibles(4)

Como $A(\Gamma) = \{A_k(\Gamma)\}$ es el conjunto completo de funciones fase asociadas con las observables macroscópicas del sistema, las cuales se denotan por $\alpha(t)$, la relación entre ambas esta dada por la siguiente expresión:

$$\alpha(t) = \int d\Gamma_0 \rho(\Gamma_0, 0) A(\Gamma_t) \quad (3.41)$$

Esta ecuación se llamará la relación micro-macroscópica.

Otra cantidad que nos proporciona una información más detallada del sistema es la probabilidad de que $a_1 < A(\Gamma_{t_1}) < a_1 + da_1$, para $i = 1, \dots, k$. Esta cantidad puede expresarse en términos de la función de distribución inicial como:

$$g_k^{n-e}(a_1, t_1; \dots; a_k, t_k) = \int d\Gamma_0 \rho(\Gamma_0, 0) \delta(A(\Gamma_{t_1}) - a_1) \dots \delta(A(\Gamma_{t_k}) - a_k) \quad (3.31)$$

La ecuación (3.31) es llamada la relación micro-mesoscópica.

Podemos ahora expresar las observables macroscópicas en términos de cantidades mesoscópicas, utilizando la identidad:

$$A(\Gamma_t) = \int da a \delta(A(\Gamma_t) - a) \quad (3.42)$$

sustituyendo (3.42) en (3.41) y utilizando la ecuación (3.31), se obtiene que:

$$\alpha(t) = \int da a g_1^{n-e}(a, t) \quad (3.43)$$

Usando la relación:

$$g_1^{n-e}(a, t) = \int db g_1^{n-e}(b, 0) P_{n-e}(a, t | b, 0) \quad (3.44)$$

las observables macroscópicas se pueden expresar como:

$$\alpha(t) = \int db g_1^{n-e}(b, 0) a_{cg}(t; b) \quad (3.45)$$

donde $a_{cg}(t; b)$ son las llamadas variables de grano grueso, definidas por:

$$a_{cg}(t; b) = \int da a P_{n-e}(a, t | b, 0) \quad (3.46)$$

De esta ecuación vemos que la evolución temporal para las variables de grano grueso, se puede encontrar si se conoce la ecuación cinética para la densidad de probabilidad condicional de no-equilibrio, $P_{n-e}(a, t | b, 0)$. Este problema será discutido en el Capítulo IV.

VARIABLES DE GRANO GRUESO Y VARIABLES DE REGRESION

El lema de Mazur nos permite encontrar la conexión entre dos puntos de vista aparentemente distintos en Mecánica Estadística de Procesos Irreversibles. El primero de ellos es el enfoque de Onsager⁽⁵⁾, M.S. Green⁽⁶⁾ y R. Kubo⁽⁷⁾ en el cual se estudia la dinámica de fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio y con ayuda del POSTULADO de regresión de fluctuaciones de Onsager se obtiene el comportamiento de los sistemas fuera de equilibrio.

El segundo punto de vista analiza la relajación al equilibrio de un sistema el cual se prepara inicialmente en un estado de equilibrio constreñido, al cual repentinamente se le remueve alguna restricción de manera que el sistema evoluciona a un nuevo estado de equilibrio compatible con las nuevos valores de las constricciones. Este punto de vista refleja fielmente la manera experimental en que se estudian los procesos irreversibles y fué introducido en Mecánica Estadística por R. Zwanzig⁽⁸⁾, H. Mori^(9,10), y sus colaboradores. Una implicación muy importante del Lema de Mazur es que nos permite conocer bajo que condiciones es posible relacionar los dos puntos de vista antes mencionados.

Primeramente notemos que el Lema de Mazur implica que las variables de grano grueso utilizadas en el estudio de relajación de un sistema son idénticas con las variables de regresión de Onsager. Para ello basta recordar que las variables de grano grueso están dadas por,

$$a_{cg}(t; b) = \int da a P_{n-e}(a, t | b, 0) \quad (3.46)$$

por el Lema de Mazur, se tiene que:

$$P_{n-e} (a, t | b, 0) = P_{eq} (a, t | b) \quad (3.39)$$

de manera que sustituyendo (3.39) en (3.46) se obtiene:

$$a_{cg}(t; b) = a(t; b) \quad (3.47)$$

De este resultado concluimos que en el caso en que la función de distribución inicial sea de la forma establecida por la ecuación (3.30), las variables de regresión de Onsager, son precisamente las variables de grano grueso utilizadas para describir la evolución promedio de un sistema fuera de equilibrio. Esto justifica el estudio de las fluctuaciones en un sistema anejado a partir de primeros principios, para encontrar la evolución temporal de las variables de regresión.

En efecto conociendo dicha evolución, es posible encontrar la forma de las ecuaciones de transporte a partir de primeros principios, ya que como se sigue de (3.45) y (3.47), las ecuaciones de transporte son:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \int db g_1^{n-e}(b, 0) \frac{da(t; b)}{dt} \quad (3.48)$$

Consecuentemente, para conocer las ecuaciones de transporte se requiere en general de la ecuación de movimiento para las Variables de Regresión de Onsager (VRO) y además del conocimiento de la función de distribución inicial fuera de equilibrio. Sin embargo en el caso de que la ecuación de movimiento para las VRO sea LINEAL, podemos prescindir del conocimiento explícito de $g_1^{n-e}(b, 0)$, obteniéndose que las ecuaciones de transporte también son lineales y de la MISMA forma matemática que las ecuaciones de movimiento para las variables de regresión.

De lo anterior concluimos:

1) Es posible describir la evolución temporal de un sistema fuera de equilibrio, a partir del conocimiento de la dinámica de fluctuaciones del sistema alrededor de su estado de equilibrio final, y del conocimiento de la función de distribución de fluctuaciones de no equilibrio al tiempo inicial.

11) La hipótesis de regresión de fluctuaciones de Onsager, es válida cuando la función de distribución fase inicial es de la forma (3.38) y las VRO satisfacen una ecuación de movimiento LINEAL.

iii) La hipótesis de regresión, se cumple sea o no lineal la ecuación de evolución para las VRO, cuando la función de distribución inicial fuera de equilibrio sea:

$$g_1^{n-e}(b, 0) = \delta(b-a_0) \quad (3.49)$$

en cuyo caso las observables macroscópicas son idénticas con las variables de regresión, como se puede ver de las ecuaciones (3.45), (3.47) y (3.49).

REFERENCIAS.

- 1.- L.E. Reichl. A Modern Course in Statistical Physics. Cap. 8. University of Texas Press, Austin 1980.
- 2.- O. Penrose. Reports in Progress on Physics, 42, 129, (1979)
- 3.- P. Mazur in Fundamental Problems in Statistical Mechanics. E.G.D. Cohen, ed. (North Holland, Amsterdam, 1969), p. 203.
- 4.- L. S. García-Colín and J.L. del Río, Physica 96A, 606, (1979)
- 5.- L. Onsager, Phys. Rev. 37, 405, (1931); 38, 2265, (1931)
- 6.- M. S. Green, J. Chem. Phys. 20, 1281, (1952); 22, 398, (1954).
- 7.- R. Kubo, M. Yokota and S. Nakajima, J. Phys. Soc. Jpn. (Tokyo) 12, 1203, (1957).
- 8.- R. Zwanzig, Phys. Rev. 124, 983, (1961).
- 9.- H. Mori and H. Fujisaka, Prog. Theor. Phys. 79, 764, (1973).
- 10.- H. Mori, H. Fujisaka, H. Shigematsu Prog. Theor. Phys. (Kyoto) 51, 109, (1974).
- 11.- J. W. Gibbs, Elementary Principles in Statistical Mechanics, Dover Publications, 1960.
- 12.- L. S. García-Colín and J.L. del Río. J. Stat. Phys. 16, No. 3, 235, (1977).
- 13.- L. S. García-Colín and R. Rodríguez. Phys. Rev. A.
- 14.- Duffy and Rubi, Phys. Rev. A.

C A P I T U L O I V

INTRODUCCION.

En este capítulo nos abocaremos a encontrar las ecuaciones de movimiento exactas para diversas cantidades meso y macroscópicas, a partir de las ecuaciones microscópicas que gobiernan la evolución temporal de un sistema clásico de muchos cuerpos. Con este objetivo en mente, utilizamos la técnica de operadores de proyección independientes del tiempo.

Dentro de la Mecánica Estadística de Procesos Irreversibles se han desarrollado dos teorías basadas en los operadores de proyección. La primera, desarrollada por Robert Zwanzig⁽¹⁾ establece una teoría Mecánico Estadística de procesos de transporte no lineales y no Markoffianos utilizando un proyector no lineal. A partir de la ecuación de Liouville obtiene la ecuación cinética para la función de distribución $g_{N-e}(a,t)$, que resulta ser una ecuación generalizada de Fokker-Planck, con ella obtiene ecuaciones de transporte no lineales y no Markoffianas.

Posteriormente H. Mori⁽²⁾ desarrolló otra técnica, aparentemente diferente, con objeto de encontrar a partir de primeros principios expresiones microscópicas para los coeficientes de transporte asociados a las relaciones lineales flujo-fuerza. Para ello utilizó un operador de proyección lineal y expuso la ecuación de movimiento para las funciones fase en la forma de una Ecuación generalizada de Langevin. A partir de ella encuentra la ecuación de evolución para la matriz de correlación, que le permite identificar a los coeficientes de transporte lineales.

En la década de los setentas, Mori^(3,4) y colaboradores usando la técnica desarrollada en 1965, pero con un proyector no lineal, obtienen la ecuación de Fokker-Planck generalizada en una forma distinta a la hecha por R. Zwanzig; sin embargo no es clara cual es la relación entre estos trabajos, dando la impresión de ser enfoques completamente diferentes al mismo problema.

Un esquema unificado de ambas técnicas de operadores de proyección fue llevado a cabo por L. Garcia-Colin S. y J. L. del Rio^(5,6) a finales de la década de los setentas. En este esquema se hace ver la similitud del punto de vista entre el formalismo de la Mecánica Cuántica y la Mecánica Estadística de Procesos Irreversibles, de tal forma que la técnica de Zwanzig, es el equivalente del esquema de Schrodinger, en tanto que la de Mori resulta ser el equivalente al esquema de Heisenberg en Mecánica Cuántica.

La manera en que presentamos la técnica de los operadores de proyección, no es la habitual en la literatura, ya que utilizamos una identidad entre operadores, que muestra todo su potencial cuando se generaliza la técnica de proyectores a situaciones donde los operadores de evolución no son hermíticos⁽¹⁷⁾. De hecho el punto de vista que aquí adoptamos esta más cercano a la deducción que hace Kawasaki⁽⁷⁾ de la ecuación de Langevin no lineal.

Usando identidades entre operadores es posible obtener varios resultados, a saber, la ecuación cinética para $g_{n-e}(a,t)$ en los esquemas de Zwanzig y Mori, las ecuaciones forward y backward para $P(a,t|b,0)$ y las ecuaciones de Langevin lineal y no-lineal.

Además, se encuentra la ley de regresión de fluctuaciones, que nos permite conocer los casos en que es válida la hipótesis de regresión de fluctuaciones de Onsager, y por último se encuentra la ecuación de movimiento para la matriz de correlación que es de gran utilidad para la identificación de los coeficientes de transporte en las citadas relaciones lineales.

Después de encontrar las ecuaciones cinéticas exactas que obedecen las probabilidades condicionales en y fuera de equilibrio, se introduce una aproximación llamada la aproximación de procesos lentos.

Demostremos que al considerar procesos lentos fuera de equilibrio, se obtienen un par de ecuaciones integrales muy parecidas a la condición de Smoluchowski, que como es bien conocido caracteriza a los procesos estocásticos markoffianos, sin embargo debido a que los procesos que involucran fluctuaciones fuera de equilibrio son no estacionarios las ecuaciones integrales resultantes no pueden reducirse a una condición similar a la de Smoluchowski, tratándose entonces de otro tipo de procesos que llamamos cuasi-markoffianos.

Por último, se demuestra que cuando se introduce la aproximación de procesos lentos dentro de las ecuaciones cinéticas que caracterizan a las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio, el par de ecuaciones integrales que se obtienen se pueden reducir directamente a la ecuación de Chapman-Kolmogorov, por lo tanto la aproximación de que el proceso sea lento, en el caso de fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio es completamente equivalente a considerar que estos procesos son markoffianos.

Estos resultados son de suma importancia, ya que normalmente se considera que la aproximación de que el proceso sea lento es equivalente a un proceso estocástico markoffiano, pero no se había demostrado que esta aproximación llevara a la ecuación integral de Chapman-Kolmogorov.

Se puede demostrar que cuando se introduce la consideración de que los procesos son lentos, se puede obtener la ley de incremento de entropía a partir de primeros principios. Este análisis se encuentra en la referencia (22):

"The Increase of entropy for slow processes"

J. L. del Rio-Correa

Physica 131A, 329, (1985).

que es uno de los artículos que avalan la presente tesis.

ANALOGIA ENTRE LA MECANICA ESTADISTICA DE PROCESOS
FUERA DE EQUILIBRIO Y LA MECANICA CUANTICA.

En esta seccion presentaremos la manera en que podemos establecer una analogia entre la Mecanica Cuantica y la Mecanica Estadistica de Procesos Irreversibles.

La idea central consiste en construir un espacio de Hilbert, \mathcal{H} , tal que las funciones fase sean vectores en tal espacio. \mathcal{H} posee una métrica w la cual es una funcion real de los invariantes del sistema y esta conectada con la función de distribución fase inicial. En este espacio se define un producto interno de tal forma que las cantidades de interés desde un punto de vista macroscópico o mesoscópico se expresen como productos internos de los vectores que constituyen \mathcal{H} .

Las funciones fase de interés son:

- i) Las funciones $A(\Gamma, t)$ asociadas con las observables macroscópicas $a(t)$.
- ii) Las funcionales $\delta(A(\Gamma, t) - a)$ asociadas con cantidades mesoscópicas tales como $g(a, t)$ y $P(a, t|b)$.
- iii) La función de distribución fase a todo tiempo $\rho(\Gamma, t)$.

A cada una de ellas le asociamos un vector en \mathcal{H} . Así para i) y ii) los vectores en el espacio de funciones son $A(\Gamma, t)$ y $G(a, t) = \delta(A(\Gamma, t) - a)$, que llamaremos los VECTORES PROPIEDAD y denotaremos genericamente por $O(\Gamma, t)$. La ecuación de movimiento de estos vectores es:

$$\frac{dO(\Gamma, t)}{dt} = iL O(\Gamma, t), \quad (4.1)$$

en donde iL denota el operador de Liouville clásico o cuántico.

A la función de distribución fase le asociaremos el VECTOR DE ESTADO $v(\Gamma, t)$, el cual junto con la métrica w esta definido por la relación:

$$\rho(\Gamma, t) = w(\Gamma) v(\Gamma, t) \quad (4.2)$$

La ecuación de movimiento, para el vector de estado está dada por:

$$\frac{dv(\Gamma, t)}{dt} = -iL v(\Gamma, t) \quad (4.3)$$

que se obtiene facilmente de la ecuación de Liouville.

El producto interno entre dos vectores A y B se define por la relación:

$$(A, B) = \int d\Gamma w(\Gamma) A(\Gamma) [B(\Gamma)]^* \quad (4.4)$$

donde $[B(\Gamma)]^*$ representa el complejo conjugado de $[B(\Gamma)]$. Esta definición nos permite expresar a las observables

macroscópicas o mesoscópicas $O(t)$ como un producto interno de los vectores en el espacio Γ . Así:

$$O(t) = (O(\Gamma, t), \nu(\Gamma, 0)) = (O(\Gamma, 0), \nu(\Gamma, t)) \quad (4.5)$$

y la función de correlación entre dos observables O_1 y O_2 es:

$$C_{1,2}(t) = (O_1(\Gamma, t), O_2(\Gamma, 0)) \quad (4.6)$$

Derivando con respecto al tiempo la expresión para las observables dada por (4.5), obtenemos la ecuación de evolución temporal para las observables:

$$\begin{aligned} \frac{dO(t)}{dt} &= \left(\frac{dO(\Gamma, t)}{dt}, \nu(\Gamma, 0) \right) \\ &= \left(O(\Gamma, 0), \frac{d\nu(\Gamma, t)}{dt} \right) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Tenemos entonces dos opciones para encontrar las ecuaciones de movimiento para las observables:

i) En la primera, se requiere del conocimiento de la ecuación de evolución temporal para el vector propiedad, lo que corresponde en Mecánica Cuántica a trabajar dentro del esquema de Heisenberg. Este punto de vista en Mecánica Estadística nos lleva al esquema de Mori.

ii) En la segunda, se necesita conocer la ecuación de movimiento para el vector de estado, lo cual en Mecánica Cuántica corresponde a utilizar la descripción de Schrodinger y en Mecánica Estadística corresponde al esquema de Zwanzig.

Para ver claramente la analogía con la Mecánica Cuántica, recordemos que el valor esperado de un operador \hat{O} asociado con una observable es dado por:

$$O(t) = \langle \psi(t) | \hat{O} | \psi(t) \rangle \quad (4.8)$$

en donde la dependencia temporal es llevada por el vector de estado $|\psi(t)\rangle$, el cual obedece la ecuación de Schrodinger dada por:

$$\frac{1}{2\pi} \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$$

La solución formal de la ecuación de Schrodinger es:

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle \quad (4.9)$$

donde $U(t)$ es el operador de evolución temporal:

$$U(t) = e^{-(2\pi i/h)Ht} \quad (4.10)$$

de aquí que el valor esperado del operador se pueda expresar como:

$$O(t) = \langle \psi(0) | \hat{O}_H(t) | \psi(0) \rangle \quad (4.11)$$

en donde ahora la dependencia temporal es llevada por el operador de Heisenberg:

$$\hat{O}_H(t) = U^*(t) \hat{O} U(t) \quad (4.12)$$

que satisface la ecuación de movimiento de Heisenberg⁽⁸⁾.

La analogía entre la Mecánica Estadística (M.E.) y la Mecánica Cuántica (M.C.), la obtenemos al comparar la relación (4.5), para las observables macroscópicas o mesoscópicas, con las ecuaciones (4.8) y (4.12) que dan los valores esperados para observables en la M.C. Cuando se adopta la interpretación estadística de la función de onda en Mecánica Cuántica⁽⁹⁾ vemos que el papel que juega $\rho(\Gamma, t)$ en la M.E., corresponde al que toma la densidad de probabilidad $\psi^*\psi$ en la M.C., ya que ambas cantidades obedecen una ecuación de conservación. De esta manera al considerar que la dependencia temporal de un sistema de muchos cuerpos es llevada por $\rho(\Gamma, t)$, estamos dentro del esquema equivalente al de Schrodinger. Por otra parte cuando consideramos que la dependencia temporal es gobernada por $O(\Gamma, t)$, se está describiendo la evolución temporal de la observable dentro de un esquema equivalente al de Heisenberg.

En Mecánica Estadística el paso de un esquema a otro es más simple que en el caso cuántico, y se lleva a cabo al utilizar la propiedad que el operador de Liouville es hermítico, o sea que satisface:

$$(A, LB) = (LA, B) \quad (4.13)$$

Así, consideremos la observable dada en el esquema de Zwanzig:

$$O(t) = (O(\Gamma, 0), \nu(\Gamma, t)) \quad (4.14)$$

La solución formal de (4.3) es:

$$\nu(\Gamma, t) = e^{-1Lt} \nu(\Gamma, 0) \quad (4.15)$$

Sustituyendo en (4.14) y utilizando la propiedad de hermicidad del operador de Liouville, se obtiene que,

$$O(t) = (O(\Gamma, t), \nu(\Gamma, 0)) \quad (4.16)$$

Puesto que por (4.1) se tiene:

$$O(\Gamma, t) = e^{1Lt} O(\Gamma, 0) \quad (4.17)$$

que es la expresión para las observables dentro del esquema de Mori.

IDENTIDADES DE ZWANZIG Y MORI.

Para entender fácilmente la técnica de operadores de proyección, mostraremos en esta sección dos identidades entre operadores que resultan básicas para entender los puntos de vista de Zwanzig y Mori, y que son centrales para generalizar la técnica a otros casos de interés.

Empezaremos por mostrar la identidad de Zwanzig, llamada así porque es la que da lugar a los resultados de este autor.

Denotaremos por:

$$L[F(t)] = \int_0^{\infty} dt e^{-zt} F(t) \quad (4.18)$$

la transformada de Laplace de una función $F(t)$.

Considerando el operador e^{Qt} , en donde Q es un operador arbitrario, pero independiente del tiempo, su transformada de Laplace es:

$$L[e^{Qt}] = \frac{1}{zU - Q} \quad (4.19)$$

donde U es el operador unidad. Ahora bien, (4.19) se puede expresar como:

$$L[e^{Qt}] = P \frac{1}{zU - Q} \cdot (1-P) \frac{1}{zU - Q} \quad (4.20)$$

donde P es un operador arbitrario independiente del tiempo. De la ecuación (4.19) es elemental ver que,

$$\begin{aligned} \frac{1}{zU - Q} &= \frac{1}{[zU - Q(1-P)] - QP} \\ &= \frac{1}{zU - Q(1-P)} + \frac{1}{zU - Q(1-P)} QP \frac{1}{zU - Q} \end{aligned} \quad (4.21)$$

donde hemos utilizado la identidad entre operadores:

$$\frac{1}{A + B} = \frac{1}{A} - \frac{1}{A} B \frac{1}{A + B} \quad (4.22)$$

esta identidad, permite mostrar que:

$$(1-P) \frac{1}{zU - Q(1-P)} = \frac{1}{zU - (1-P)Q} (1-P) \quad (4.23)$$

multiplicando la ecuación (4.21) por el operador $(1-P)$ y

IDENTIDADES DE ZWANZIG Y MORI.

Para entender fácilmente la técnica de operadores de proyección, mostraremos en esta sección dos identidades entre operadores que resultan básicas para entender los puntos de vista de Zwanzig y Mori, y que son centrales para generalizar la técnica a otros casos de interés.

Empezaremos por mostrar la identidad de Zwanzig, llamada así porque es la que da lugar a los resultados de este autor.

Denotaremos por:

$$L[F(t)] = \int_0^{\infty} dt e^{-zt} F(t) \quad (4.18)$$

la transformada de Laplace de una función $F(t)$.

Considerando el operador e^{Qt} , en donde Q es un operador arbitrario, pero independiente del tiempo, su transformada de Laplace es:

$$L[e^{Qt}] = \frac{1}{zU - Q} \quad (4.19)$$

donde U es el operador unidad. Ahora bien, (4.19) se puede expresar como:

$$L[e^{Qt}] = P \frac{1}{zU - Q} + (1-P) \frac{1}{zU - Q} \quad (4.20)$$

donde P es un operador arbitrario independiente del tiempo. De la ecuación (4.19) es elemental ver que,

$$\begin{aligned} \frac{1}{zU - Q} &= \frac{1}{[zU - Q(1-P)] - QP} \\ &= \frac{1}{zU - Q(1-P)} + \frac{1}{zU - Q(1-P)} QP \frac{1}{zU - Q} \end{aligned} \quad (4.21)$$

donde hemos utilizado la identidad entre operadores:

$$\frac{1}{A + B} = \frac{1}{A} - \frac{1}{A} B \frac{1}{A + B} \quad (4.22)$$

esta identidad, permite mostrar que:

$$(1-P) \frac{1}{zU - Q(1-P)} = \frac{1}{zU - (1-P)Q} (1-P) \quad (4.23)$$

multiplicando la ecuación (4.21) por el operador $(1-P)$ y

utilizando (4.23), se obtiene:

$$(1-P) \frac{1}{zU - Q} = \frac{1}{zU - (1-P)Q} (1-P) + \frac{1}{zU - (1-P)Q} (1-P)QP \frac{1}{zU - Q}$$

Introduciendo este resultado en la ecuación (4.20), y tomando la transformada inversa de Laplace, obtenemos la identidad de Zwanzig:

$$e^{Qt} = Pe^{Qt} + e^{(1-P)Qt} (1-P) + \int_0^t ds e^{(1-P)Qs} (1-P)QP e^{Q(t-s)} \quad (4.24)$$

Para encontrar la identidad de Mori, se expresa el operador:

$$e^{St} = [\exp(S^+t)]^+ \quad (4.25)$$

donde S^+ significa el operador adjunto a S . Usando la identidad de Zwanzig, con $Q = S^+$ y $P = R^+$, se tiene que:

$$\begin{aligned} \exp(S^+t) &= R^+ \exp(S^+t) + \exp\{(1-R^+)S^+t\} (1-R^+) \\ &+ \int_0^t ds \exp\{(1-R^+)S^+s\} (1-R^+)S^+R^+ \exp\{S^+(t-s)\} \end{aligned}$$

De esta manera la ecuación (4.25) toma la forma:

$$e^{St} = e^{St}R + (1-R)e^{S(1-R)t} + \int_0^t ds e^{S(t-s)} RS(1-R)e^{S(1-R)s}$$

utilizando la identidad:

$$(1-R)e^{S(1-R)t} = e^{(1-R)St} (1-R)$$

obtenemos finalmente:

$$e^{St} = e^{St}R + \int_0^t ds e^{S(t-s)} RSe^{(1-R)Ss} (1-R) + e^{(1-R)St} (1-R) \quad (4.26)$$

que es la identidad de Mori, la cual es esencialmente la adjunta a la identidad de Zwanzig. Ambas identidades son válidas para cualquier par de operadores Q y P (o S y R) independientes del tiempo, pero por lo demás arbitrarios. Así no se requiere que el operador Q (o S) sea Hermitiano, ni que P (o R) sean operadores de proyección.

TECNICA DE PROYECTORES

ESQUENA DE ZWANZIG.

En esta seccion presentaremos la tecnica de operadores de proyeccion de Zwanzig, originalmente utilizada para encontrar la ecuacion de evolución para $g_{n-e}(a,t)$. Se define el operador:

$$P_Z = \int db \frac{(\dots, G(b, 0))}{(1, G(b, 0))} G(b, 0) \quad (4.27)$$

Este operador tiene varias propiedades importantes que enumeramos a continuacion:

a) Es un operador de proyeccion, ya que es hermitiano e idempotente, o sea:

$$(A, P_Z B) = (P_Z A, B) \quad (4.28a)$$

$$(P_Z)^2 = P_Z \quad (4.28b)$$

b) Al aplicarlo a la funcional $G(a,0)$ la deja invariante para todo valor de a . Esto significa que P_Z proyecta sobre esta familia de vectores en el espacio de Hilbert,

$$P_Z G(a, 0) = G(a, 0) \quad (4.29)$$

c) La aplicacion del proyector al vector de estado $\nu(\Gamma, t)$, da como resultado:

$$P_Z \nu(\Gamma, t) = \int db \frac{g_{n-e}(b, t)}{(1, G(b, 0))} G(b, 0) \quad (4.30)$$

ya que la componente del vector de estado a lo largo de $G(a,0)$ es $g_{n-e}(a,t)$:

$$g_{n-e}(a, t) = (G(a, 0), \nu(\Gamma, t)) = (\nu(\Gamma, t), G(a, 0)) \quad (4.31)$$

donde la segunda igualdad se sigue de que $g_{n-e}(a,t)$ es real.

La selección para la funcion de peso $w(\Gamma)$ en el espacio de Hilbert, se hace de manera que sea compatible con la forma de la funcion de distribucion fase inicial, la cual es dada por:

$$p(\Gamma, 0) = p_{eq}(\Gamma) \frac{g_{n-e}(H(\Gamma), A(\Gamma))}{g_{eq}(H(\Gamma), A(\Gamma))} \quad (4.32)$$

Si escogemos la función de peso igual a la función de distribución de equilibrio final:

$$w(\Gamma) = \rho_{eq}(\Gamma) \quad (4.33)$$

implica que:

$$(1, G(b, 0)) = g_{eq}(b) \quad (4.34)$$

En este caso el proyector de Zwanzig toma la forma:

$$P_Z = \int db \frac{(\dots, G(b, 0))}{g_{eq}(b)} G(b, 0) \quad (4.35)$$

En lo que sigue consideraremos que dentro del conjunto de las funciones fase, se encuentra el hamiltoniano del sistema, cuando se requiera mostrarlo explícitamente usaremos la notación,

$$A(\Gamma) = [H(\Gamma), A'(\Gamma)] \quad (4.36a)$$

en donde $A'(\Gamma)$ denota el conjunto de funciones fase, que no incluyen al hamiltoniano. De manera análoga los valores numéricos de las funciones fase se indicarán en la forma:

$$b = [E, b'] \quad (4.36b)$$

Usando esta convención, la forma del vector de estado inicial es:

$$\nu(\Gamma, 0) = \int db \frac{g_{n-e}(b, 0)}{g_{eq}(b)} G(b, 0) \quad (4.37)$$

De (4.35) y (4.37) vemos que al aplicar el proyector de Zwanzig al vector de estado inicial, este permanece invariante:

$$P_Z \nu(\Gamma, 0) = \nu(\Gamma, 0) \quad (4.38)$$

Podemos interpretar geoméricamente el proyector de Zwanzig, diciendo que su efecto sobre cualquier vector del espacio de Hilbert es proyectarlo sobre el subespacio donde se encuentra el vector de estado al tiempo cero.

La ecuación cinética, que es la ecuación de movimiento para $g_{n-e}(a, t)$, se encuentra tomando la derivada temporal de (4.31) y expresando la ecuación de movimiento para el vector de estado con ayuda de la identidad de Zwanzig.

Por (4.3) y (4.15), la ecuación de movimiento del vector de estado se expresa en la forma:

$$\frac{d\nu(\Gamma, t)}{dt} = -iL e^{-iLt} \nu(\Gamma, 0) \quad (4.39)$$

Usando la identidad de Zwanzig con $Q=iL$ y $P=P_Z$, la ecuación (4.39) toma la forma:

$$\frac{dv(\Gamma, t)}{dt} = -iL \cdot P_Z v(\Gamma, t) - iL \cdot \exp\{-(1-P_Z)iLt\} \cdot (1-P_Z)v(\Gamma, 0) + \int_0^t ds \ iL \cdot \exp\{-(1-P_Z)iLs\} \cdot (1-P_Z)iLP_Z v(\Gamma, t-s)$$

Usando (4.38), el segundo término del lado derecho se anula, por lo que:

$$\frac{dv(\Gamma, t)}{dt} = -iL \cdot P_Z v(\Gamma, t) + \int_0^t ds \ iL \cdot \exp\{-(1-P_Z)iLs\} \cdot (1-P_Z)iLP_Z v(\Gamma, t-s) \quad (4.40)$$

Tomando la derivada de (4.31), se tiene:

$$\frac{dg_{n-e}(a, t)}{dt} = (G(a, 0), \frac{dv(\Gamma, t)}{dt}) \quad (4.41)$$

La ecuación cinética se obtiene usando (4.40) en (4.41), y después de algunas manipulaciones algebraicas se obtiene finalmente que,

$$\frac{dg_{n-e}(a, t)}{dt} = Z(a, t) g_{n-e}(a, t) \quad (4.42)$$

donde el operador de Zwanzig, $Z(a, t)$ se define como:

$$Z(a, t)f(a, t) = \int db \ i\Omega(a, b)f(b, t) - \int db \int_0^t ds \ K(a, b, t-s)f(b, s) \quad (4.43)$$

En la ecuación (4.43),

$$i\Omega(a, b) = \langle iL G(a, 0); b \rangle \quad (4.44a)$$

$$K(a, b, t) = \frac{(F(a, t), F(b, 0))}{g_{eq}(b)} = - \langle iLF(a, t); b \rangle \quad (4.44b)$$

$$F(a, t) = \exp\{(1-P)iLt\} \cdot (1-P)iLG(a, 0) \quad (4.44c)$$

donde el promedio sobre la hipercelda fase caracterizada por un valor b de las observables se define por:

$$\langle \dots; b \rangle = \frac{(\dots; G(b, 0))}{g_{eq}(b)} \quad (4.45)$$

La ecuación (4.42) es el punto de partida para obtener las ecuaciones meso y macroscópicas de un sistema dado usando el Esquema de Zwanzig.

ESQUEMA DE MORI.

Procederemos ahora a encontrar la ecuación cinética equivalente a la ecuación (4.42) utilizando el esquema de Mori. Para ello reescribimos la ecuación de evolución para la funcional $G(a, t) = \delta(A(\Gamma, t) - a)$ conocida como la hipercelda fase, que esta asociada con cantidades mesoscópicas tales como $g(a, t)$ y $P(a, t | b)$.

Expresaremos la ecuación para la hipercelda fase, en dos formas alternativas utilizando las identidades de Mori y de Zwanzig.

La ecuación de movimiento para la hipercelda fase es:

$$\frac{dG(a, t)}{dt} = iLG(a, t) = iL \cdot e^{iLt} G(a, 0) \quad (4.46a)$$

$$= e^{iLt} \cdot iLG(a, 0) \quad (4.46b)$$

Utilizando en (4.46a) la identidad de Zwanzig, con $Q=iL$ y $P=P_Z$ se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{dG(a, t)}{dt} &= \int db P_{eq}(a, t | b) \cdot iLG(b, 0) \\ &+ \int_0^t ds \int db P_{eq}(a, t-s | b) \cdot iLF(b, s) \end{aligned} \quad (4.47)$$

Para llegar a este resultado hemos utilizado la ecuación (4.29), así como la definición de $P_{eq}(a, t | b)$, a saber,

$$P_{eq}(a, t | b) = \langle G(a, t); b \rangle \quad (4.48)$$

Por otro lado, al utilizar la identidad de Mori, con $S=iL$ y $R=P_Z$, en la ecuación (4.46b) obtenemos:

$$\frac{dG(a, t)}{dt} = Z(a, t)G(a, t) + F(a, t) \quad (4.49)$$

Las ecuaciones (4.47) y (4.49) son dos formas alternativas de

la ecuacion de movimiento para la hipercelda fase, las cuales se utilizaran posteriormente para encontrar la ecuacion cinetica que satisface la densidad de probabilidad condicional de no-equilibrio, en su formas Forward y Backward.

La ecuacion cinetica para $g_{n-e}(a,t)$, se obtiene al tomar el producto interno de (4.47) o (4.49) con el vector de estado $v(\Gamma,0)$. La forma que se obtiene con (4.47) es poco habitual por lo que no la escribiremos, en tanto al tomar (4.49) se obtiene la ecuacion cinetica en la forma (4.42), ya que:

$$(F(a,t), v(\Gamma,0)) = 0 \quad (4.50)$$

ECUACION LINEAL DE LANGEVIN.

En 1965, Mori publico un trabajo donde introdujo una tecnica de operadores de proyeccion distinta a la de Zwanzig, con objeto de encontrar la ecuacion de movimiento exacta para la funcion de correlacion. Esta técnica permite reescribir la ecuacion de movimiento para las funciones fase en una forma que se asemeja a una ecuacion de Langevin lineal con memoria⁽²⁾, sin embargo hay que recalcar que esta ecuacion no es estocastica en forma alguna, sino solo una forma conveniente de reescribir la ecuacion exacta de movimiento, la cual permitira encontrar formas aproximadas de estas ecuaciones.

Se define el operador P_M por:

$$P_M = (\dots, A(\Gamma,0)) \cdot (A(\Gamma,0), A(\Gamma,0))^{-1} \cdot A(\Gamma,0) \quad (4.51)$$

o bien in-extenso:

$$P_M = \sum_{JK} (\dots, A_J(\Gamma,0)) (A_J(\Gamma,0), A_K(\Gamma,0))^{-1} A_K(\Gamma,0) \quad (4.52)$$

Este operador tiene varias propiedades importantes que enumeramos a continuacion:

a) Es un operador de proyeccion, ya que es hermitiano e idempotente, o sea:

$$(f, P_M h) = (P_M f, h) \quad (4.53a)$$

$$P_M^2 = P_M \quad (4.53b)$$

b) Al aplicarlo a la funcion fase $A(\Gamma,0)$ la deja invariante, asi P_M proyecta sobre este vector en el espacio de Hilbert:

$$P_M A(\Gamma,0) = A(\Gamma,0) \quad (4.54)$$

c) Como el producto interno entre los vectores $A(\Gamma,t)$ y $A(\Gamma,0)$ da la matriz de correlacion:

$$C(t) = (A(\Gamma,t), A(\Gamma,0)) \quad (4.55)$$

El proyector aplicado a $A(\Gamma, t)$ da como resultado:

$$P_M A(\Gamma, t) = U(t) \cdot U^{-1}(0) \cdot A(\Gamma, 0) \quad (4.56)$$

La ecuación de movimiento para las funciones fase es:

$$\frac{dA(\Gamma, t)}{dt} = iLA(\Gamma, t) = e^{iLt} \cdot iLA(\Gamma, 0) \quad (4.57)$$

La ecuación anterior puede reescribirse al introducir en el lado derecho de la expresión anterior la identidad de Mori (4.25), con $S=iL$ y $R=P_M$, dando como resultado:

$$\frac{dA(\Gamma, t)}{dt} = iW \cdot A(\Gamma, t) - \int_0^t ds \varphi(t-s) \cdot A(\Gamma, s) + f(\Gamma, t) \quad (4.58)$$

en donde se han definido:

$$iW = (iLA(\Gamma, 0), A(\Gamma, 0)) \cdot U^{-1}(0) \quad (4.59a)$$

$$\varphi(t) = (f(\Gamma, t), f(\Gamma, 0)) \cdot U^{-1}(0) \quad (4.59b)$$

$$f(\Gamma, t) = \exp((1-P_M)iLt) \cdot (1-P_M)iL \cdot A(\Gamma, 0) \quad (4.59c)$$

La ecuación (4.58) tiene la estructura de una ecuación de Langevin, sin embargo solamente es una forma alternativa de expresar (4.57), por lo tanto es una ecuación determinista. Sin embargo esta forma de expresar la ecuación de movimiento para las observables, es muy sugerente en el sentido de que nos permite llevar a cabo aproximaciones en una forma simple. Por ejemplo, una manera de aproximar la ecuación (4.58) consiste en vez de calcular explícitamente el término $f(t)$ por medio de la ecuación (4.59c), lo cual es una tarea sumamente compleja, se introduce la hipótesis simplificadora de que $f(t)$ es ahora una variable aleatoria, reinterpretándose la ecuación (4.58) como una ecuación diferencial estocástica, y adoptando esta óptica, se dice que la ecuación (4.59b) es el analogo microscopico del teorema de fluctuacion-disipación, ya que conecta la función de correlación de la "fuerza fluctuante" con los terminos que posteriormente son identificados con los coeficientes de transporte.

ECUACION DE LANGEVIN NO-LINEAL

La técnica de Mori para reescribir las ecuaciones de movimiento, fué utilizada por Mori, Fujisaka y Shigematsu^(3,4), durante la década de los setentas para dar una fundamentación a partir de primeros principios, a la ecuación modelo propuesta por R. Zwanzig⁽¹⁸⁾, que es una ecuación de Langevin con términos no lineales, utilizada para analizar la renormalización de los coeficientes de transporte causada por la contribución de acoplamientos no lineales entre las observables del sistema, siendo esta ecuación modelo equivalente a la teoría de acoplamiento modo-modo desarrollada por Kawasaki⁽¹⁹⁾.

La idea de Mori y colaboradores fué utilizar la técnica presentada en la sección anterior para reescribir la ecuación de movimiento para las funciones fase pero en lugar de usar el proyector lineal P_M , utilizaron el proyector P_Z , obteniendo una ecuación en la que después de introducir ciertas hipótesis plausibles, se llega a la ecuación de Langevin no lineal propuesta por Zwanzig.

Veremos ahora en detalle como se obtiene la ecuación propuesta por Zwanzig, para estudiar las interacciones no lineales de modos colectivos en un fluido, utilizando la técnica de operadores de proyección.

Para reescribir en forma adecuada la ecuación (4.57), recordemos que las funciones fase $A(\Gamma, t)$, están conectadas con la hipercelda fase por la relación:

$$A(\Gamma, t) = \int da a G(a, t) \quad (4.60)$$

La ecuación de movimiento para las funciones fase $A(\Gamma, t)$, puede ser reescrita como una ecuación que asemeja a una ecuación de Langevin no-lineal. Para ello, se toma la derivada temporal de (4.69) y se usa (4.49), de manera que:

$$\frac{d A(\Gamma, t)}{d t} = \int da a [Z(a, t)G(a, t) + F(a, t)] \quad (4.61)$$

llevando a cabo la integración sobre da , se encuentra:

$$\frac{d A(\Gamma, t)}{d t} = \int_0^t ds \int da [2v(a)\phi(s) + c(a, s)]G(a, t-s) + R(\Gamma, t) \quad (4.62)$$

En donde $v(a)$ es la velocidad de arrastre definida por:

$$v(a) = \langle iLA(\Gamma, 0); a \rangle \quad (4.63a)$$

$c(a, t)$ esta dado por:

$$c(a, t) = \frac{1}{g_{eq}(a)} \frac{\delta}{\delta a} [g_{eq}(a) \langle R(\Gamma, t)K(\Gamma, 0); a \rangle] \quad (4.63b)$$

En tanto que $R(\Gamma, t)$ se define por la relación:

$$R(\Gamma, t) = \exp\{(1-P_Z)iLt\} \cdot (1-P_Z) \cdot iLA(\Gamma, 0) \quad (4.63c)$$

La ecuación (4.62) es una ecuación completamente determinista, pero que nos permite introducir hipótesis para fundamentar la ecuación modelo de Zwanzig.

La hipótesis que se introduce es que en lugar de calcular explícitamente la función $R(\Gamma, t)$ dada por la ecuación (4.63c), se considera esta variable como una variable estocástica, y se le caracteriza por sus valores promedios, de hecho se supone que es

una variable aleatoria que obedece una distribución gaussiana, por lo que basta saber las propiedades de los dos primeros momentos, así se supone que $R(\Gamma, t)$ es tal que su valor promedio sobre la hipercelda fase es nulo, o sea:

$$\langle R(\Gamma, t); a \rangle = 0 \quad (4.64)$$

La propiedad dada por la ecuación (4.64) se puede justificar a partir de la definición microscópica exacta de esta cantidad dada por la ecuación (4.63c), ya que este vector es ortogonal a $G(a, 0)$. Para caracterizar completamente desde el punto de vista estocástico a $R(t)$ se introduce información ad-hoc, que no puede deducirse de su definición, tal como:

a) El proceso estocástico que caracteriza a $R(\Gamma, t)$ es GAUSSIANO.

b) Los promedios sobre la hipercelda fase de $R(\Gamma, t)$ consigo mismo a diferentes tiempos son independientes del valor de las variables que caracterizan la hipercelda, esto es:

$$\langle R(\Gamma, t_1) \dots R(\Gamma, t_n); a \rangle = \langle R(\Gamma, t_1) \dots R(\Gamma, t_n) \rangle \quad (4.65)$$

En donde el promedio $\langle \dots \rangle$ significa un promedio tomado con la función de distribución fase de equilibrio.

c) La ecuación (4.63b) se interpreta como un teorema de fluctuación-disipación no lineal ya que $c(a, t)$ está conectado con una disipación.

La ecuación (4.62) es el resultado básico utilizado por Kawasaki⁽¹⁹⁾ en la teoría de acoplamiento modo-modo.

Para obtener la ecuación modelo de Zwanzig a partir de la ecuación (4.62), Mori y Fujisaka⁽³⁾ suponen que la función de correlación de la fuerza fluctuante es,

$$\langle R(\Gamma, t) R(\Gamma, 0) \rangle = 2\gamma \delta(t) \quad (4.66)$$

y que la función de distribución de las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio es gaussiana,

$$g_{eq}(a) = C \exp\left[-\frac{1}{2} a \cdot a\right] \quad (4.67)$$

Utilizando las ecuaciones (4.65), (4.66) y (4.67) en la ecuación (4.62) obtenemos:

$$\frac{d A(\Gamma, t)}{d t} = v(A(\Gamma, t)) - \gamma \cdot A(\Gamma, t) + R(\Gamma, t) \quad (4.68)$$

que es la ecuación de Langevin no-lineal propuesta por Zwanzig. Las contribuciones no lineales en $A(\Gamma, t)$ se encuentran dentro de la velocidad de arrastre.

Zwanzig obtuvo la ecuación de Fokker-Planck asociada a la ecuación (4.68), reescribiéndola en términos de operadores de creación y aniquilación, utilizando técnicas de teoría cuántica de campos, calculó la función de correlación de equilibrio de las variables dinámicas, comparó este resultado con la expresión exacta para la función de correlación, la cual se obtiene directamente de la ecuación (4.58) como veremos más adelante. De esta comparación demostro que la matriz de coeficientes de transporte asociada con las relaciones lineales, consta de dos partes, la primera de ellas contiene la llamada matriz de coeficientes de transporte desnuda y que relaja rápidamente comparada con los tiempos hidrodinámicos y la segunda que es la contribución proveniente de los modos no-lineales contenidos en la velocidad de arrastre. En símbolos:

$$\Phi(t) = 2\gamma\delta(t) + \Psi(t) \quad (4.69)$$

donde $\Phi(t)$ es la matriz de coeficientes de transporte, $\Psi(t)$ es la matriz de renormalización debida a las interacciones no lineales.

Mori y Fujisaka⁽³⁾ sin hacer uso de técnicas de teoría del campo, obtuvieron la renormalización de los coeficientes de transporte, sin embargo las ideas físicas detras de su deducción son sumamente obscuras, siendo estas clarificadas hasta la aparición del artículo de L.S. Garcia-Colin y R.M. Velasco⁽²⁰⁾, en donde se hace una distinción muy clara entre los resultados exactos y las hipótesis ad-hoc, que son necesarias para obtener la renormalización, mostrando en una forma diáfana las diferentes ideas físicas subyacentes en los cálculos de Mori y colaboradores.

Posteriormente J.L. del Rio⁽²¹⁾ demostro que el método de Mori-Fujisaka es de hecho una generalización para el caso no-lineal, de las ideas con que Onsager obtuvo el teorema de reciprocidad, mostrandose también la conexión entre los métodos de renormalización de Zwanzig y Mori.

Para generalizar las ideas de Onsager al caso no-lineal, es de central importancia el conocimiento de la ecuación de movimiento exacta de las variables de regresión, esta ecuación se obtiene de la expresión (4.66), al utilizar que las variables de regresión son el valor promedio de las funciones fase sobre la hiperceida caracterizada por un determinado valor, por lo que la ecuación de evolución para $a(t;b)$ se obtiene promediando la ecuación (4.66) sobre la hiperceida fase, como se demostrara más adelante.

El artículo antes mencionado y cuyos datos son:

"Regression Law and the Renormalization of the Transport Coefficients". J.L. del Rio-Correa. Journal of Statistical Physics, 34. Nos. 1/2, (1984).

se anexa como aval de la presente tesis.

Por otra parte, cuando se utiliza la ecuación para la hiperceida dada por (4.47), la ecuación de movimiento para las funciones fase, no toma la forma de una ecuación diferencial estocástica, sino que queda en términos de las variables de regresión de Onsager.

Multiplicando (4.47) por a e integrando sobre da obtenemos:

$$\frac{d A(\Gamma, t)}{d t} = \int db a(t; b) \cdot 1LG(b, 0) + \int_0^t ds \int db a(t-s; b) \cdot 1LF(b, s) \quad (4.70)$$

En donde $a(t; b)$ son las variables de regresion de Onsager. La ec.(4.70) no aparece en la literatura, sin embargo se obtiene facilmente con ella una forma alternativa la ecuacion de movimiento para las VRO, la cual se utiliza en la extensión a casos no lineales de las ideas de Onsager, de hecho basta tomar el promedio de la ecuación (4.70) sobre la hipercelda fase, para encontrar la ecuación de movimiento para las VRO.

ECUACIONES FORWARD Y BACKWARD
PARA LA DENSIDAD DE PROBABILIDAD CONDICIONAL

por el lema de Mazur sabemos que:

$$P_{n-e}(a, t | b, 0) = P_{eq}(a, t | b) \quad (4.71)$$

y ademas por la definición del producto interno, es claro que:

$$P_{eq}(a, t | b) = \frac{(G(a, t), G(b, 0))}{g_{eq}(b)} \quad (4.72)$$

de forma que la probabilidad condicional, no es más que la funcion de correlacion normalizada entre los vectores propiedad $G(a, t)$ y $G(b, 0)$.

La ecuacion de movimiento para $P_{n-e}(a, t | b, 0)$ esta dada entonces como:

$$\frac{dP_{n-e}(a, t | b, 0)}{d t} = \left\langle \frac{dG(a, t)}{d t} ; b \right\rangle \quad (4.73)$$

Utilizando la ecuación para la hipercelda dada por (4.49), se obtiene inmediatamente que:

$$\frac{dP_{n-e}(a, t | b, 0)}{d t} = Z(a, t) P_{n-e}(a, t | b, 0) \quad (4.74)$$

donde se ha usado el hecho de que la runcion $F(a, t)$ es ortogonal a $G(b, 0)$, o sea:

$$(F(a, t), G(b, 0)) = 0 \quad (4.75)$$

Una forma alternativa de la ecuación cinética, se encuentra al utilizar la ecuación de movimiento para la hipercelda fase dada por la ecuación (4.47), así como la ecuación (4.71). Utilizando ambos resultados se obtiene que:

$$\frac{dP_{n-e}(a, t | b, 0)}{dt} = \Lambda(b, t) P_{n-e}(a, t | b, 0) \quad (4.76)$$

en donde el operador mesoscópico $\Lambda(b, t)$ está definido como:

$$\Lambda(b, t)h(b, t) = \int dc n(c, t) \Omega(c, b) - \int_0^t ds \int dc n(c, s) K(c, b, t-s) \quad (4.77)$$

La ecuación cinética (4.74) es llamada la forma Forward, ya que está gobernada por un operador que depende del valor de la variable aleatoria al tiempo t . También es posible demostrar que (4.74) se puede expresar como una ecuación generalizada de Fokker-Planck⁽⁵⁾.

La ecuación cinética (4.76) es llamada la forma Backward, puesto que en este caso la evolución temporal está gobernada por un operador que depende del valor inicial de la variable aleatoria al tiempo $t=0$, y corresponde a una generalización de la ecuación de Kolmogorov para procesos no-Markovianos.⁽⁵⁾

Claramente este par de operadores, $Z(a, t)$ y $\Lambda(b, t)$ deben de estar relacionados entre sí. En efecto, es posible encontrar la relación entre ambos operadores mesoscópicos, que satisfacen la siguiente ecuación⁽¹⁰⁾:

$$\int_0^t ds \int da h(a, s) Z(a, t-s) f(a, t-s) = \int_0^t ds \int db f(b, t-s) \Lambda(b, s) h(b, s) \quad (4.78)$$

ECUACIONES DE EVOLUCION PARA LAS OBSERVABLES DEL SISTEMA.

Ahora estamos en posibilidad de encontrar las ecuaciones de movimiento para las observables del sistema a partir de primeros principios. Dentro de ellas, destacan por su importancia las ecuaciones para las variables macroscópicas, y para las variables de regresión de Onsager.

Las variables de regresión de Onsager se definen por:

$$a(t; b) = \int da a P_{eq}(a, t | b)$$

y como $P_{eq}(a,t|b)$ es dada por (4.48), usando (4.60), tenemos:

$$a(t;b) = \langle A(\Gamma, t); b \rangle \quad (4.79)$$

de manera que las VRO son el promedio de las funciones fase sobre la hipercelda caracterizada por el valor b .

Las observables macroscópicas (OM) están dadas por:

$$\alpha(t) = (A(\Gamma, t), v(\Gamma, 0)) \quad (4.80)$$

La evolución temporal de las VRO y de las OM, se obtienen al tomar la derivada temporal de las ecuaciones (4.79) y (4.80) respectivamente, utilizando (4.62) en ambos casos obtenemos:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \alpha(t) \\ a(t;b) \end{bmatrix} = \int_0^t ds \, da \, K(a, s) \begin{bmatrix} g_{n-e}(a, t-s) \\ P_{eq}(a, t-s|b) \end{bmatrix} \quad (4.81)$$

Donde $K(a,s)$ está definido como:

$$K(a, s) = 2v(a)\delta(s) + c(a, s) \quad (4.82)$$

La ecuación (4.81) muestra que tanto las ecuaciones de transporte como las variables de regresión de Onsager están gobernadas por la misma función $K(a,s)$ en el caso no-lineal y no-Markoffiano.

Una forma alternativa para la ecuación de evolución de las VRO se obtiene cuando se utiliza la ecuación (4.66) para la evolución temporal de las funciones fase, en cuyo caso la ley de regresión generalizada toma la forma:

$$\frac{da(t;b)}{dt} = A(b, t) \cdot a(t, b) \quad (4.83)$$

La ecuación (4.81) es la ley de regresión más general, ya que afirma que la evolución temporal tanto de las variables de regresión, como de las observables macroscópicas, está gobernada por la misma función $K(a,s)$. Cuando se promedia esta función con $g_{n-e}(a,t-s)$, nos proporciona las ecuaciones de transporte, en tanto que al promediarse con $P_{eq}(a,t-s|b)$, nos da la ecuación de regresión de fluctuaciones. Este es un resultado de suma importancia que no parece se ha percibido en toda su extensión.

Existen casos PARTICULARES en que las ecuaciones de transporte y de regresión son las mismas como afirma la hipótesis de Onsager. Estos casos se obtienen cuando:

- 1) $K(a,s)$ es lineal en las variables a ; a saber,

$$K(a, s) = -M(s) \cdot a \quad (4.84)$$

en cuyo caso (4.81) toma la forma:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \alpha(t) \\ a(t; b) \end{bmatrix} = - \int_0^t ds M(s) \begin{bmatrix} \alpha(t-s) \\ a(t-s; b) \end{bmatrix} \quad (4.85)$$

Este tipo de ecuaciones para las variables de regresión, fueron utilizadas por R. Zwanzig⁽¹¹⁾ con objeto de extender las fórmulas de Green-Kubo para los coeficientes de transporte a casos no-Markoffianos.

La aproximación (4.84) para el kernel $K(a,s)$, se utiliza cuando existe un parametro de lentitud que gobierna la evolución temporal de las funciones fase $A(\Gamma,t)$ y suponiendo que el proceso estocástico $A(\Gamma,t)=a(t)$, es un proceso lento lineal, un análisis de esta aproximación es hecha en la referencia (12).

En este punto es interesante hacer un breve comentario sobre la forma en que fueron encontradas las formulas de Green-Kubo.

La manera como encontro Green^(13,14) las expresiones microscopicas para los coeficientes de transporte, fue suponiendo que el proceso estocástico era lineal y Markoffiano, lo que implica que $K(a,s)$ es de la forma:

$$K(a,s) = -2M \cdot a \delta(s) \quad (4.86)$$

donde la expresión explícita para M , lleva directamente a las formulas de Green-Kubo.

Una presentación pedagógica de las ideas y resultados de este trabajo de Green es hecha en la referencia (15)

Por otro lado Kubo, Yokota y Nakajima⁽¹⁶⁾ encontraron las expresiones microscopicas para los coeficientes de transporte, utilizando la hipótesis de regresión de fluctuaciones, tomando como punto de partida que la evolución de ellas es dada por:

$$\frac{da(t; b)}{dt} = - M \cdot a(t; b) \quad (4.87)$$

en seguida encontramos la expresión de M en términos de promedios de cantidades microscopicas, al hacer un proceso de hibridización, donde se utilizan, por un lado un resultado microscopico para la matriz de correlación, y por el otro la expresión para la matriz de correlación que implica la ley fenomenológica dada por (4.87)

11) Otro caso importante en el cual es válida la hipótesis de regresión de Onsager, que NO involucra la forma funcional de $K(a,s)$, es cuando la función de distribución inicial $g_{n-e}(a,0)$ es una función delta de Dirac:

$$g_{n-e}(a,0) = \delta(a-a_0) \quad (4.88)$$

este caso corresponde a una preparación del sistema en un estado bien definido, en la cual las funciones fase toman el valor

numérico a_0 , o sea $A(\Gamma, 0) = a_0$. En este caso,

$$g_{n-e}(a, t) = \int db P_{n-e}(a, t | b, 0) \cdot \delta(b - a_0) \\ = P_{n-e}(a, t | a_0, 0)$$

y por el lema de Mazur, se sigue:

$$g_{n-e}(a, t) = P_{eq}(a, t | a_0) \quad (4.89)$$

De manera que en este caso las variables macroscópicas son idénticas con las variables de regresión de Onsager:

$$\alpha(t) = a(t; b) \quad (4.90)$$

y la forma explícita de las ecuaciones se encuentra, al introducir (4.89) en (4.81), de donde:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \alpha(t) \\ a(t; b) \end{bmatrix} = - \int_0^t ds K(a, s) \cdot P_{eq}(a, t | b). \quad (4.91)$$

Esta ecuación muestra claramente que las ecuaciones de evolución para las variables de regresión son idénticas con las ecuaciones de movimiento macroscópicas, independientemente de la forma explícita del kernel $K(a, s)$.

EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LA MATRIZ DE CORRELACION.

La ecuación de movimiento para la matriz de correlación de las observables del sistema, se encuentra usando la ecuación lineal de Langevin, deducida al utilizar el operador de proyección lineal de Mori, de hecho este proyector se contruye teniendo en mente que la cantidad de interés es la matriz de correlación, ya que el ataque de Mori es más cercano al adoptado por Kubo, en donde es de central importancia esta matriz.

Para encontrar la ecuación de evolución EXACTA para la matriz de correlación, se toma el producto interno de la ecuación de Langevin (4.58) con $A(\Gamma, 0)$, y utilizando el hecho de que el vector $f(\Gamma, t)$ es ortogonal con $A(\Gamma, 0)$, de forma que:

$$(f(\Gamma, t), A(\Gamma, 0)) = 0 \quad (4.92)$$

así, el producto interno de (4.58) con $A(\Gamma, 0)$ da como resultado:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -i\omega \cdot C(t) - \int_0^t ds \phi(t-s) \cdot C(s) \quad (4.93)$$

Esta ecuación de movimiento para la matriz de correlación juega un papel muy importante, para encontrar expresiones microscópicas

de la matriz de coeficientes de transporte; debido a que:

$$i\omega = \frac{dC(t:0)}{dt} \quad (4.94)$$

cuando todas las funciones fase asociadas con las observables, poseen la misma paridad ante inversion temporal, $i\omega=0$, en cuyo caso (4.93) se reduce a:

$$\frac{dC(t)}{dt} = - \int_0^t ds \varphi(t-s) \cdot C(s) \quad (4.95)$$

y claramente la matriz φ , es la matriz de coeficientes de transporte dependientes del tiempo.

Finalmente es necesario recalcar que la ecuación para la matriz de correlacion (4.93), aunque lineal es EXACTA, y NO IMPLICA que las ecuaciones de transporte asociadas sean lineales, puesto que si tomamos el promedio de la ecuación de Langevin (4.58) con la función de distribución inicial se obtiene:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = i\omega \cdot \alpha(t) - \int_0^t ds \varphi(t-s) \cdot \alpha(s) + \int d\Gamma \rho(\Gamma, 0) f(\Gamma, t) \quad (4.96)$$

que da una ecuación lineal SOLAMENTE cuando el promedio de la fuerza fluctuante $f(\Gamma, t)$ con la función de distribución inicial se anule, lo cual implica que $\rho(\Gamma, 0)$ es una función LINEAL de las funciones fase, situación que solo puede justificarse cuando el estado inicial, es muy cercano al estado de equilibrio final.

PROCESOS LENTOS, CUASI-MARKOFFIANOS Y MARKOVIANOS

En secciones anteriores hemos deducido de primeros principios las ecuaciones cinéticas exactas (4.74) y (4.76), de donde se encontró la ley de regresión de fluctuaciones, la cual en general es no-lineal y no-markoffiana, por lo que su estructura detallada es sumamente compleja. Veremos en esta sección bajo que aproximaciones es posible llegar a obtener un proceso markoffiano, el cual fué descrito en el Capítulo III.

El estudio presentado en esta sección se puede encontrar en las secciones 3 y 4 del artículo:

"The Increase of entropy for slow processes"

J. L. del Rio-Correa

Physica 131A, 329, (1985).

que es uno de los artículos que avanan la presente tesis.

Empezaremos por definir un proceso lento, y posteriormente veremos como este proceso esta relacionado a los procesos cuasi-markoffianos y markoffianos.

Denotaremos por τ_c el tiempo de correlacion del kernel

$K(a,b,t)$ definido por la ecuación (4.44b), que aparece en los operadores $Z(a,t)$ y $A(a,t)$ dados por las ecuaciones (4.43) y (4.77) respectivamente.

Supondremos que para tiempos suficientemente grandes comparados con τ_0 , el kernel $K(a,b,t)$ puede expresarse en la forma:

$$K(a,b,t) = 2 K(a,b)\delta(\tau) \quad (4.97)$$

donde $K(a,b)$ esta dada por:

$$K(a,b) = \int_0^{\infty} ds K(a,b,s) \quad (4.98)$$

cuando el kernel $K(a,b,t)$ tenga el comportamiento dado por la ecuación (4.97) diremos que el proceso estocástico $A(\Gamma_t)=a(t)$ es un proceso lento.

Al introducir la condición de lentitud dentro de las ecuaciones cinéticas (4.74) y (4.76), estas toman la forma:

$$\frac{d P_{n-e}(a,t|b,0)}{d t} = Z_0(a) P_{n-e}(a,t|b,0) \quad (4.99)$$

$$= M_0(b) P_{n-e}(a,t|b,0) \quad (4.100)$$

Ya que al sustituir (4.97) en las ecuaciones (4.43) y (4.77) los operadores mesoscópicos de Zwanzig y de Mori se reducen a:

$$Z(a,t) f(a,t) = Z_0(a) f(a,t) \quad (4.101)$$

$$M(b,t) h(b,t) = M_0(b) h(b,t) \quad (4.102)$$

En donde los operadores $Z_0(a)$ y $M_0(a)$ estan dados por:

$$Z_0(a) f(a,t) = \int db \{1\Omega(a,b) - K(a,b)\} f(b,t) \quad (4.103)$$

$$M_0(a) h(a,t) = \int db h(b,t) \{1\Omega(b,a) - K(b,a)\} \quad (4.104)$$

De manera que cuando el proceso es lento, los operadores mesoscópicos son independientes del tiempo, siendo transpuestos uno de otro, puesto que al introducir la ecuación (4.97) en la ecuación (4.78), esta última se reduce a,

$$\int da h(a,t) Z_0(a) f(a,t) = \int da f(a,t) M_0(a) h(a,t) \quad (4.105)$$

Mostraremos ahora que cuando el proceso es lento, la probabilidad condicional satisface una ecuación similar a la

relacion de Chapman-Kolmogorov, en términos de la cual definiremos a los procesos cuasi-markovianos.

Cuando el proceso es lento, la solución de la ecuación (4.99) esta dada por:

$$P_{n-e}(a, t | a_0, 0) = \exp\{Z_0(a)t\} \delta(a-a_0) \quad (4.106)$$

En tanto que la solución de la ecuación (4.100) es,

$$P_{n-e}(a, t | a_0, 0) = \exp\{M_0(a)t\} \delta(a-a_0) \quad (4.107)$$

Estas ecuaciones son validas para tiempos $t > \tau_c > 0$. Como el operador $Z_0(a)$ es independiente del tiempo, se tiene:

$$\exp\{Z_0(a)t\} = \exp\{Z_0(a)(t-s)\} \exp\{Z_0(a)s\} \quad (4.108)$$

$$= \exp\{Z_0(a)s\} \exp\{Z_0(a)(t-s)\} \quad (4.109)$$

usando este par de ecuaciones y la ecuación (4.106) obtenemos que:

$$P_{n-e}(a, t | a_0, 0) = \exp\{Z_0(a)(t-s)\} P_{n-e}(a, s | a_0, 0) \quad (4.110)$$

$$= \exp\{Z_0(a)s\} P_{n-e}(a, t-s | a_0, 0) \quad (4.111)$$

en donde $t-s > \tau_c > 0$, $t > \tau_c > 0$, $s > \tau_c > 0$. Consideremos la identidad:

$$P_{n-e}(a, t | a_0, 0) = \int db \delta(b-a) P_{n-e}(b, t | a_0, 0) \quad (4.112)$$

Como los operadores $M_0(a)$ y $Z_0(a)$ satisfacen la ecuación (4.105), se obtiene que:

$$\int da h(a, t) \exp\{Z_0(a)\tau\} f(a, t) = \int da f(a, t) \exp\{M_0(a)\tau\} h(a, t) \quad (4.113)$$

como puede verse directamente al considerar el desarrollo en serie de la función exponencial así como la relación (4.105).

Introduciendo (4.110) dentro de la identidad (4.112), utilizando la ecuación (4.113) así como la ecuación (4.107), se obtiene que:

$$P_{n-e}(a, t | a_0, 0) = \int db P_{n-e}(a, t-s | b, 0) P_{n-e}(b, s | a_0, 0) \quad (4.114)$$

Esta ecuación aunque nos recuerde la ecuación de Chapman-Kolmogorov que define a un proceso de Markoff (vease la ec. (2.96)), es una relación distinta debido al hecho de que el proceso $A(G_t)=a(t)$ no es un proceso estacionario como vimos en el Capítulo III al discutir el lema de Mazur, y por lo tanto $P_{n-e}(a, t-s|b, 0)$ es distinta de $P_{n-e}(a, t|b, s)$.

En la ecuación (4.114) juega un papel muy relevante el tiempo $t=0$, ya que todas las probabilidades condicionales de no-equilibrio que aparecen en ella son referidas a valores dados al tiempo $t=0$. Esto es una consecuencia de que la función de distribución inicial es dada por (3.38).

Otro hecho importante es que los tiempos que aparecen en la ecuación (4.114) satisfacen que $t > \tau_c$, $s > \tau_c$ y $t-s > \tau_c$; en otras palabras, los tiempos que aparecen en esa expresión no son arbitrarios, ya que se requiere que todos ellos sean mayores que el tiempo de correlación del kernel debido al hecho de que el proceso es lento.

Por las razones expuestas anteriormente diremos que la ecuación (4.114) y su ecuación acompañante la cual deduciremos a continuación, definen un PROCESO CUASI-MARKOFFIANO.

La ecuación acompañante a (4.114) se obtiene cuando se introduce la ecuación (4.111) en la identidad (4.112) y se utiliza la ecuación (4.113). El resultado de estos cálculos nos lleva a,

$$P_{n-e}(a, t|a_0, 0) = \int db P_{n-e}(a, s|b, 0) P_{n-e}(b, t-s|a_0, 0) \quad (4.115)$$

ASI UN PROCESO CUASI-MARKOFFIANO SE DEFINE COMO AQUEL PROCESO ESTOCASTICO QUE SATISFACE SIMULTANEAMENTE (4.114) Y (4.115), PARA $t > \tau_c$, $s > \tau_c$ Y $t-s > \tau_c$.

Notese que en el Capítulo II, para obtener el desarrollo de Kramers Moyal y la ecuación de Kolmogorov para procesos Markoffianos, hicimos uso de un par de ecuaciones integrales similares a las que definen los procesos cuasi-markoffianos, la única diferencia es que en el caso markoffiano las ecuaciones (2.99) y (2.100) se obtienen de la misma ecuación integral, que es la ecuación de Smoluchowski, en tanto que en el caso cuasi-markoffiano no es posible deducir ambas ecuaciones integrales (4.114) y (4.115) de una sola ecuación debido a la no estacionaridad del proceso estocástico.

Analizaremos ahora las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio final cuando se introduce la hipótesis de lentitud.

Las ecuaciones cinéticas para la densidad de probabilidad condicional alrededor de equilibrio, se obtienen al tomar el promedio sobre la hipercelda de las ecuaciones (4.47), (4.49), y utilizar la ecuación (4.48). Así las ecuaciones cinéticas son dadas por:

$$\frac{d P_{eq}(a, t | b, 0)}{d t} = Z(a, t) P_{eq}(a, t | b, 0) \quad (4.116)$$

$$= M(b, t) P_{eq}(a, t | b, 0) \quad (4.117)$$

Introduciendo la condición de que el proceso es lento, dada por la ecuación (4.97) las ecuaciones cinéticas se reducen a:

$$\frac{d P_{n-e}(a, t | b, 0)}{d t} = Z_o(a) P_{n-e}(a, t | b, 0) \quad (4.118)$$

$$= M_o(b) P_{n-e}(a, t | b, 0) \quad (4.119)$$

Como estas ecuaciones tienen la misma estructura que las ecuaciones (4.99) y (4.100), un análisis similar al que nos llevo a obtener (4.114) y (4.115), nos permite encontrar que cuando el proceso es lento la probabilidad condicional de equilibrio satisface las ecuaciones integrales:

$$P_{eq}(a, t | a_0) = \int db P_{eq}(a, t-s | b) P_{eq}(b, s | a_0) \quad (4.120)$$

$$P_{eq}(a, t | a_0) = \int db P_{eq}(a, s | b) P_{eq}(b, t-s | a_0) \quad (4.121)$$

Pero ahora el proceso estocástico $A(\Gamma_t)=a(t)$ es un proceso estacionario, ya que la función de distribución fase de equilibrio es invariante ante un corrimiento temporal. Debido a este hecho (4.120) es exactamente la ecuación de Chapman-Kolmogorov, y la ecuación acompañante (4.121) es una forma alternativa de ella. De hecho como el proceso es estacionario se tiene:

$$P_{eq}(a_2, t_2 | a_1, t_1) = P_{eq}(a_2, t_2 - t_1 | a_1, t_1) \text{ para } t_2 > t_1 \quad (4.122)$$

Usando (4.120) en el miembro derecho de la ecuación (4.122) entonces:

$$P_{eq}(a_2, t_2 | a_1, t_1) = \int db P_{eq}(a_2, t_2 - t_1 - s | b) P_{eq}(b, s | a_1) \quad (4.123)$$

utilizando la propiedad de estacionaridad en el miembro derecho de (4.123), encontramos que:

$$P_{eq} (a_2, t_2 | a_1, t_1) = \int db P_{eq} (a_2, t_2 | b, t_3) P_{eq} (b, t_3 | a_1, t_1) \quad (4.124)$$

Donde hemos definido $t_3 = t_1 + s$ y por lo tanto en la ecuacion (4.124) se tiene que $t_2 > t_3 > t_1$. La ecuacion (4.124) es precisamente la relacion de Chapman-Kolmogorov y por lo tanto el proceso $A(\Gamma_t) = a(t)$ es MARKOFFIANO.

Es usual en la literatura identificar la aproximacion de procesos lentos con la aproximacion Markoffiana. Sin embargo como hemos mostrado esto solamente es cierto cuando el proceso es estacionario, lo cual fisicamente significa que estamos analizando fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio. En el caso de no-equilibrio la aproximacion lenta implica un proceso cuasi-markoffiano, el cual esta definido por las ecuaciones (4.114) y (4.115)

REFERENC I A S.

- 1.- R. Zwanzig, Phys. Rev. 124, 985, (1951).
- 2.- H. Mori, Prog. Theor. Phys. (Kyoto) 33, 423, (1965).
- 3.- H. Mori, H. Fujisaka, Prog. Theor. Phys. (Kyoto) 49, 764, (1973)
- 4.- H. Mori, H. Fujisaka, H. Shigematsu, Prog. Theor. Phys. (KYOTO) 51, 209, (1974).
- 5.- L. S. Garcia-Colin, J.L. del Rio, J. Stat. Phys., 16, 235, (1977)
- 6.- J. L. del Rio, L.S. Garcia-Colin, J. Stat. Phys., 19, 109, (1978)
- 7.- K. Kawasaki, J. Phys.: A. (London) 6, 1289, (1973)
- 8.- J. M. Ziman. Elements of Advanced Quantum Theory. Cambridge University Press, 1969.
- 9.- Albert Messiah. Quantum Mechanics. Cap. IV. Vol. I.
- 10.- L. S. Garcia-Colin and J.L. del Rio-Correa, Physica 96A, 606, (1979)
- 11.- R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 40, 2527, (1964)
- 12.- J. L. del Rio and L. S. Garcia-Colin, Rev. Mex. Fis. 28, No 1, 57, (1981)
- 13.- M.S. Green, J. Chem. Phys. 20, 1281, (1952).
- 14.- M.S. Green, J. Chem. Phys. 22, 398, (1954).
- 15.- L.S. Garcia-Colin and J.L. del Rio, in Perspectives in Statistical Physics, M.S. Green Memorial Volume. Ed. H.J. Raveche. North Holland Publishing Com. Amsterdam, 1981, p. 77
- 16.- R. Kubo, M. Yokota and S. Nakajima, J. Phys. Soc. of Japan, 12, 1203, (1978).
- 17.- J. L. del Rio-Correa and A. Hernández-Machado, Phys. Lett. A, 122, No. 2, 111, 1987.
- 18.- R. Zwanzig, Proceedings of the Sixth IUPAP Conference on Statistical Mechanics. (Univ. Chicago Press, Chicago, 1972), p.241.
- 19.- K. Kawasaki, in Phase Transitions and Critical Phenomena, M. S. Green and C. Domb, eds. Academic Press, New York, 1976), Vol. 5A, p. 165.
- 20.- L.S. Garcia-Colin and R.M. Velasco, Phys. Rev. A. 12, 546, (1975).
- 21.- J.L. del Rio-Correa, Regression Law and the Renormalization of the Transport Coefficients Journal of Statistical Physics, 34. Nos. 1/2, (1984).
- 22.- J. L. del Rio-Correa, The increase of entropy for slow processes, Physica 131A, 329, (1985)

C A P I T U L O V

INTRODUCCION

Un problema de central importancia dentro de la Mecánica Estadística de procesos irreversibles, lo constituye la definición para la entropía. En la actualidad existen varias formas de definir esta cantidad, siendo algunas de las más conocidas las definiciones propuestas por Boltzmann, por Gibbs y los Ehrenfest, Shannon, Prigogine, Kolmogorov, Terletskil, Ma, etc.

Nosotros adoptaremos las definiciones clásicas para la entropía, como son la de Boltzmann que solo es aplicable a gases diluidos, y la de Gibbs-Ehrenfest aplicable a cualquier sistema.

En este Capítulo se estudia la manera en que Boltzmann define la entropía para un gas diluido, postulando que es proporcional al logaritmo de la probabilidad termodinámica. Se hace ver como se llega al teorema H a través de la ecuación de Boltzmann, lo que permite entender para gases diluidos la ley de incremento de entropía desde un punto de vista microscópico.

Con objeto de extender las ideas de Boltzmann sobre la irreversibilidad, para sistemas diferentes a un gas diluido, se demuestra que siguiendo el mismo razonamiento originalmente usado por Boltzmann, pero considerando no las moléculas de un gas dentro de un espacio de momentos y posiciones, sino un conjunto representativo de un sistema macroscópico dentro del espacio fase, se obtiene la definición para la entropía dada por Gibbs y los Ehrenfest. Esta última definición para la entropía es aplicable a cualquier tipo de sistemas macroscópicos.

Utilizando la definición de Gibbs-Ehrenfest, se demuestra como es posible obtener la ley de incremento de entropía, discutiéndose los problemas que surgen en esta demostración, en tanto no se conecte el proceso de observación macroscópica, con la forma en que es dividido el espacio fase en celdas, ya que el granulado del espacio fase es un argumento central para la demostración de la ley de incremento de entropía. Se hace ver la importancia de los trabajos de N.G. Van Kampen y Hoyningen-Huene, que permiten hacer la conexión entre el proceso de observación macroscópica, con el granulado del espacio fase, dando una base sólida para utilizar la definición de Gibbs-Ehrenfest como la definición adecuada de la entropía para sistemas fuera de equilibrio.

Se hace ver que la técnica de operadores de proyección de Zwanzig, la cual hemos discutido en el Capítulo IV, está conectada con el proceso de granulado del espacio fase, en el límite de medida exacta, este hecho permite dar una interpretación física al operador de proyección de Zwanzig, ya que este proyector es la forma matemática de cuantificar las ideas de Ehrenfest para la entropía fuera de equilibrio.

Utilizando esta interpretación del operador de proyección, es posible entender el punto de vista de la Mecánica Estadística Irreversible de R. Zwanzig, como la forma adecuada de cuantificar las ideas de los Ehrenfest, dándonos cuenta de la gran importancia de las contribuciones de R. Zwanzig.

POSTULADO DE BOLTZMANN PARA LA ENTROPIA.

En esta sección recordaremos las ideas de Boltzmann sobre la entropía para sistemas fuera de equilibrio, las cuales dan esta función una interpretación de carácter estadístico.

El sistema físico estudiado por Boltzmann, es el de un gas diluido aislado. El modelo microscópico para este sistema es uno muy simple, en el cual se considera que el gas está compuesto por N partículas idénticas de masa m , que no interactúan entre sí, y sujetas a un potencial externo que simula las paredes del recipiente que contiene al gas, de manera que el Hamiltoniano del sistema es:

$$H = \sum_1 \frac{p_1 \cdot p_1}{2m} + V(r_1) \quad (5.1)$$

en donde $V(r_1)$ es cero cuando r_1 se encuentra dentro del recipiente e infinito cuando está fuera de él.

El estado microscópico del sistema se caracteriza al asignar todos los vectores de posición y todos los momentos de las partículas que constituyen al gas, de manera que en este caso el punto fase está dado por:

$$\Gamma = (r_1, \dots, r_N; p_1, \dots, p_N) \quad (5.2)$$

y su evolución temporal está gobernada por las ecuaciones de Hamilton. Como el sistema está aislado el hamiltoniano es una constante de movimiento, por lo que el punto fase se mueve sobre la hipersuperficie $H(\Gamma) = E$.

Sin embargo con la información macroscópica que se tiene del sistema, no es posible determinar las condiciones iniciales, de manera que el punto fase inicial es una variable aleatoria. Para ejemplificar los distintos niveles de descripción, dentro del espíritu de las ideas de Boltzmann, procedemos de la siguiente manera:

- 1) Se introduce un espacio de seis dimensiones, formado por el vector de posición y el vector velocidad de una sola molécula. Este espacio es conocido como el espacio μ .
- 2) El estado microscópico de todo el gas en este espacio, está dado por una nube de N puntos (uno para cada partícula que compone al sistema), que determinan las posiciones y velocidades de todas las partículas del sistema.
- 3) Se divide el espacio μ en celdas, de manera que la i -ésima celda es aquella región del espacio μ en la cual:

$$r_i < r < r_i + \Delta r$$

$$v_i < v < v_i + \Delta v$$

4) El estado MICROSCOPICO del sistema, se caracteriza por medio de las siguientes funciones fase:

$$n_1(\Gamma, t) = \sum_{\alpha} D\left(\frac{r_1 - r_{\alpha}(t)}{\Delta r}\right) D\left(\frac{v_1 - v_{\alpha}(t)}{\Delta v}\right) \quad (5.3a)$$

$$e_1(\Gamma, t) = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m v_{\alpha}^2(t) D\left(\frac{r_1 - r_{\alpha}(t)}{\Delta r}\right) D\left(\frac{v_1 - v_{\alpha}(t)}{\Delta v}\right) \quad (5.3b)$$

$$J_1(\Gamma, t) = \sum_{\alpha} m v_{\alpha}(t) D\left(\frac{r_1 - r_{\alpha}(t)}{\Delta r}\right) D\left(\frac{v_1 - v_{\alpha}(t)}{\Delta v}\right) \quad (5.3c)$$

en donde el indice α va desde 1 hasta el número N de partículas que componen al sistema. Estas funciones fase están asociadas con la densidad de partículas, de energía y de impetu en el espacio μ .

En las ecuaciones (5.3), se ha utilizado la función característica $D(x)$ definida como:

$$D\left(\frac{x - x_0}{\Delta x}\right) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in (x_0, x_0 + \Delta x) \\ 0 & \text{de otra manera.} \end{cases} \quad (5.4)$$

5) El estado MESOSCOPICO del sistema, se caracteriza por el valor numérico de cada una de las cantidades anteriores:

$$\text{Estado Mesoscopico} \equiv \{n_1(t), e_1(t), J_1(t)\}$$

las variables que caracterizan este estado cambian mucho en una escala macroscópica de tiempo, ya que en esta escala el número de partículas en cada celda del espacio μ , cambian en forma apreciable, esto hace que el observador macroscópico perciba estas variables como si fueran aleatorias, de manera que las cantidades relevantes para el observador macroscópico son los valores promedios asociados a estas variables, por lo que requerimos dar el estado del sistema en otro nivel de descripción.

6) El estado SEMI-MACROSCOPICO del sistema, es dado por la energía interna E , el volumen V , el número total de partículas N , el número PROMEDIO de partículas, la energía PROMEDIO, y el impetu PROMEDIO, en cada una de las celdas del espacio μ , así el estado semi-macroscópico está caracterizado por:

$$\{E, V, N, \langle n_1(t) \rangle, \langle e_1(t) \rangle, \langle J_1(t) \rangle\} \quad (5.5)$$

donde el promedio $\langle \dots \rangle$, es uno temporal tomado sobre un tiempo T macroscópico de medición, de manera que:

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} \dots dt \quad (5.6)$$

como se conservan la energía total y el número total de partículas, se tiene a todo tiempo:

$$E = \sum_1 e_1(t), \quad N = \sum_1 n_1(t)$$

tomando promedios temporales tenemos:

$$E = \sum_1 \langle e_1(t) \rangle, \quad N = \sum_1 \langle n_1(t) \rangle$$

denotando por $\epsilon_1(t)$ la energía promedio por partícula en la 1-ésima celda:

$$\epsilon_1(t) = \frac{\langle e_1(t) \rangle}{\langle n_1(t) \rangle} \quad (5.7)$$

tenemos que la relación entre la energía y número total con sus valores promedios sobre las celdas está dada por:

$$E = \sum_1 \langle n_1(t) \rangle \epsilon_1(t) \quad (5.8)$$

$$N = \sum_1 \langle n_1(t) \rangle$$

7) El estado MACROSCOPICO del sistema será aquel en que podamos caracterizar al sistema por la energía E, el número de partículas N, el volumen V y el número promedio de ocupación en cada celda. Así se caracteriza el estado del sistema al dar:

$$(E, V, N, \{\langle n_1(t) \rangle\}) \quad (5.9)$$

Esta situación se presenta cuando se considera que la velocidad de las partículas en la 1-ésima celda difiere muy poco de la velocidad promedio dentro de la celda, de manera que podemos considerar que todas las partículas dentro de la celda tienen la misma velocidad e igual a v_1 la velocidad promedio. Haciendo esta aproximación la energía y el impetu promedio en la 1-ésima celda es:

$$\langle e_1(t) \rangle = \frac{1}{2} m v_1^2 \langle n_1(t) \rangle \quad (5.10a)$$

$$\langle J_1(t) \rangle = m v_1 \langle n_1(t) \rangle \quad (5.10b)$$

de manera que basta conocer los números promedios de ocupación en cada celda, para caracterizar el estado del sistema.

Observamos que para este sistema, si se pudiera conocer el estado microscópico, sería posible conocer el valor numérico que toman las variables fase a todo tiempo, y de ahí se determinaría unívocamente el estado semi-macroscópico y macroscópico del sistema. Sin embargo como hizo notar Boltzmann, esta no es la situación para sistemas de muchos cuerpos, sino más bien la inversa, puesto que en general podemos conocer el estado macroscópico del sistema, lo cual claramente no determina unívocamente el estado microscópico en que se encuentra. De hecho dada la información macroscópica, solo es posible determinar la extensión de la región en el espacio fase que es compatible con la información experimental.

Si se conocen los números de ocupación promedio $\langle n_i(t) \rangle$ de todas las celdas del espacio μ , y denotando por ω_i el volumen de la i -ésima celda del espacio μ , es posible demostrar(1,2) que la extensión del espacio fase compatible con los números de ocupación promedio es:

$$Z^* (\{ \langle n_i(t) \rangle \}) = \frac{N!}{\langle n_1(t) \rangle! \dots \langle n_M(t) \rangle!} \omega_1^{\langle n_1(t) \rangle} \dots \omega_M^{\langle n_M(t) \rangle} \quad (5.11)$$

Esta cantidad es llamada la probabilidad termodinámica del estado $\{ \langle n_i(t) \rangle \}$. De todas las posibles configuraciones existe una que hace máxima a la probabilidad termodinámica, esta configuración será denotada por $\{ \bar{n}_i(t) \}$, la cual satisface la condición:

$$Z^* (\{ \bar{n}_i(t) \}) \gg Z^* (\{ \langle n_i(t) \rangle \}) \forall \{ \langle n_i(t) \rangle \} \quad (5.12)$$

La distribución que maximiza la probabilidad termodinámica, sujeta a las constricciones (5.7) es la distribución de Maxwell - Boltzmann (M-B):

$$\langle \bar{n}_i \rangle = C \omega_i \exp(-\beta \epsilon_i) \quad (5.13)$$

A cada distribución de números de ocupación, le corresponde una región dentro de la hipersuperficie de energía. Como a la distribución de M-B le corresponde la mayor parte de la hipersuperficie, el estado termodinámico del sistema evolucionará en el tiempo al estado correspondiente a la distribución de M-B, y llegando a él, el sistema residirá la mayor parte del tiempo en este estado, y solo eventualmente pasará a otra región correspondiente a una distribución distinta de la de M-B.

Si identificamos el estado de equilibrio termodinámico, con aquel caracterizado por la distribución de M-B, entonces podemos entender cualitativamente la razón de que los fenómenos macroscópicos sean irreversibles, a pesar de que las leyes microscópicas son reversibles, manifestándose tal reversibilidad en la existencia de fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio.

Para poder cuantificar lo anterior es necesario dar un paso más que consiste en definir la entropía del sistema, donde es posible ver la gran genialidad de Boltzmann.

Para un sistema compuesto por dos subsistemas que interaccionan débilmente entre sí, el primero caracterizado por una distribución $\{\langle n_i(t) \rangle\}_1$, y el segundo por $\{\langle n_i(t) \rangle\}_2$, la probabilidad termodinámica del sistema compuesto esta conectada con la de cada uno de los sistemas en la forma⁽²⁾:

$$Z^*(\{\langle n_i(t) \rangle\}_1, \{\langle n_i(t) \rangle\}_2) = Z_1^*(\{\langle n_i(t) \rangle\}_1) Z_2^*(\{\langle n_i(t) \rangle\}_2) \quad (5.14)$$

Por otro lado la termodinámica asegura que la entropía del sistema compuesto es la suma de las entropías de cada uno de los subsistemas. De acuerdo con esta propiedad, se POSTULA que la entropía es proporcional al logaritmo de la probabilidad termodinámica, de forma que:

$$S(\{\langle n_i(t) \rangle\}) = k \text{Ln} Z^*(\{\langle n_i(t) \rangle\}) \quad (5.15)$$

en donde k es la constante de Boltzmann.

Así la entropía del sistema compuesto es:

$$S_{1+2} = S_1 + S_2 \quad (5.16)$$

También se puede demostrar que si se supone que la entropía es función de Z^* , las ecuaciones (5.14) y (5.16) implican la definición de Boltzmann para la entropía. (Vease la pag. 88 de la referencia 2.)

El postulado de Boltzmann para la entropía juega un papel central en nuestro entendimiento de los procesos irreversibles, puesto que es la relación fundamental, que nos permite conectar la dinámica microscópica con las cantidades macroscópicas. Además es el análogo del postulado de Gibbs para sistemas fuera de equilibrio. Es importante señalar que este postulado toma en cuenta las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio, de un sistema aislado, ya que identifica el estado de equilibrio termodinámico con aquel en que se tiene la distribución más probable, así:

$$S_{eq} = S(\{\langle \tilde{n}_i \rangle\}) = k \text{Ln} Z^*(\{\tilde{n}_i\}) \quad (5.17)$$

Sin embargo, la definición de Boltzmann presenta la dificultad de ser solamente aplicable a gases diluidos. La definición de entropía de Gibbs, que veremos en seguida es muy general, ya que es aplicable a cualquier sistema, pero tiene el gran problema de que no es directa su extensión a la Mecánica Estadística de procesos irreversibles, por lo que es necesario hacer una definición de entropía que sea muy general y aplicable para sistemas en y fuera de equilibrio. Esta es precisamente la meta de la definición de entropía de Gibbs-Ehrenfest.

Por otra parte, del postulado de Gibbs⁽³⁾ de igualdad de probabilidades a priori para un sistema aislado se encuentra que la relación fundamental en equilibrio es:

$$S_{eq} = k \ln \Omega(E, V, N) \quad (5.18)$$

donde $\Omega(E, V, N)$ es la medida de toda la hipersuperficie de energía. La relación entre esta cantidad y la probabilidad termodinámica es:

$$\Omega(E, V, N) = \sum_{\langle n \rangle} Z^* (\langle n_1 \rangle) \quad (5.19)$$

en donde la suma es sobre todas las distribuciones compatibles con las condiciones (5.7), comparando (5.18) y (5.19) es claro que son distintas las definiciones de Boltzmann y de Gibbs para la entropía de un sistema en equilibrio, lograndose la igualdad de ambas definiciones solamente en el caso en que no se consideren las fluctuaciones, ya que el despreciar las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio, significa que de todos los términos que aparecen en (5.19), solamente se considera la contribución proveniente de la distribución más probable, de manera que:

$$\Omega(E, V, N) \approx Z^* (\langle \tilde{n}_1 \rangle) \quad (5.20)$$

coincidiendo bajo esta aproximación ambas definiciones.

La diferencia entre las definiciones de Boltzmann y Gibbs para la entropía radica en la forma en que ambos caracterizan el estado del sistema. En ambos enfoques se utiliza la hipótesis de igualdad de probabilidades a priori (H.I.P.A.), que asigna igual probabilidad a regiones fase del mismo volumen, dentro de la región accesible del sistema.

Desde el punto de vista de Boltzmann, el estado del sistema se caracteriza por medio de los números promedios de ocupación de cada una de las celdas del espacio ν (descripción macroscópica). Las regiones del espacio fase asociadas con cada estado no tienen la misma probabilidad, ya que el espacio fase es dividido en celdas, cada celda se caracteriza por un conjunto de valores $\langle n_1 \rangle$, y con un volumen fase dado por $Z^* (\langle n_1(t) \rangle)$, usando la H.I.P.A. se sigue que la probabilidad de que el sistema se encuentre en una celda es proporcional al volumen fase de la celda, es claro que las diferentes celdas en que se ha dividido el espacio fase tienen diferente probabilidad. El estado de equilibrio es el de mayor volumen fase y por tanto el más probable.

Por otra parte, Gibbs considera que el estado del sistema está caracterizado por el punto fase (caracterización microscópica del sistema), una caracterización mucho más fina que la de Boltzmann, al usar el H.I.P.A. lo hace sobre estos estados, de manera que todos los estados que se encuentran sobre la hipersuperficie de energía tienen la misma probabilidad, con lo cual obtiene la función de distribución microcanónica que caracteriza a un sistema aislado en equilibrio. Como Gibbs no hace ninguna distinción entre estados en y fuera de equilibrio para un sistema

aislado, la entropía que propone es proporcional al logaritmo de la región fase accesible al sistema aislado que es toda la hipersuperficie, $\Omega(E, V, N)$. Además podemos siempre considerar regiones fase de cualquier tamaño cuando usamos esta descripción, a diferencia de Boltzmann, en donde el tamaño de una región asociada a un estado es una función de los números de ocupación.

Un problema que presenta la definición de Boltzmann es que no toma en cuenta la indistinguibilidad de las partículas que componen al sistema, que ocasiona que la entropía de Boltzmann viole la propiedad de extensividad. Este problema es fácilmente remediado dentro del punto de vista de Gibbs, al considerar que el volumen fase correcto es:

$$\Omega^*(E, V, N) = \frac{\Omega(E, V, N)}{N! h^{3N}}$$

con esta expresión que toma en cuenta la indistinguibilidad es fácil demostrar que se obtiene la fórmula de Sackur-Tetrode para la entropía.

Es ilustrativo para el caso del gas ideal, calcular explícitamente el valor de la entropía del estado de equilibrio utilizando la definición de Boltzmann. Para esto veáse que la distribución de M-B dada por (5.13) debe satisfacer las condiciones (5.7), que permite determinar las constantes C y B , así:

$$C = \frac{N}{\xi} ; \quad \xi = \sum_K \omega_K \exp(-\beta \epsilon_K) \quad (5.21)$$

de manera que al sustituir la distribución de M-B en (5.17) se obtiene:

$$\begin{aligned} S_{eq} &= k \{ N \ln N - N \ln C + \beta E \} \\ &= k \cdot N \cdot \ln \xi + k \cdot B \cdot E \end{aligned} \quad (5.22)$$

donde hemos utilizado (5.21) en el segundo paso. Para identificar el parámetro indeterminado de Lagrange, β , observamos que (5.22) nos da la entropía del sistema en equilibrio, como función de E , N , y V (esta última dependencia es a través de ξ), por lo que esta ecuación contiene toda la información termodinámica sobre el sistema. De la relación entropica fundamental tenemos que:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = k \cdot \beta \quad (5.23)$$

cuando se utiliza la expresión (5.22) para la entropía.

Introduciendo este resultado en (5.22) y llevando a cabo pasos algebraicos simples, llegamos a:

$$F = -k T \ln Z \quad (5.24)$$

con $F=U-TS$ la energía libre de Helmholtz, y $Z=\sum \Omega$ la función de partición.

El resultado anterior es válido para el gas ideal en donde las partículas no interactúan entre sí, y se consideran DISTINGUIBLES las partículas que componen al sistema. Este tratamiento puede extenderse a sistemas en donde la interacción es arbitraria, si se combina con la idea de conjuntos representativos de Gibbs, dando lugar al tratamiento mecánico estadístico conocido como el de la DISTRIBUCION MAS PROBABLE, discutido ampliamente en el excelente libro de Ehrenfest⁽⁴⁾, su extensión al caso cuántico se encuentra en el libro de Schrodinger⁽⁵⁾, una presentación mas moderna puede encontrarse en los libros de Ter Haar⁽⁶⁾ e Ishihara⁽⁷⁾.

LA ECUACION DE BOLTZMANN Y EL TEOREMA H.

Consideraremos ahora que se toma el límite macroscópico de las celdas en el espacio μ , esto es, consideramos a la celda en el espacio μ como un punto desde una perspectiva macroscópica, pero como una REGION que contiene una gran cantidad de partículas desde el punto de vista microscópico. También, suponemos que las partículas que componen el sistema pueden interactuar entre sí por medio de un potencial esféricamente simétrico, pero que el gas se encuentra en el régimen diluido de manera que es muy poco probable que colisionen simultáneamente más de dos partículas dentro de una celda, de forma que solo se consideran colisiones binarias.

Caracterizaremos ahora cada celda en el espacio μ por su posición y velocidad media, que denotaremos por r y v respectivamente, de manera que $f(r,v,t)drdv$ es el número PROMEDIO de moléculas con vector de posición $r_{\alpha}(t)$ en el intervalo $(r,r+dr)$ y velocidad $v_{\alpha}(t)$ en el intervalo $(v,v+dv)$.

Procederemos ahora a expresar la entropía del sistema en términos de $f(r,v,t)$. Para ello sustituyendo la forma explícita de la probabilidad termodinámica dada por (5.11) dentro del postulado de Boltzmann para la entropía, obtenemos:

$$S(\langle n_i(t) \rangle) = -k \sum_1^M \langle n_i(t) \rangle \ln \frac{\langle n_i(t) \rangle}{\omega_i} + k N \ln N \quad (5.25)$$

donde el índice i corre desde uno hasta M , el número total de celdas en que se dividió el espacio μ . Al tomar el límite macroscópico se sustituye:

$$\langle n_i(t) \rangle \rightarrow f(r,v,t) dr dv \quad (5.26a)$$

$$\omega_i \rightarrow dr dv \quad (5.26b)$$

y la suma sobre las celdas se sustituye por una integral sobre r y v , de manera que (5.25) toma la forma:

$$S(t) = -k H(t) \cdot k N \ln N \quad (5.27)$$

donde la función H está definida como:

$$H(t) = \int dr \int dv f(r, v, t) \ln f(r, v, t) \quad (5.28)$$

En este punto es necesario encontrar la forma como cambia en el tiempo $f(r, v, t)$. Para ello Boltzmann considero además de las hipótesis antes mencionadas acerca del potencial intermolecular y de que las colisiones son binarias, una hipótesis de carácter estadístico, conocida como la hipótesis de caos molecular o Stosszahl-Ansatz, que consiste en suponer que a cada tiempo t , NO hay correlación de velocidades en el punto r , por lo que si denotamos por $f_2(r, v_1, v_2, t)$ al número promedio de pares de partículas con velocidades v_1 y v_2 en r al tiempo t , entonces:

$$f_2(r, v_1, v_2, t) = f(r, v_1, t) f(r, v_2, t) \quad (5.29)$$

Usando esta hipótesis, Boltzmann encontró que la evolución temporal para $f(r, v, t)$ está gobernada por la ecuación⁽⁸⁾:

$$\frac{\partial f(r, v, t)}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial f(r, v, t)}{\partial r} = J(f, f) \quad (5.30)$$

en donde $J(f, f)$ es el término de colisión:

$$J(f, f) = \int dv_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |v_2 - v_1| [f(r, v_2', t) f(r, v_1', t) - f(r, v_2, t) f(r, v_1, t)] \quad (5.31)$$

La ecuación (5.30) es la famosa ecuación integro-diferencial no lineal en f de Boltzmann (sin campo externo), la cual es IRREVERSIBLE, debido a la hipótesis del caos molecular (5.29).

Para estudiar la evolución temporal del sistema, Boltzmann considera el cambio en el tiempo de la función H . Así tomando la derivada temporal de (5.28), introduciendo la ecuación (5.30) suponiendo que para $f(r, v, 0)$ la solución existe, las integrales convergen y que $f(r \rightarrow \infty, v \rightarrow \infty; t) = 0$, demostro que⁽⁸⁾,

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad (5.32)$$

en donde la igualdad se obtiene para la distribución de M-B :

$$f_{M-B} = A \exp \left[-\beta \left(\frac{mv^2}{2} + U(r) \right) \right] \quad (5.33)$$

Utilizando este resultado en (5.27), se obtiene la ley de incremento de entropía:

$$\frac{dS(t)}{dt} \geq 0 \quad (5.34)$$

Un hecho importante es que estos resultados son validos para cualquier funcion de distribución inicial $f(r,v,0)$ de números promedio de partículas, en el espacio μ .

Un análisis detallado sobre como se obtiene la ecuación de Boltzmann, la discusión del Stosszahl-Ansatz y el teorema H de Boltzmann se encuentra en la ref⁽⁸⁾. Resumiremos ahora algunas de las enseñanzas del punto de vista de Boltzmann, para entender los procesos irreversibles desde un punto de vista microscópico:

- 1) Necesidad de un granulamiento grueso.
- 2) Definición de la entropía para gases diluidos fuera de equilibrio dada por (5.15).
- 3) Ecuación irreversible para las variables de grano grueso ($f(r,v,t)$), debido a la hipótesis de Caos Molecular.
- 4) Teorema H, que para gases diluidos, explica la segunda ley de la Termodinámica.

Sin embargo, es sumamente importante mencionar que todos los resultados de la teoría cinética de Boltzmann, solamente son aplicables a un sistema muy particular, que es el gas ideal, en donde a lo más se tienen colisiones binarias, y no se pueden aplicar a sistemas de partículas interaccionantes, por lo que el teorema H de Boltzmann, solo nos permite tener una idea cualitativa de la ley de incremento de entropía, ya que esta debe de encontrarse para cualquier sistema termodinámico y no nada más para gases ideales. Una discusión extensa sobre teoría cinética sus alcances y limitaciones se encuentra en el artículo de revisión de L. García-Colín ⁽⁹⁾, sobre las definiciones de entropía en y fuera de equilibrio, existe un trabajo muy completo de L. García-Colín ⁽¹⁰⁾, otra discusión muy completa que muestra claramente las limitaciones de la entropía de Boltzmann a gases ideales, es el trabajo de Jaynes⁽¹¹⁾.

GENERALIZACION DE LAS IDEAS DE BOLTZMANN.

Empezaremos por generalizar la definición de entropía de Boltzmann, para sistemas formados por partículas que interaccionan entre sí, extendiendo las ideas de Ehrenfest⁽⁴⁾ para sistemas fuera de equilibrio.

Consideraremos ahora en lugar de un sistema formado por partículas que no interaccionan entre sí, un Conjunto Representativo de Gibbs (C.R.G.) formado por N sistemas MACROSCÓPICAMENTE idénticos entre sí, que son claramente distinguibles, y además no interaccionan entre ellos. En vez del espacio μ , consideraremos el espacio Γ , en donde un punto representa el estado de un sistema del C.R.G., de manera que el estado del conjunto esta dado por una nube de puntos en el espacio Γ .

Procederemos a dividir el espacio fase Γ , en celdas de volumen Ω_1 , que deben estar conectadas de alguna forma con las observables del sistema, pero por el momento no especificaremos la manera de construir las celdas en forma consistente con las observaciones que se hacen al sistema.

Consideraremos que el estado macroscopico del C.R.G. esta dado por:

$$(E, V, N, \{ \langle n_i(t) \rangle \})$$

en donde la energia del C.R.G. esta dada por $E = NE$, su volumen es $V = NV$, con E y V , la energia y volumen de cada sistema del conjunto, y $\langle n_i(t) \rangle$ el numero promedio de sistemas del conjunto que se encuentran en la i -ésima celda al tiempo t .

La entropía del C.R.G. cuando se encuentra en este estado macroscopico, se obtiene al usar el postulado de Boltzmann para la entropía dado por la ecuación (5.25). Así:

$$S(\{ \langle n_i(t) \rangle \}) = -k \sum_i \langle n_i(t) \rangle \ln \frac{\langle n_i(t) \rangle}{\Omega_i} + k N \ln N \quad (5.35)$$

como $N = \sum_i \langle n_i(t) \rangle$, la entropía del C.R.G. esta dada por,

$$S(\{ \langle n_i(t) \rangle \}) = -k \sum_i \langle n_i(t) \rangle \ln \frac{1}{\Omega_i} \frac{\langle n_i(t) \rangle}{N} \quad (5.36)$$

Interpretamos la razon del número promedio de sistemas del ensemble en la i -ésima celda al número total de sistemas que componen el C.R.G., como la probabilidad de que un sistema del ensemble se encuentre al tiempo t en la i -ésima celda:

$$p_i(t) = \frac{\langle n_i(t) \rangle}{N} \quad (5.37)$$

En términos de esta probabilidad (5.36) toma la forma:

$$S(\{ \langle n_i(t) \rangle \}) = -k \sum_i N p_i(t) \ln \frac{1}{\Omega_i} p_i(t) \quad (5.38)$$

Por otro lado, la probabilidad de que un sistema del conjunto se encuentre en la celda i -ésima al tiempo t , y el volumen de la celda están dados por:

$$p_i(t) = \int_1 d\Gamma \rho(\Gamma, t) \quad (5.39a)$$

$$\Omega_i = \int_1 d\Gamma \quad (5.39b)$$

donde $\rho(\Gamma, t)$ es la función de distribución fase que caracteriza al conjunto de Gibbs. Definiendo la cantidad:

$$P_i(t) = \frac{1}{\Omega_i} \int_1 d\Gamma \rho(\Gamma, t) \quad (5.40)$$

la entropía del conjunto toma la forma:

$$S(t) = -k N \sum_1 \Omega_i P_i(t) \ln P_i(t) \quad (5.41)$$

Como los sistemas que conforman el conjunto no interaccionan entre sí, la entropía del C.R.G. está relacionada con la del sistema en la forma:

$$S(t) = N.S(t) \quad (5.42)$$

Consecuentemente, la entropía asociada a cada sistema del conjunto es entonces:

$$s(t) = -k.H_{C.G.}(t) \quad (5.43a)$$

con

$$H_{C.G.}(t) = \sum_1 P_i(t) \Omega_i \ln P_i(t) \quad (5.43b)$$

Las ecuaciones (5.43) constituyen la definición de Gibbs-Ehrenfest para la entropía fuera de equilibrio, que normalmente se considera como una definición independiente de la de Boltzmann, ec.(5.15). Sin embargo, como hemos mostrado la definición de Gibbs-Ehrenfest se obtiene al aplicar las ideas de Boltzmann al conjunto representativo de Gibbs.

LEY DE INCREMENTO DE ENTROPIA.

Procederemos ahora a analizar la función $H_{C-G}(t)$ cuidadosamente. Para ello empezaremos por definir la función de distribución de grano grueso $\rho_{C-G}(\Gamma, t)$, como:

$$\rho_{C-G}(\Gamma, t) = \sum_l P_l(t) \Delta_l(\Gamma) \quad (5.44)$$

donde $\Delta_l(\Gamma)$ es la función característica de la l -ésima celda, de manera que es una función que toma el valor uno si el punto fase está dentro de la celda l -ésima y cero si está fuera de tal región. De la definición para $P_l(t)$, vemos que esta cantidad es el promedio de la función de distribución al tiempo t , tomado sobre la hipercelda, por lo que la función de distribución de grano grueso definida por (5.44) es la superposición de distribuciones homogéneas a cada tiempo sobre cada una de las hiperceldas fase.

La función de distribución de grano grueso, esta convenientemente normalizada, ya que integrando (5.44) sobre todo el espacio fase se tiene que:

$$\begin{aligned} \int d\Gamma \rho_{C-G}(\Gamma, t) &= \sum_l \int d\Gamma \Delta_l(\Gamma) P_l(t) \\ &= \sum_l P_l(t) \Omega_l = \sum_l \int d\Gamma \rho(\Gamma, t) \\ &= \int d\Gamma \rho(\Gamma, t) = 1 \end{aligned} \quad (5.45)$$

donde en el segundo paso se usó la definición de $P_l(t)$, dada por la ecuación (5.40).

Con objeto de expresar la función $H_{C-G}(t)$ en términos de la función de distribución de grano grueso, mostraremos ahora algunas propiedades de esta función de distribución. Empezaremos por hacer notar que la función característica satisface las propiedades expresadas por,

$$\Delta_l(\Gamma) \Delta_k(\Gamma) = \Delta_l(\Gamma) \delta_{l,k} \quad (5.46a)$$

$$\Omega_l = \int d\Gamma \Delta_l(\Gamma) \quad (5.46b)$$

propiedades que son directas a partir de la definición de Δ_l . Además, la función de distribución de grano grueso, satisface la siguiente relación:

$$\int d\Gamma \phi(\Gamma) M[\rho_{C-G}(\Gamma, t)] = M[P_l(t)] \int d\Gamma \phi(\Gamma) \quad (5.47)$$

en donde $\varphi(\Gamma)$ es una función fase arbitraria y M denota una función cualquiera de la función de distribución de grano grueso. Para demostrar (5.47), basta notar que sobre la i -ésima hiperceida se satisface que:

$$\rho_{C-G}(\Gamma, t) = P_1(t)$$

por lo que sobre la hiperceida se tiene:

$$M[\rho_{C-G}(\Gamma, t)] = M[P_1(t)]$$

Usando estos resultados en el lado izquierdo de (5.47) se obtiene de inmediato la igualdad. Sumando (5.47) sobre todas las hiperceidas fase encontramos que,

$$\sum_1 M[P_1(t)] \left\{ \int_1 d\Gamma \varphi(\Gamma) \right\} = \int_1 d\Gamma \varphi(\Gamma) M[\rho_{C-G}(\Gamma, t)] \quad (5.48)$$

Deduciremos ahora dos formas alternativas de expresar la $H_{C-G}(t)$ en términos de la función de distribución de grano grueso. Empezaremos por notar que $H_{C-G}(t)$ se puede expresar en la siguiente forma:

$$H_{C-G}(t) = \sum_1 \left\{ \int_1 d\Gamma \rho(\Gamma, t) \right\} \cdot \ln P_1(t) \quad (5.49)$$

en donde hemos sustituido la ecuación (5.40) en la ecuación (5.43b). Por otro lado, al introducir la ecuación (5.39b) en la ecuación (5.43b), esta última ecuación toma la forma:

$$H_{C-G}(t) = \sum_1 \left\{ \int_1 d\Gamma \right\} \cdot P_1(t) \ln P_1(t) \quad (5.50)$$

Usando la expresión para $H_{C-G}(t)$ dada por la ecuación (5.49), y la ecuación (5.48) con $M[P_1(t)] = \ln P_1(t)$ y $\varphi(\Gamma) = \rho(\Gamma, t)$, podemos expresar (5.49) en la siguiente forma:

$$H_{C-G}(t) = \int_1 d\Gamma \rho(\Gamma, t) \ln \rho_{C-G}(\Gamma, t) \quad (5.51a)$$

Para encontrar la otra forma alternativa de $H_{C-G}(t)$, consideremos la ecuación (5.50) que reescribimos utilizando la ecuación (5.48) con $M[P_1(t)] = P_1(t) \ln P_1(t)$ y $\varphi(\Gamma) = 1$, por lo que (5.50) toma la forma,

$$H_{C-G}(t) = \int_1 d\Gamma \rho_{C-G}(\Gamma, t) \ln \rho_{C-G}(\Gamma, t) \quad (5.51b)$$

De las ecuaciones (5.51a) y (5.51b), vemos que $H_{C-G}(t)$ se puede expresar como el promedio de $\ln p_{C-G}(\Gamma, t)$, tomado con la función de distribución $p(\Gamma, t)$ o bien con la función de distribución $p_{C-G}(\Gamma, t)$.

Con objeto de encontrar la forma habitual del teorema H generalizado, usaremos la desigualdad de Gibbs, dada por el siguiente teorema⁽¹²⁾:

TEOREMA:

Para dos funciones de distribución $f(x)$ y $\hat{f}(x)$ en el espacio fase que satisfacen las condiciones:

$$\int f(x) dx = \int \hat{f}(x) dx; \quad f, \hat{f} \geq 0,$$

si se definen

$$H = \int f \ln f dx, \quad \hat{H} = \int \hat{f} \ln \hat{f} dx$$

entonces se satisface la desigualdad:

$$H \geq \hat{H}$$

donde la igualdad solo se cumple para $f = \hat{f}$.

Así definiendo la función $H(t)$ como:

$$H(t) = \int d\Gamma p(\Gamma, t) \ln p(\Gamma, t) \quad (5.52)$$

Tomando $f(x) = p(\Gamma, t)$, $\hat{f}(x) = p_{C-G}(\Gamma, t)$ y usando (5.51a), se sigue que la desigualdad de Gibbs implica que,

$$H(t) \geq H_{C-G}(t) \quad (5.53)$$

en donde se cumple la igualdad cuando:

$$p(\Gamma, t) = p_{C-G}(\Gamma, t) \quad (5.54)$$

Debido a que $p(\Gamma, t)$ satisface la ecuación de Liouville, es posible demostrar que la función $H(t)$ definida por (5.52) NO depende del tiempo⁽¹³⁾, así:

$$\frac{dH(t)}{dt} = 0 \quad (5.55)$$

Consideraremos ahora que se ha preparado al sistema de manera que al tiempo inicial, coinciden las distribuciones de grano fino y de grano grueso, de forma que:

$$p(\Gamma, 0) = p_{C-G}(\Gamma, 0) \quad (5.56)$$

por lo que ambas funciones H coinciden inicialmente:

$$H(t=0) = H_{C-G}(t=0) \quad (5.57)$$

sin embargo para tiempos diferentes al inicial, las distribuciones de grano fino y de grano grueso, no son iguales, ya que la primera de ellas evoluciona siguiendo la ecuacion de Liouville, en tanto que la segunda no la satisface, asi:

$$H_{C-G}(t=0) = H(t=0) = H(t) > H_{C-G}(t) \quad (5.58)$$

donde la segunda igualdad se sigue de (5.55), introduciendo este resultado en (5.43a) se tiene:

$$S(t) > S(t=0) \quad (5.59)$$

Este resultado solo nos dice que la entropia del sistema, es mayor para tiempos diferentes del inicial, sin embargo no nos da informacion acerca del comportamiento asintotico de la entropia para tiempos grandes, ni tampoco nos dice como estan relacionadas las entropias del sistema para dos tiempos t_1 y t_1+r .

EVOLUCION AL EQUILIBRIO.

Para sistemas aislados se puede demostrar que $H_{C-G}(t)$ es minima cuando la funcion de distribucion de grano grueso, coincide con la funcion de distribucion microcanonica^(14,15), en cuyo caso la funcion H ya no cambia con el tiempo. Por esta razon normalmente se supone que el comportamiento asintotico de la funcion de distribucion de grano grueso para sistemas aislados esta definida como,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho_{C-G}(\Gamma, t) = \rho_{\text{micro}}(\Gamma) \quad (5.60)$$

Consecuentemente, la funcion $H_{C-G}(t)$ tiende a la funcion H que es independiente del tiempo, y la entropia $S(t)$ tiende a tomar su valor maximo, en el estado de equilibrio final.

Los argumentos anteriores aunque plausibles, son de carácter cualitativo y nuestro proposito en las siguientes secciones será cuantificarlos.

FUNCION DE GRANO GRUESO EN EL LIMITE DE MEDIDA EXACTA.

Como hemos visto la entropia de Gibbs-Ehrenfest nos permite dar una explicacion microscopica de la ley de incremento de entropia, sin embargo, todavia se requiere precisarla, ya que tal como es dada por las ecuaciones (5.43) presenta inconsistencias que mencionaremos en seguida, las cuales requieren resolverse para aceptarla como una definicion adecuada para la entropia de sistemas fuera de equilibrio.

El primer problema, es que la definicion dada por las ecs. (5.43) no especifica la manera como estan relacionadas las observables del sistema, con la forma en que se lleva a cabo la particion en celdas del espacio fase, por lo que no resulta claro en que forma la entropia depende del estado del sistema. De manera que hasta este punto la seleccion de la particion es completamente arbitraria, siendo esta arbitrariedad la que da

lugar al segundo problema. Este problema es que la definición de Gibbs-Ehrenfest (G-E) depende del tamaño de la celda, por lo que al tomar el límite en que el volumen de la celda fase tienda a cero, la entropía de G-E se reduce a la entropía de Gibbs, la cual no cambia en el curso del tiempo. Esto nos lleva a que la ley de incremento de entropía, al ir naciendo cada vez más pequeñas las celdas, se reduce a una invariante, así perdemos completamente nuestra explicación sobre la irreversibilidad de los procesos.

Analizaremos ahora con más cuidado, este segundo problema. Para una partición dada del espacio fase que llamaremos $P = \{\Omega_1, \dots, \Omega_M\}$ en donde M denota el número de celdas. Con esta partición se obtiene un valor $S(t)$ para la entropía. Hagamos ahora una partición más fina del espacio fase $P^* = \{\Omega_1, \dots, \Omega_Q\}$, en donde $Q > M$, con esta nueva partición se encuentra un nuevo valor $S^*(t)$ para la entropía. Al comparar ambos valores para la entropía se encuentra⁽¹⁶⁾ que $S^*(t) < S(t)$, este resultado es sumamente embarazoso, ya que al ser arbitraria la partición, podemos seleccionar una partición cada vez más fina, de manera que el valor mínimo posible para la entropía, $S_{\min}(t)$, sería aquel que se obtuviera al tomar el límite cuando el número de celdas tienda a infinito y el volumen de cada una de ellas tienda a cero, es claro que en este límite $\rho_{C-G}(\Gamma, t)$ tiende a la función de distribución de grano fino $\rho(\Gamma, t)$, de manera que la entropía de G-E se reduce a la entropía de Gibbs, la cual no cambia en el tiempo. Por lo tanto, la arbitrariedad en la selección de la celda fase nos conduce a que la entropía no debe de cambiar en un proceso irreversible, resultado a todas luces incompatible con la segunda ley de la termodinámica.

En esta sección veremos la manera en que N.G. Van Kampen⁽¹⁷⁾ asocia el proceso de observación de un sistema de muchos cuerpos, con la construcción de las celdas en el espacio fase, con las cuales se calcula la función de distribución de grano grueso, que resulta ser función del error Δa con el cual un observador macroscópico determina los valores numéricos de las funciones fase. Esta selección de Van Kampen evita la arbitrariedad en la construcción de las celdas fase, aunque se tiene el problema de que la entropía de G-E es función del error Δa en las mediciones. Todavía subsiste el problema de que al reducir Δa la entropía de G-E disminuye, sin embargo un resultado muy importante del trabajo de Hoyningen-Huene⁽¹⁸⁾ muestra que el límite de la función de distribución de grano grueso cuando Δa tiende a cero, NO es la función de distribución de grano fino, sino que resulta ser ¡la parte proyectada de ella!, de forma que aunque la entropía disminuye al hacer $\Delta a \rightarrow 0$, el valor al que tiende es diferente de la entropía de Gibbs, por lo que aun en este límite sigue siendo válido el teorema H generalizado, y podemos entender, a partir de primeros principios la ley de incremento de entropía.

Para construir $\rho_{C-G}(\Gamma, t)$ empezaremos por discutir la forma en que se divide el espacio fase en celdas, de manera que tal división este conectada con las observables macroscópicas del sistema.

Para dividir el espacio fase en hiperceldas, seguiremos el punto de vista de N.G. Van Kampen⁽¹⁷⁾, que consiste en lo siguiente:

Una cantidad observable de un sistema macroscopico, tiene asociada desde el punto de vista microscopico una función fase $A(\Gamma)$. Cada observación del sistema consiste en determinar el valor de $A(\Gamma)$ con una determinada precisión Δa , de manera que al hacer la observación se sabe que:

$$a < A(\Gamma) < a + \Delta a \quad (5.61)$$

Por lo que una observación macroscópica de $A(\Gamma)$, nos dice que el punto fase asociado con el sistema se encuentra en la región fase determinada por la condición (5.61). Así, consideremos todo el intervalo de valores posibles que puede tomar la función fase $A(\Gamma)$ y subdividimos este intervalo en subintervalos Δa , que determinan los valores:

$$\dots, a_{-2}, a_{-1}, a_0, a_1, a_2, \dots, a_n, a_{n+1}, \dots$$

A cada intervalo le corresponde una región en el espacio fase, determinada por la condición:

$$a_i < A(\Gamma) < a_{i+1} \quad (5.62)$$

que es la hipercelda fase. De acuerdo con este procedimiento dividimos a todo el espacio fase en hiperceldas, en donde la i -ésima está caracterizada por la condición (5.62), de manera que la función característica es:

$$\Delta_i(\Gamma) = D\left(\frac{A(\Gamma) - a_i}{\Delta a}\right) \quad (5.63)$$

en donde se ha definido la función $D(x)$ por la ecuación (5.4):

$$D\left(\frac{x - x_0}{\Delta x}\right) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in (x_0, x_0 + \Delta x) \\ 0 & \text{de otra manera.} \end{cases} \quad (5.4)$$

Con esta selección de las hiperceldas, la ecuación (5.44) toma la forma:

$$\rho_{C-G}(\Gamma, t, \Delta a) = \sum_i \rho_{C-G}(a_i, t, \Delta a) D\left(\frac{A(\Gamma, 0) - a_i}{\Delta a}\right) \quad (5.64)$$

donde $P(a_1, t, \Delta a)$ es el promedio de $\rho(\Gamma, t)$ sobre la hipercelda:

$$P(a_1, t, \Delta a) = \frac{\int d\Gamma \rho(\Gamma, t) D\left(\frac{A(\Gamma, 0) - a_1}{\Delta a}\right)}{\int d\Gamma D\left(\frac{A(\Gamma, 0) - a_1}{\Delta a}\right)} \quad (5.65)$$

Claramente la función de distribución de grano grueso, definida en (5.64) depende del tamaño de la aproximación Δa , por lo que la entropía también cambia con el tamaño de esta cantidad. De hecho, al disminuir Δa , la entropía decrece y sin embargo se puede mostrar que tiene un límite inferior, el llamado límite de "medida exacta", el cual se obtiene al hacer tender a cero Δa , de forma que se tiene la siguiente desigualdad:

$$S_G(t) \leq \lim_{\Delta a \rightarrow 0} S(t, \Delta a) \leq S(t, \Delta a) \leq S_{eq} \quad (5.66)$$

en donde $S_G(t) = S_G(0)$, es la entropía de Gibbs calculada con la función de distribución inicial dada en la ecuación (5.84), en tanto que S_{eq} denota la entropía de Gibbs calculada con la función de distribución dada por la ecuación (5.88).

Este resultado importante fue demostrado por Hoyningen-Huene y una discusión extensa así como su demostración se encuentra en la referencia (16).

Para encontrar la función de distribución de grano grueso en el límite de medida exacta, usamos el hecho de que la función característica se puede expresar como:

$$D\left(\frac{A(\Gamma, 0) - a_1}{\Delta a}\right) = \delta(A(\Gamma, 0) - a_1) \cdot \Delta a + O((\Delta a)^2) \quad (5.67)$$

Tomando el límite de medida exacta de (5.64) y teniendo en cuenta que a toma valores continuos, la función de distribución de grano grueso es:

$$\begin{aligned} \rho_{C-G}(\Gamma, t) &= \lim_{\Delta a \rightarrow 0} \rho_{C-G}(\Gamma, t, \Delta a) \\ &= \int da \frac{\delta(A(\Gamma, 0) - a)}{\Omega(a)} \int d\Gamma \rho(\Gamma, t) \delta(A(\Gamma, 0) - a) \end{aligned} \quad (5.68)$$

en donde $\Omega(a)$ es la función de estructura:

$$\Omega(a) = \int d\Gamma \delta(A(\Gamma, 0) - a) \quad (5.69)$$

La ecuación (5.68) muestra que la función de distribución de grano grueso en el límite de medida exacta, es el promedio de la función de distribución de grano fino, tomado sobre la región determinada por la condición $A(\Gamma, 0) = a$, y la única forma en que (5.68) se reduce a la función de distribución de grano fino es cuando $A(\Gamma) = \Gamma$, sin embargo, para el observador macroscópico es imposible medir todas las coordenadas y momentos de las partículas que componen el sistema, ya que macroscópicamente solo pueden medirse las llamadas variables colectivas que involucran a una gran cantidad de partículas y que corresponden con variables tales como densidades de partículas, impetu y energía en el caso de fluidos simples, esto implica que $\rho_{CG}(\Gamma, t)$ siempre es diferente de $\rho(\Gamma, t)$.

Nos falta por demostrar que la función de distribución de grano grueso se puede obtener al aplicar el operador de proyector de Zwanzig a la función de distribución de grano fino, que será analizado en la siguiente sección.

INTERPRETACION FISICA DEL PROYECTOR DE ZWANZIG.

En el Capítulo IV, utilizamos el operador de proyección como una técnica matemática, que nos permitió reescribir adecuadamente las ecuaciones microscópicas de movimiento para obtener en una forma simple las ecuaciones macro y mesoscópicas que describen a un sistema fuera de equilibrio, sin embargo, entre tales variables nunca se considero la entropía del sistema, ya que no teníamos una definición lo suficientemente general para aplicarla a sistemas fuera de equilibrio.

En esta sección mostraremos que el operador de proyección de Zwanzig, es la forma matemática de llevar a cabo el granulado del espacio fase propuesto por Van Kampen, cuando se considera que el error experimental Δa tiende a cero. De hecho demostraremos que cuando se lleva a cabo el granulado del espacio fase, en el límite de medida exacta, para evaluar los promedios sobre las hiperceldas de cualquier función fase basta con aplicar el operador de proyección de Zwanzig a la función en cuestión.

Consideremos, una función fase arbitraria $F(\Gamma, t)$, y en analogía con la ecuación (5.44) con la que definimos la función de distribución de grano grueso, dada cualquier función fase $F(\Gamma, t)$, definimos una nueva función fase $F_{CG}(\Gamma, t)$ como la superposición de los promedios de $F(\Gamma, t)$ sobre las hiperceldas fase, así:

$$F_{CG}(\Gamma, t) = \sum_1 F_1(t) \Delta_1(t) \quad (5.70)$$

donde $\Delta_1(\Gamma)$ es la función característica de la 1-ésima celda, definida como:

$$\Delta_1(\Gamma) = \begin{cases} 1 & \text{si } \Gamma \in \text{Celda } 1 \\ 0 & \text{de otra manera.} \end{cases}$$

y el promedio de F sobre la i -ésima celda es:

$$F_1(t) = \frac{1}{\Omega_i} \int d\Gamma F(\Gamma, t) \Delta_i(\Gamma) \quad (5.71)$$

Como $F_1(t)$ depende de la forma en que se escoga la partición en el espacio fase, es claro que $F_{C-G}(\Gamma, t)$ depende del tamaño de las hiperceldas. Cuando se hace la partición en el espacio fase, teniendo en cuenta el proceso de medición macroscópica propuesto por Van Kampen, al igual que la función de distribución de grano grueso, $F_{C-G}(\Gamma, t, \Delta a)$ dependerá del error en la medida Δa . Como la entropía asociada a un sistema es aquella que se obtiene cuando se toma el límite de medida exacta, es natural escoger de todas las posibles $F_{C-G}(\Gamma, t, \Delta a)$ aquella función que se obtiene cuando se toma el límite de medida exacta, o sea estamos interesados en calcular:

$$F_{C-G}(\Gamma, t) = L \lim_{\Delta a \rightarrow 0} F_{C-G}(\Gamma, t, \Delta a)$$

Siguiendo un razonamiento análogo al presentado en la sección anterior para encontrar la función de distribución de grano grueso, tomando la partición de Van Kampen y el límite de medida exacta, (5.70) toma la forma:

$$F_{C-G}(\Gamma, t) = \int da \frac{\delta(A(\Gamma, 0) - a)}{\Omega(a)} \int d\Gamma' F(\Gamma', t) \delta(A(\Gamma', 0) - a) \quad (5.72)$$

Definimos ahora el producto interno entre funciones fase por:

$$(A, B)_\omega = \int d\Gamma \omega(\Gamma) A(\Gamma) B^*(\Gamma) \quad (5.73)$$

donde ω denota la métrica usada en la definición del producto interno. De esta manera podemos expresar (5.72) como:

$$F_{C-G}(\Gamma, t) = \int da \frac{(F(\Gamma, t), G(a, 0))}{(1, G(a, 0))} G(a, 0) \quad (5.74)$$

en donde (A, B) denota el producto interno con métrica unidad.

Por otro lado, sabemos que el proyector de Zwanzig, con una métrica ω está dado por

$$P(\omega) = \int da \frac{(\dots, G(a, 0))_\omega}{(1, G(a, 0))_\omega} G(a, 0) \quad (5.75)$$

Sin embargo, la métrica es una función de los invariantes del sistema; supondremos que el único invariante que se tiene es el Hamiltoniano, de manera que $\omega = \omega(H)$. Además, $H(\Gamma)$ también es una observable, de manera que $G(a, 0)$ contiene como un factor a

$\delta(H(\Gamma)-E)$. De manera, que estos dos hechos implican que el producto interno con métrica ω está relacionado con el de métrica unidad en la forma:

$$(\dots, G(a, 0))_{\omega} = \omega(E) (\dots, G(a, 0))$$

por lo tanto,

$$\frac{(\dots, G(a, 0))}{(1, G(a, 0))} = \frac{(\dots, G(a, 0))_{\omega}}{(1, G(a, 0))_{\omega}} \quad (5.76)$$

y por consiguiente:

$$P_Z(\omega) = P_Z(\omega=1) = P_Z \quad (5.77)$$

Utilizando este resultado en la ecuación (5.74) vemos que $P_{C-G}(\Gamma, t)$ se obtiene al aplicar el operador de proyección de Zwanzig a la función $F(\Gamma, t)$. Así, de la ecuación (5.74) se tiene que,

$$P_{C-G}(\Gamma, t) = P_Z \cdot F(\Gamma, t) \quad (5.78)$$

Este resultado muestra que el aplicar el operador de proyección de Zwanzig, con cualquier métrica a una función fase arbitraria, permite obtener la función fase granulada, definida a través de la partición de Van Kampen, en el límite de medida exacta. El primero en mostrar que la técnica de operadores de proyección, está íntimamente ligado con las ideas de granulación de los Ehrenfest, fue Hoyningen-Huene⁽¹⁸⁾.

Este resultado aparentemente trivial, permite establecer la conexión entre el trabajo clásico de los Ehrenfest, con los trabajos recientes de Van Kampen, y R. Zwanzig lo que nos permite no solo dar una idea cuantitativa del proceso de granulación en el espacio fase, sino también encontrar la ecuación de movimiento para la función de distribución de grano grueso a partir de primeros principios y ver exactamente con que hipótesis se introduce la irreversibilidad en el tratamiento microscópico.

ECUACION DE EVOLUCION PARA LA $P_{C-G}(\Gamma, t)$

En esta sección mostramos como la función de distribución inicial determina la función de peso con la cual se define el operador de proyección de Zwanzig adecuado. Se encuentra la forma explícita de $P_{C-G}(\Gamma, t)$ en términos de la función de distribución $\rho_{N-e}(a, t)$, demostrándose como al introducir la información de que el sistema está mezclado se obtiene el comportamiento a tiempos grandes para $P_{C-G}(\Gamma, t)$. En particular hacemos ver como la hipótesis de mezclado implica que la $P_{C-G}(\Gamma, t)$ tiende a la función de distribución de equilibrio final. Este resultado nos permite asegurar que la entropía de Gibbs-Ehrenfest tiene el comportamiento adecuado para tiempos grandes. Por último utilizando la técnica de operadores de proyección discutida en el Capítulo IV se obtiene la ecuación de movimiento de la función de distribución de grano grueso.

Por las ecuaciones (5.68) y (5.75) es inmediato que la función de distribución de grano grueso en el límite de medida exacta, no es mas que la parte proyectada de la función de distribución de grano fino, o sea que,

$$P_{C-G}(\Gamma, t) = P_Z \rho(\Gamma, t) \quad (5.79)$$

Como el peso ω se selecciona cuando se dan las condiciones iniciales para la función de distribución, es posible expresar (5.79) en otra forma que nos resultara útil mas adelante. Como la métrica y las condiciones iniciales estan relacionadas en la forma:

$$\rho(\Gamma, 0) = \omega(H(\Gamma)) \nu(\Gamma, 0) \quad (5.80)$$

la función de distribución de grano fino, al tiempo t esta dada por:

$$\rho(\Gamma, t) = \omega(H(\Gamma)) \nu(\Gamma, t) \quad (5.81)$$

Por lo que:

$$P(\omega) \rho(\Gamma, t) = \int da \omega(E) \frac{(\nu(\Gamma, t), G(a, 0))}{(1, G(a, 0))_{\omega}} G(a, 0) \quad (5.82)$$

teniendo presente que la energía es una de las componentes del vector a , por lo que aparece implícitamente un factor $\delta(H(\Gamma)-E)$ dentro de $G(a, 0)$, obtenemos:

$$P_Z(\omega) \rho(\Gamma, t) = \omega(H(\Gamma)) P_Z(\omega) \nu(\Gamma, t) \quad (5.83)$$

La función de distribución inicial compatible con la información mesoscopica que se tiene sobre el sistema, y con el hecho de que sea Mezclado esta dada por (3.30), o sea:

$$\rho(\Gamma, 0) = \rho_{eq}(\Gamma) \nu(A(\Gamma, 0)) \quad (5.84)$$

en donde ρ_{eq} es la función de distribución del estado de EQUILIBRIO FINAL, y $\nu(A(\Gamma, 0))$ es la siguiente función del hamiltoniano y las funciones fase $A(\Gamma, 0)$:

$$\nu(A(\Gamma, 0)) = \frac{g_{n-e}(H(\Gamma), A(\Gamma, 0)) \cdot 0!}{g_{eq}(H(\Gamma), A(\Gamma, 0))}$$

Por las ecuaciones (5.84) y (5.79), vemos que la función de peso adecuada es:

$$\omega(H(\Gamma)) = \rho_{eq}(\Gamma)$$

con esta función de peso y utilizando las ecuaciones (5.79), (5.83), podemos expresar la función de distribución de grano grueso en la forma:

$$\rho_{C-G}(\Gamma, t) = \rho_{eq}(\Gamma) P(\omega = \rho_{eq}) \nu(\Gamma, t) \quad (5.85)$$

Aplicando el proyector de Zwanzig a $\nu(\Gamma, t)$ se tiene:

$$P(\omega = \rho_{eq}) \nu(\Gamma, t) = \int da \frac{g_{n-e}(a, t)}{g_{eq}(a)} G(a, 0) \quad (5.86)$$

Por (5.85) y (5.86) tenemos que la función de distribución de grano grueso es:

$$\rho_{C-G}(\Gamma, t) = \rho_{eq}(\Gamma) \int da \frac{g_{n-e}(a, t)}{g_{eq}(a)} G(a, 0) \quad (5.87)$$

Esta expresión de $\rho_{C-G}(\Gamma, t)$, muestra como esta conectada la función de distribución de grano grueso con la función de distribución mesoscópica de no equilibrio y con la función de distribución de las fluctuaciones en el estado de equilibrio final. Además, nos permite averiguar fácilmente su comportamiento para tiempos grandes, ya que como hemos visto en el Capítulo III, la condición de que el sistema sea Mezclado, nos garantiza que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} g_{n-e}(a, t) = g_{eq}(a) \quad (5.88)$$

Así, tomando el límite para tiempos grandes de (5.87), vemos que la condición de Mezclado dada por (5.88), nos conduce al resultado:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho_{C-G}(\Gamma, t) = \rho_{eq}(\Gamma) \quad (5.89)$$

Este resultado nos muestra que la propiedad de que el sistema sea mezclado garantiza que el comportamiento a tiempos grandes de la función de distribución de grano grueso es tender a la función de distribución del estado de equilibrio final, y por lo tanto la entropía de Gibbs-Enrenfest para tiempos grandes tiende a la entropía del estado de equilibrio final.

Finalmente procederemos a encontrar la ecuación de movimiento para $\rho_{C-G}(\Gamma, t)$.

La función de distribución de grano fino, satisface la ecuación de Liouville:

$$\frac{d\rho(\Gamma, t)}{dt} = -iL e^{-iLt} \rho(\Gamma, 0) \quad (5.90)$$

La ecuacion de movimiento para la funcion de distribucion de grano grueso, como se sigue de (5.79), se encuentra al proyectar la ecuacion de Liouville. Asi usando la identidad de Zwanzig (4.24) tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{C-G}(\Gamma, t)}{d t} &= - P. iL. \rho_{C-G}(\Gamma, t) \\ &- \int_0^t ds P. L. \exp[-(1-P)iLs]. (1-P)L\rho_{C-G}(\Gamma, t-s) \\ &- P. iL. \exp[-(1-P)iLt]. (1-P)\rho(\Gamma, 0) \end{aligned} \quad (5.91)$$

De hecho hasta este punto, (5.91) es solamente una forma sofisticada de escribir la ecuacion de Liouville, asi es todavia una ecuacion REVERSIBLE, si ahora introducimos la informacion acerca de que la funcion de distribucion inicial es dada por (5.84), lo cual implica que:

$$\rho(\Gamma, 0) = P. \rho(\Gamma, 0) = \rho_{C-G}(\Gamma, 0). \quad (5.92)$$

Usando (5.92), el ultimo termino del lado derecho se anula, por lo que:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{C-G}(\Gamma, t)}{d t} &= - P. iL. \rho_{C-G}(\Gamma, t) \\ &- \int_0^t ds P. L. \exp[-(1-P)iLs]. (1-P)L\rho_{C-G}(\Gamma, t-s) \end{aligned} \quad (5.93)$$

Esta es una ecuacion cerrada para la funcion de distribucion de grano grueso, que tiene a ρ_{eq} como solucion estacionaria, y a partir de ella es posible encontrar la ecuacion cinetica para $g_{n-e}(a,t)$, al tomar el producto interno con $G(a,0)$, obteniendose una ecuacion cerrada para $g_{n-e}(a,t)$, que no es mas que la ecuacion cinetica dada por la ecuacion (4.74). De hecho fue en esta forma como R. Zwanzig^(19,20) encontro por primera vez las ecuacion generalizada de Fokker-Planck, a partir de la cual se puede hacer un estudio sistemático de los procesos irreversibles.

REFERENCIAS.

- 1.- G.E. Uhlenbeck and G.W. Ford. Lectures in Statistical Mechanics, Vol. I. American Mathematical Society, 1963.
- 2.- W. Yourgraw, A. van der Merwe, G. Row. Treatise on Irreversible and Statistical Thermodynamics. Macmillan Co., 1966.
- 3.- J.W. Gibbs. Elementary Principles in Statistical Mechanics. (Yale University Press, New Haven), 1902.
- 4.- Paul and Tatiana Ehrenfest, The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics. Cornell University Press, 1959.
- 5.- E. Schrödinger. Statistical Thermodynamics. Cambridge University Press, 1967.
- 6.- D. Ter Haar. Elements of Statistical Mechanics. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1954.
- 7.- A. Isinara. Statistical Physics, Academic Press, 1971.
- 8.- L. Garcia-Colin S. Teoria Cinética de los gases. Centro de Estudios Avanzados del Instituto Venezolano de Investigación Científica, Caracas Venezuela, 1965.
- 9.- L. Garcia-Colin S., Rev. Mex. Fis., 28, 121, (1982).
- 10.- L. Garcia-Colin S. El Concepto de Entropía. Memoria del Colegio Nacional, Mexico, D.F. (1987), pag. 57-77.
- 11.- E.T. Jaynes. Am. J. Phys. 33, 391, (1965).
- 12.- La primera versión de esta desigualdad se encuentra en el capítulo XI del libro de Gibbs, referencia 3. Una versión moderna de esta desigualdad que es como se presenta en el capítulo, se encuentra en la sección 2.5 de la referencia 7.
- 13.- S. A. Rice, P. Gray, The Statistical Mechanics of Simple Liquids, John Wiley, (1965). Capítulo 3.
- 14.- D. Ter Haar, Elements of Statistical Mechanics. (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1954). Apéndice I.
- 15.- R.L. Liboff. Introduction to the theory of kinetic equations (Wiley, New York, 1968) Cap. 5, Sec. 6.
- 16.- P. Hoyningen-Huene. Physica 82A, 417, (1975).
- 17.- N.G. Van Kampen, en Fundamental Problems in Statistical Mechanics, Ed. E.G. Cohen. (North Holland, Amsterdam, 1962), p. 203.
- 18.- P. Hoyningen-Huene, J. Stat. Phys. 15, No. 6, 517, (1976)
- 19.- R. Zwanzig, Phys. Rev. 124, 983, (1961).
- 20.- R. Zwanzig, Statistical Mechanics of Irreversibility. Lectures at the Summer Institute of Theoretical Physics, Vol. II, University of Colorado 1960, p. 154.

C A P I T U L O V I

INTRODUCCION.

En 1957 E.T. Jaynes publico dos trabajos anora clasicos, sobre teoria de la Informacion y Mecanica Estadistica^(1,2). En estos trabajos utiliza como principio básico que la distribucion de probabilidad sobre los estados microscopicos que nos da la representación más imparcial acerca del sistema, es aquella que hace máxima la entropia de Shannon sujeta a las restricciones, ligadas con la informacion que se tiene sobre el sistema.

En su primer articulo, Jaynes discute la Mecanica Estadistica de Equilibrio desde el punto de vista de teoria de la informacion, haciendo ver que el concepto mas fundamental es la entropia de Shannon, que cuantifica la incertidumbre representada por una distribución de probabilidad. La forma explicita de la distribucion de probabilidad para sistemas en equilibrio, es aquella para la cual la entropia de Shannon es máxima, sujeta a ciertas restricciones, p.e. que el valor promedio de la energia es conocido. Asi Jaynes encuentra las distribuciones canonica y gran canonica sin recurrir a argumentos como ergodicidad, transitividad métrica o igualdad de probabilidades a priori.

En su segundo articulo, Jaynes analiza la Mecanica Estadistica de Procesos Irreversibles, aplica el principio de máxima entropia a diferentes tiempos durante la evolucion de un sistema a su estado de equilibrio y muestra la relacion entre la perdida de informacion y el comportamiento irreversible de un sistema de muchos cuerpos.

Hace ver que la ley de incremento de entropia durante un proceso irreversible solamente es una manifestacion macroscopica de la perdida de informacion que tiene un observador sobre el estado microscópico del sistema, cuando este evoluciona en el tiempo. Todo el análisis de Jaynes se lleva dentro del formalismo cuántico de la matriz de densidad, lo cual es meramente una conveniencia pues puede traducirse igualmente al caso de la Mecánica Estadística Clásica.

En este Capitulo utilizamos la tecnica de teoria de informacion, para encontrar la funcion de distribucion "optima", $p(\Gamma, t)$, que describe microscopicamente a un sistema fuera de equilibrio. Asi, encontramos la funcion de distribucion que hace maxima la entropia de Shannon, sujeta a las constricciones de que el estado "macroscopico" del sistema es conocido. La descripcion del estado del sistema la hacemos por medio de la funcion $g_{N-e}(a, t)$, dando además el comportamiento asintotico para tiempos grandes de esta funcion. Bajo estas condiciones se determina la funcion de distribucion optima, que llamaremos la distribución de Jaynes, $p(\Gamma, t)$.

El Proceso de teoría de la información para asignar una función de distribución fase a un sistema fuera de equilibrio, claramente no es un proceso dinámico puesto que jamás se invoca a las ecuaciones microscópicas de movimiento. Este enfoque para encontrar la función de distribución "óptima", compatible con el estado del sistema, solamente requiere del conocimiento de tal estado, y usando el principio de máxima entropía infiere el estado microscópico del sistema dado por $\hat{\rho}(\Gamma, t)$.

Claramente el enfoque de Jaynes es muy distinto del que hemos adoptado en los capítulos precedentes, en donde nuestro análisis ha sido dinámico, ya que a partir de las ecuaciones microscópicas de movimiento (la ecuación de Liouville o la ecuación para las funciones fase), obtenemos el estado microscópico del sistema a cualquier tiempo, por ejemplo, usando la ecuación de Liouville se encuentra la función de distribución de Gibbs, $\rho(\Gamma, t)$, con la que se determina el estado del sistema.

Las funciones de distribución $\rho(\Gamma, t)$ y $\hat{\rho}(\Gamma, t)$, se encuentran utilizando enfoques completamente distintos. Sin embargo, debe de existir alguna relación entre ambas funciones fase, puesto que desde el punto de vista dinámico con $\rho(\Gamma, t)$ podemos encontrar $g_{n-e}(a, t)$, y usando la teoría de información conociendo $g_{n-e}(a, t)$ se determina $\hat{\rho}(\Gamma, t)$. En este Capítulo demostramos que la relación entre ambas funciones de distribución es: $\hat{\rho}(\Gamma, t) = P_Z \rho(\Gamma, t)$, de manera que el proyector de Zwanzig aplicado a la distribución de Gibbs, nos proporciona la distribución de Jaynes.

Por otra parte, hemos visto en el Capítulo V, que la función de distribución de grano grueso, cuando se hace la partición de Van Kampen en el límite de medida exacta, $\rho_{G-G}(\Gamma, t)$, es la parte proyectada de la función de distribución de Gibbs.

Estos resultados nos permiten concluir que la función de distribución de Jaynes, $\hat{\rho}(\Gamma, t)$ es idéntica con la función de distribución de grano grueso, $\rho_{G-G}(\Gamma, t)$. Una primera consecuencia de este resultado es que la entropía de Jaynes es igual con la entropía de grano grueso, dejando sin efecto, las críticas de Jaynes sobre el punto de vista de los Ehrenfest. (Claramente, esto es cierto cuando la partición del espacio fase en celdas se lleva a cabo en la forma estudiada en el Capítulo V).

La igualdad entre las funciones de distribución de grano grueso y la de Jaynes, es una contribución original de esta tesis. Actualmente J. L. del Rio G. y L. García-Colín S. están desarrollando las diferentes consecuencias de este hecho, siendo publicado en breve algunas de las consecuencias de este resultado⁽¹²⁾.

Finalmente se demuestra que la entropía de Jaynes, es el máximo absoluto de la entropía de Gibbs. Este resultado permite demostrar que la entropía de Jaynes es siempre mayor (o al menos igual) que la entropía de Gibbs, desigualdad básica para encontrar la ley de incremento de entropía para sistemas cerrados⁽¹²⁾.

DETERMINACION DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION DE NO-EQUILIBRIO.

En esta seccion utilizaremos el principio de máxima entropia para determinar la forma de la funcion de distribucion a un tiempo t , en el que conocemos toda la informacion mesoscopica sobre el sistema y ademas conocemos su comportamiento para tiempos muy grandes comparados con el tiempo de relajacion "prediccion" τ_0 .

Para aclarar el significado fisico de τ_0 , recordemos que $\{A_j(\Gamma, 0)\}$ es el conjunto de todas las funciones fase asociadas con las variables macroscopicas $\{\alpha_j(t)\}$, donde

$$P_j(t) = \int d\Gamma P(\Gamma, t) A_j(\Gamma, 0) \quad (6.1)$$

en tanto que la entropia de grano grueso o de Gibbs-Ehrenfest esta dada por las ecuaciones (5.43):

$$S_{CG}(t) = -k \sum_j R_j P_j(t) \ln P_j(t) \quad (6.2)$$

Para cuantificar el comportamiento de un sistema a tiempos grandes usaremos los resultados de Hoyningen-Huene^(3,4), que mostro la necesidad de distinguir entre los tiempos de relajacion "prediccion" τ_0 y "medible" τ_1 .

El tiempo de relajacion τ_0 , es aquel tiempo despues del cual la variable macroscopica $\alpha_k(t)$ que relaja mas lentamente alcanza su valor de equilibrio α_{keq} , dentro de la aproximacion experimental, de manera que para $t \gg \tau_0$, se satisface que $\alpha_j(t) = \alpha_{jeq}$ para toda j .

El tiempo τ_1 , es el tiempo que se toma a la entropia de grano grueso pasar de su valor inicial en un estado de equilibrio constrenido A, v.gr. $S_{CG}(t=0) = S(A)$; a un valor $S(B)$ en el estado de equilibrio B no-constrenido final; así para $t \gg \tau_1$ se tiene $S_{CG}(t) = S(B)$.

En la seccion 4, del trabajo de Hoyningen-Huene⁽³⁾, se demuestra que $S_{CG}(t)$ tiende a su nuevo valor de equilibrio $S(B)$ más rapidamente que las observables $\alpha_j(t)$ tienden a sus valores de equilibrio, de forma que $\tau_0 \gg \tau_1$, de manera que cuando afirmemos que t tiende a infinito, sobreentenderemos que estamos hablando de tiempos $t \gg \tau_0$, pero pequeños comparados con el tiempo de recurrencia de Poincare.

Para determinar la función de distribución de no-equilibrio, supondremos que disponemos de una información más detallada que el conocimiento del conjunto $\{\alpha(t)\}$, que consiste en conocer la distribución mesoscopica al tiempo t , ver ec.(3.3), cap.III:

$$g_{n-e}(a, t) da = \text{Prob} \{a \in A(\Gamma, t) | a \in da\}$$

Ademas supondremos que el comportamiento limite de esta funcion es conocido para tiempos grandes, o sea que conocemos $g_{eq}(a)$, definida como:

$$g_{eq}(a) = \lim_{t \rightarrow \infty} g_{n-e}(a, t) \quad (b.3)$$

Para poder garantizar este comportamiento asintótico para $g_{n-e}(a, t)$, habitualmente se supone que el sistema es Mezclado^(b). No obstante, dentro del tratamiento de teoría de información nosotros solamente supondremos válida la ecuación (b.3), como un resultado de carácter experimental.

Dentro de las observables $\{a_j(t)\}$ suponemos que se encuentra la energía y que el Hamiltoniano es una de las funciones fase, a saber, que:

$$A_0(\Gamma) = H(\Gamma) \quad (b.4a)$$

$$A_0 = E \quad (b.4b)$$

y que $H(\Gamma)$ es el único invariante dinámico del sistema. Consideremos la entropía de Shannon definida como:

$$S_I(t) = -k \int d\Gamma \rho_I(\Gamma, t) \ln \rho_I(\Gamma, t) \quad (b.5)$$

donde $\rho_I(\Gamma, t)$ satisface las siguientes condiciones:

$$\int d\Gamma \rho_I(\Gamma, t) = 1 \quad (b.6a)$$

$$\int d\Gamma \rho_I(\Gamma, t) \delta(H(\Gamma) - E) G(a', 0) = g_{n-e}(E, a', t) \quad (b.6b)$$

donde se ha definido $G(a', 0) = \prod_{i=1}^n \delta(A_i(\Gamma, 0) - a_i)$ con $i=1, \dots, n$.

La función $\rho_I(\Gamma, t)$ denota a CUALQUIER función de distribución que satisfaga las ecuaciones (b.6). La entropía de Shannon es una funcional de $\rho_I(\Gamma, t)$ que nos proporciona una "medida de la información" contenida en $\rho_I(\Gamma, t)$, de hecho el negativo de $S_I(t)$ es proporcional a la información contenida en $\rho_I(\Gamma, t)$. De todas las posibles funciones de distribución que satisfacen las condiciones dadas por las ecuaciones (b.6), existe una que denotaremos por $\rho_J(\Gamma, t)$ que tiene la propiedad de hacer máximo el valor de $S_I(t)$. La función de distribución que es una extremal de la funcional $S_I(t)$, la llamaremos la función de distribución de Jaynes, en tanto que al valor máximo de la funcional lo llamaremos la entropía de Jaynes, $S_J(t)$, de manera que:

$$S_J(t) = S_I[\rho_J(\Gamma, t)] = [S_I(t)]_{MAX} \quad (b.7)$$

De acuerdo con el principio de inferencia máxima de Jaynes, la función de distribución $\rho_J(\Gamma, t)$ representa el esquema más imparcial del estado microscópico del sistema.

De aqui en adelante, con objeto de mostrar explicitamente la presencia de la energia como una de las observables del sistema usaremos la convencion:

$$G(\underline{a}, 0) = \delta(H(\Gamma) - E) G(\underline{a}', 0)$$

de forma que el vector \underline{a} se usara cuando se incluye la energia, en tanto que el vector \underline{a}' se utiliza para denotar solo las observables asociadas con funciones fase que no son invariantes.

De acuerdo al principio de inferencia de maxima entropia de Jaynes, la funcion de distribucion $\rho(\Gamma, t)$ que representa el esquema mas imparcial del estado del sistema, es aquel que maximiza la entropia sujeta a las restricciones dadas por las ecuaciones (6.6a) y (6.6b). Asi $\rho(\Gamma, t)$ maximiza sin condiciones a la funcion:

$$I(t) = S(t) - \lambda \int \rho(\Gamma, t) d\Gamma - \int dE \int da' \lambda(E, \underline{a}', t) g_{n-e}(E, \underline{a}', t) \quad (6.8)$$

donde λ es un parametro indeterminado y $\lambda(E, \underline{a}', t)$ es una funcion indeterminada de la energia, de las otras observables del sistema y del tiempo.

La variacion de $I(t)$ con respecto a un cambio $\delta\rho$ de la funcion de distribucion es,

$$\delta I = - \int d\Gamma \delta\rho \left[k \ln \rho(\Gamma, t) + k + \lambda \right] + \int dE \int da' \lambda(E, \underline{a}', t) \delta(A'(\Gamma, 0) - \underline{a}') \delta(H(\Gamma) - E)$$

$\rho(\Gamma, t)$ es tal que hace extrema a la funcion $I(t)$, de manera que $\delta I = 0$ para toda $\delta\rho$, por lo que la expresion dentro de parentesis cuadrados debe anularse, lo que implica,

$$\rho(\Gamma, t) = Z^{-1} \exp(-\lambda(H(\Gamma), A'(\Gamma, 0), t)) \quad (6.9a)$$

Asi la funcion de distribucion que maximiza la entropia de Shannon, sujeta a las restricciones (6.6) es:

$$\rho(\Gamma, t) = \int dE \int da' Z^{-1} e^{-\lambda(E, \underline{a}', t)} \delta(H(\Gamma) - E) \delta(A'(\Gamma, 0) - \underline{a}') \quad (6.9b)$$

donde la constante Z^{-1} y la funcion $\lambda(E, \underline{a}', t)$ se determinan con las ecuaciones (6.6a) y (6.6b) que debe satisfacer

$\hat{p}(\Gamma, t)$. Así introduciendo (6.9a) en (6.6b) obtenemos:

$$Z^{-1} e^{-\lambda(E, a', t)} = \frac{g_{n-e}(E, a', t)}{\Omega(E, a')} \quad (6.10)$$

donde

$$\Omega(E, a') = \int d\Gamma \delta(H(\Gamma) - E) \delta(A(\Gamma, 0) - a') \quad (6.11)$$

de manera que:

$$\hat{p}(\Gamma, t) = \int dE \int da' \frac{g_{n-e}(E, a', t)}{\Omega(E, a')} \delta(H(\Gamma) - E) \delta(A(\Gamma, 0) - a') \quad (6.12)$$

Por otro lado al usar (6.12) en (6.6a), se obtiene la condición de normalización para $g_{n-e}(E, a', t)$, o sea:

$$\begin{aligned} \int \hat{p}(\Gamma, t) d\Gamma &= \int dE \int da' g_{n-e}(E, a', t) \\ &= \int da' g_{n-e}(a, t) = 1 \end{aligned} \quad (6.13)$$

Esta condición de normalización, permite calcular la constante Z^{-1} , en términos de la función indeterminada $\lambda(E, a, t)$, pero no la calcularemos ya que no la utilizaremos explícitamente en el resto del Capítulo.

El máximo valor que toma la entropía de Shannon se logra para la distribución $\hat{p}(\Gamma, t)$, así la entropía de Jaynes $S_J(t)$ se obtiene al sustituir (6.12) dentro de la ecuación (6.5),

$$S_J(t) = -k \int d\Gamma \frac{g_{n-e}(H(\Gamma), A'(\Gamma, 0), t)}{\Omega(H(\Gamma), A'(\Gamma, 0))} \ln \frac{g_{n-e}(H(\Gamma), A'(\Gamma, 0), t)}{\Omega(H(\Gamma), A'(\Gamma, 0))} \quad (6.14)$$

y usando las propiedades de la función δ de Dirac, se puede expresar como:

$$S_J(t) = -k \int d\Gamma \left[\int dE \int da' \frac{g_{n-e}(E, a', t)}{\Omega(E, a')} \ln \frac{g_{n-e}(E, a', t)}{\Omega(E, a')} \right] \delta(H(\Gamma) - E) \delta(A(\Gamma, 0) - a')$$

llevando a cabo la integral sobre el espacio fase obtenemos:

$$S_J(t) = -k \int dE \int da' g_{n-e}(E, a', t) \ln \frac{g_{n-e}(E, a', t)}{\Omega(E, a')} \quad (6.15)$$

que es el máximo valor de la entropía de Shannon al tiempo t .

Hasta aqui solamente hemos utilizado las restricciones dadas por las ecuaciones (6.6) para determinar la constante Z^{-1} y la funcion indeterminada que aparecen en las ecuaciones (6.9) que determinan a $\rho(\Gamma, t)$. Ahora introducimos nuestro conocimiento sobre el comportamiento asintotico de $g_{n-e}(E, a', t)$ dado por la ecuacion (6.3). Como ya hemos visto en el Capitulo III (Ver ecuaciones (3.13) y (3.14)),

$$g_{eq}(E, a') = \int d\Gamma \rho_{eq}(\Gamma) \delta(H(\Gamma) - E) \delta(A'(\Gamma, 0) - a') \quad (6.16)$$

y para que ρ_{eq} sea una solucion estacionaria de la ecuacion de Liouville se requiere que sea una funcion de los invariantes del sistema, de tal manera que:

$$\rho_{eq}(\Gamma) = \Phi(H(\Gamma)) \quad (6.17)$$

y por lo tanto:

$$g_{eq}(E, a') = \Phi(E) \cdot \Omega(E, a') \quad (6.18)$$

de manera que si se conoce $g_{eq}(E, a')$, entonces podemos encontrar $\Phi(E)$ y por lo tanto la funcion de distribucion fase del estado de equilibrio. Usando (6.17) y (6.18) dentro de (6.12) tenemos que:

$$\rho(\Gamma, t) = \rho_{eq}(\Gamma) \int da \frac{g_{n-e}(a, t)}{g_{eq}(a)} G(a, 0) \quad (6.19)$$

Veamos ahora que implica el comportamiento mesoscopico limite dado por (6.3), sobre el comportamiento a tiempos grandes de $\rho(\Gamma, t)$. Tomando el limite para tiempos grandes de (6.19) y utilizando (6.3) tenemos:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \rho(\Gamma, t) &= \rho_{eq}(\Gamma) \int da G(a, 0) \\ &= \rho_{eq}(\Gamma) \end{aligned} \quad (6.20)$$

Consecuentemente, el conocer el comportamiento asintotico para $g_{n-e}(a, t)$, garantiza que $\rho(\Gamma, t)$ exhiba un comportamiento irreversible, por lo que claramente esta funcion de distribucion no obedece la ecuacion de Liouville.

Una implicacion importante de (6.20), es que nos permite encontrar el comportamiento de la entropia de Jaynes para tiempos grandes. Asi, tomando el limite de (6.5) para tiempos

grandes y usando (6.20) obtenemos que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} S(t) = -k \int_{\Omega} d\Gamma \rho_{eq}(\Gamma) \ln \rho_{eq}(\Gamma) \quad (6.21)$$

= S_{eq} .

Este resultado nos dice que para tiempos grandes la entropía de Jaynes tiende al valor de la entropía de Gibbs, en el estado de equilibrio final.

Así vemos que la definición de entropía de Jaynes, basada en teoría de la información es una buena selección para definir la entropía de un sistema que se encuentra fuera de equilibrio, ya que muestra el comportamiento irreversible que se observa experimentalmente, sin embargo, este resultado no es suficiente para mostrar que la definición de Jaynes nos lleva a una ley de incremento de entropía, siendo necesario para llegar a ella una discusión más amplia que se encuentra en la referencia (12).

RELACION ENTRE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCION DE JAYNES, GIBBS Y DE GRANO GRUESO.

Como hemos visto en la sección anterior la función de distribución de Jaynes $p(\Gamma, t)$ se determina a partir de un principio extremal, compatible con las restricciones que caracterizan la información experimental de que se dispone sobre el sistema en un tiempo dado. Por otro lado sabemos que un sistema de muchos cuerpos se caracteriza por la función de distribución de Gibbs $\rho(\Gamma, t)$, la cual evoluciona en el tiempo siguiendo a la ecuación reversible de Liouville. En esta sección mostraremos la manera en que están conectadas estas funciones de distribución. Esta conexión nos permitirá mostrar que la entropía de Jaynes y la entropía de grano grueso de Gibbs-Ehrenfest son idénticas, en el caso en que la primera de ellas se determine con la información mesoscópica sobre el sistema y la segunda sea la entropía de grano grueso en el límite de medida exacta discutida en el capítulo V.

Con objeto de establecer la relación entre $p(\Gamma, t)$ y $\rho(\Gamma, t)$ empezaremos por expresar en una forma alternativa las expresiones para $p(\Gamma, t)$. Sea $\rho(\Gamma, a, 0)$ una función de distribución microcanónica asociada con una hipercelma fase caracterizada por un valor a de las observables, de manera que:

$$\rho(\Gamma, a, 0) = \frac{\delta(H(\Gamma) - E) \delta(A^*(\Gamma, 0) - a)}{\Omega(E, a)} \quad (6.22)$$

Esta función de distribución está normalizada adecuadamente y es constante dentro de la región $\Omega(a)$ definida por:

$$\Omega(a) = \{ \Gamma \mid H(\Gamma) = E, A^*(\Gamma, 0) = a \} \quad (6.23)$$

Ahora podemos expresar $\rho(\Gamma, t)$ en terminos de (6.22), para lo cual basta sustituir (6.22) en (6.12) obteniendo:

$$\rho(\Gamma, t) = \int da g_{n-e}(a, t) \rho(\Gamma, a, 0) \quad (6.24)$$

Por ello la funcion de distribucion de Jaynes, es una superposicion de distribuciones microcanonicas correspondientes a diferentes estados $\Omega(a)$, tales que el peso de cada una de ellas es precisamente igual a $g_{n-e}(a, t)$.

Definimos ahora el producto interno entre funciones como:

$$(A, B) = \int d\Gamma A(\Gamma) B^*(\Gamma) \quad (6.25)$$

De manera que en terminos de este producto interno se tiene:

$$g_{n-e}(a, t) = (\rho(\Gamma, t), G(a, 0)) \quad (6.26)$$

$$\rho(\Gamma, a, 0) = \frac{G(a, 0)}{(1, G(a, 0))} \quad (6.27)$$

en donde $\rho(\Gamma, t)$ es la funcion de distribucion de Gibbs. Usando (6.26) y (6.27) en (6.24), la funcion de distribucion de Jaynes toma la siguiente forma:

$$\rho(\Gamma, t) = \int da \frac{(\rho(\Gamma, t), G(a, 0))}{(1, G(a, 0))} G(a, 0) \quad (6.28)$$

Recordando ahora que el operador de proyeccion de Zwanzig, se define como:

$$P_Z = \int da \frac{(\rho(\Gamma, t), G(a, 0))}{(1, G(a, 0))} G(a, 0) \quad (6.29)$$

podemos reescribir (6.28) en la forma:

$$\rho(\Gamma, t) = P_Z \rho(\Gamma, t) \quad (6.30)$$

De manera que la funcion de distribucion de Jaynes, es la parte proyectada de la funcion de distribucion de Gibbs o de grano fino. Este es un resultado de suma importancia que parece haber pasado inadvertido en la vasta literatura sobre el problema. En efecto el comportamiento irreversible dado por la ecuacion (6.20) se refiere al comportamiento limite de la parte proyectada de la funcion de distribucion de Gibbs:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_Z \rho(\Gamma, t) = \rho_{eq}(\Gamma) \quad (6.31)$$

CAPITULO VI

Por otro lado, la ecuacion (6.30) nos permite conectar la funcion de distribucion de Jaynes, con la funcion de distribucion de grano grueso en el limite de medida exacta, ya que como vimos en el Capitulo V, la funcion de distribucion de grano grueso $\rho_{C-G}(\Gamma, t)$ esta conectada con la funcion de distribucion de Gibbs por la relacion (ver ecuaciones (5.69) y (5.80)) por:

$$\rho_{C-G}(\Gamma, t) = P_Z \rho(\Gamma, t) \quad (6.32)$$

Asi las ecuaciones (6.30) y (6.32) nos llevan a la conclusion de que la funcion de distribucion de Jaynes, cuando se tiene toda la informacion MESOSCOPICA sobre el sistema, es idéntica con la funcion de distribucion de grano grueso en el limite de medida exacta.

$$\rho(\Gamma, t) = \rho_{C-G}(\Gamma, t) \quad (6.33)$$

Este resultado nos permite ver la equivalencia entre dos puntos de vista aparentemente irreconciliables de estudiar los procesos irreversibles, como lo son el uso de la teoria de informacion y el uso de la idea de granulamiento de Enrentest. Con objeto de que el lector se percate de la importancia de esta equivalencia transcribimos a continuacion el punto de vista de Jaynes en contra de las ideas de granulamiento grueso expresado en su articulo titulado: " Gibbs vs. Boltzmann Entropies "(6):

" Past attempts to demonstrate the second law for systems other than dilute gases have generally tried to retain the basic idea to the Boltzmann H theorem. Since the Gibbs H is dynamically constant, one has resorted to some kind of coarse-graining operation, resulting in a new quantity \hat{H} , which tends to decrease. Such attempts cannot achieve their purpose, because (a) mathematically, the decrease in \hat{H} is due only to the artificial coarse-graining operation and it cannot, therefore have any physical significance; (b) as in the Boltzmann H theorem, the quantity whose increase is demonstrated is not the same thing as the entropy. For the fine-grained and coarse-grained probability distribution lead to just the same predictions for the observed macroscopic quantities, which alone determine the experimental entropy; the difference between H and \hat{H} is characteristic, not of the macroscopic state, but of the particular way in which we choose to coarse-grain. Any really satisfactory demonstration of the second law must therefore be based on a different approach than coarse-graining."

Sin embargo, es posible remover las objeciones de Jaynes, ya que (6.33) implica que la operacion de granulamiento grueso, en el limite de medida exacta, esta intimamente conectada con la teoria de informacion que se basa en que la entropia de Shannon sea maxima compatible con la informacion mesoscopica acerca del sistema.

Con respecto a la objecion (a), notemos que el proceso de granulamiento estudiado en el Capitulo anterior esta relacionado directamente con un proceso de medida y no es arbitrario, la objecion de Jaynes tiene lugar cuando se deja arbitraria la forma de granular el espacio fase en celdas, sin embargo ya vimos que si esto sucede tambien se entra en conflicto con la ley de incremento de entropia, ya que la entropia de grano grueso se reduce a la de Gibbs. Sin embargo al usar el proceso de medida exacta de Hoyningen-Huene no se presenta ninguna arbitrariedad en la division en celdas del espacio fase y no es un artificio matematico para obtener un decremento de la funcion H de Gibbs-Ehrenfest.

Con respecto a la segunda objecion de Jaynes, acerca de que la entropia de grano grueso no corresponde a la entropia experimental, ya que no esta asociada con el estado del sistema. veremos en seguida que el resultado dado por la ecuacion (6.33), implica que la entropia de grano grueso es igual con la entropia de Jaynes, la cual por construccion esta relacionada con el estado del sistema, el cual caracterizamos por $g_{n-e}(a,t)$. Es entonces claro, que si el granulamiento del espacio fase se lleva siguiendo el proceso sugerido por Hoyningen-Huene⁽³⁾, no son aplicables ninguna de las objeciones de Jaynes al proceso de granulamiento grueso, por lo que no debemos buscar otro punto distinto al de Ehrenfest, sino solamente hacerlo mas preciso, tal como lo hemos hecho en el Capitulo V.

Demostremos ahora que las ecs. (6.30) y (6.33) implican que la entropia de Jaynes y la entropia de grano grueso (de aqui en adelante al hablar de grano grueso siempre supondremos que es en el limite de medida exacta) son iguales, asi usando (6.30) en (6.5) obtenemos que la entropia de Jaynes es:

$$S_J(t) = -k \int d\Gamma [P(\Gamma, t)] \ln [P(\Gamma, t)] \quad (6.34)$$

La entropia de grano grueso, esta conectada con $H_{C-G}(t)$ por la relacion:

$$S_{C-G}(t) = -kH_{C-G}(t) \quad (6.35)$$

En el Capitulo V, se mostro que (ver ecuacion (5.51b)):

$$H_{C-G}(t) = \int d\Gamma \rho_{C-G}(\Gamma, t) \ln \rho_{C-G}(\Gamma, t) \quad (6.36)$$

Usando (6.35) y (6.36) se encuentra $S_{C-G}(t)$, en terminos de la funcion de distribucion de grano grueso, asi:

$$S_{C-G}(t) = -k \int d\Gamma \rho_{C-G}(\Gamma, t) \ln \rho_{C-G}(\Gamma, t) \quad (6.37)$$

Por (6.32), $\rho_{G-g}(\Gamma, t)$ es la parte proyectada de la función de distribución de grano fino, y por lo tanto (6.37) se reduce a (6.34), que es precisamente la entropía de Jaynes, así:

$$S_J(t) = S_{G-g}(t) \quad (6.38)$$

la entropía de Jaynes y la de grano grueso son idénticas.

Otra forma de la entropía de Jaynes que nos será de gran utilidad para dar una justificación microscópica de la segunda ley, es:

$$S_J(t) = -k \int d\Gamma \rho(\Gamma, t) \ln [P \rho(\Gamma, t)] \quad (6.39)$$

que se obtiene de (6.34) al utilizar la propiedad de hermiticidad del proyectador, junto con el hecho de que

$$P(\ln P \rho(\Gamma, t)) = \ln P \rho(\Gamma, t) \quad (6.40)$$

Las ecuaciones (6.34) y (6.39) tienen un significado muy físico a la entropía de Jaynes. Desde el punto de vista dinámico exhiben la propiedad de poder definir una entropía en el sentido convencional de la Mecánica Estadística utilizando el promedio de la función $\ln[P \rho(\Gamma, t)]$ como el análogo de $r(t)$ en el teorema H de Boltzmann y no como sugiere Gibbs, la función de distribución de grano fino $\rho(\Gamma, t)$ que obedece la ecuación reversible en t , de Liouville.

LAS ENTROPIAS DE JAYNES Y GIBBS.

Sabemos que cuando un sistema de muchos cuerpos se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico, la entropía de Gibbs se define como:

$$S_G = -k \int d\Gamma \rho_{eq}(\Gamma) \ln \rho_{eq}(\Gamma) \quad (6.41)$$

E.T. Jaynes demostró⁽⁶⁾ que esta definición es completamente compatible con la definición termodinámica de la entropía dada por Clausius, de manera que:

$$(S_G)_2 - (S_G)_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (6.42)$$

en donde la integración se hace sobre una trayectoria reversible, así la entropía de Gibbs es la entropía correcta compatible con la termodinámica fenomenológica, ya que toma en cuenta toda la energía y la presión total, y es por lo tanto válida tanto para gases como para fases condensadas.

La generalizacion de (6.41) para sistemas fuera de equilibrio es:

$$S_G(t) = -k \int d\Gamma \rho(\Gamma, t) \ln \rho(\Gamma, t) \quad (6.43)$$

donde $\rho(\Gamma, t)$ evoluciona en el tiempo gobernada por la ecuacion de Liouville.

Si comparamos la ecuacion (6.43) con la ecuacion (6.5) que define a la entropia de Shannon, vemos que son expresiones muy parecidas, de hecho $S_G(t)$ en un caso particular de la entropia de Shannon, ya que si a la funcion de distribucion que aparece dentro de la ecuacion (6.5), le pedimos que satisfaga el requerimiento dinamico de ser gobernada temporalmente por la ecuacion de Liouville, $S_G(t)$ se reduce a la entropia de Gibbs.

Mostraremos ahora que debido a que la funcion de distribucion obedece la ecuacion de Liouville, $S_G(t)$ no depende del tiempo. Para ello tomando la derivada de (6.43) con respecto al tiempo obtenemos:

$$\frac{dS_G(t)}{dt} = -k \int \frac{d\rho(\Gamma, t)}{dt} [1 + \ln \rho(\Gamma, t)] d\Gamma \quad (6.44)$$

Como $\rho(\Gamma, t)$ satisface la ecuacion de Liouville, se tiene:

$$\frac{d\rho(\Gamma, t)}{dt} = -iL\rho(\Gamma, t) \quad (6.45)$$

Introduciendo (6.45) en (6.44) y usando el hecho de que el operador de Liouville es hermitiano, (6.44) toma la forma:

$$\begin{aligned} \frac{dS_G(t)}{dt} &= -k \int [-iL\rho(\Gamma, t)] [1 + \ln \rho(\Gamma, t)] d\Gamma \\ &= -k \int \rho(\Gamma, t) iL [1 + \ln \rho(\Gamma, t)] d\Gamma \end{aligned} \quad (6.46)$$

como el operador de Liouville aplicado a una constante es cero, y además,

$$iL [\ln \rho(\Gamma, t)] = \frac{1}{\rho(\Gamma, t)} iL \rho(\Gamma, t)$$

Por lo que (6.46) se reduce a:

$$\begin{aligned} \frac{dS_G(t)}{dt} &= -k \int d\Gamma \ln \rho(\Gamma, t) \\ &= \int d\Gamma \rho(\Gamma, t) \ln \rho(\Gamma, t) \end{aligned}$$

Finalmente utilizando que al aplicar el operador de Liouville a una constante obtenemos un valor nulo, llegamos a:

$$\frac{dS_G(t)}{dt} = 0 \quad (6.47)$$

Por lo que la entropía de Gibbs, $S_G(t)$ es constante para todo tiempo, de manera que:

$$S_G(t) = S_G(t_0) = \int d\Gamma \rho(\Gamma, t_0) \ln \rho(\Gamma, t_0) \quad (6.48)$$

Como ya hemos dicho anteriormente, caracterizamos los estados de cuasi-equilibrio por la información mesoscópica contenida dentro de la función de distribución $g_{N-e}(a,t)$, que es una forma mucho más detallada que la normalmente considerada⁽¹⁰⁾ la cual consiste en dar solamente los valores promedios de las observables macroscópicas a cada tiempo, o sea el conjunto de valores $\{\alpha_1(t)\}$.

Veremos cómo está relacionada la entropía de Jaynes con la entropía de Gibbs, en el modelo que estamos adoptando para describir la evolución temporal de un sistema fuera de equilibrio.

Para ello empezaremos por demostrar que la función de distribución $\rho(\Gamma, t)$ que maximiza la entropía de Shannon con las condiciones (6.6), hace que la entropía de Shannon tenga un máximo absoluto.

Sean $\rho_1(\Gamma, t)$ y $\rho_2(\Gamma, t)$ dos funciones de distribución ARBITRARIAS convenientemente normalizadas, o sea:

$$\int \rho_1(\Gamma, t) d\Gamma = \int \rho_2(\Gamma, t) d\Gamma = 1 \quad (6.49)$$

Entonces utilizando el hecho de que $\ln x \geq (1-x^{-1})$, cumpliéndose la igualdad SI Y SOLO SI $x = 1$, se tiene el siguiente:

LEMA

$$\int \rho_1(\Gamma, t) \ln \frac{\rho_1(\Gamma, t)}{\rho_2(\Gamma, t)} d\Gamma \geq \int \rho_1(\Gamma, t) \left(1 - \frac{\rho_2(\Gamma, t)}{\rho_1(\Gamma, t)} \right) d\Gamma = 0 \quad (6.50)$$

donde la igualdad se cumple SI Y SOLO SI $\rho_1 = \rho_2$.

Como $\ln(x/y) = \ln x - \ln y$, el lema (6.50) se puede reexpresar en la forma:

$$\int_1^2 \rho_1(\Gamma, t) \ln \rho_1(\Gamma, t) d\Gamma \leq \int_1^2 \rho_2(\Gamma, t) \ln \rho_2(\Gamma, t) d\Gamma \quad (6.51)$$

Hasta aquí las dos funciones de distribución son completamente arbitrarias. Ahora seleccionaremos ρ_1 y ρ_2 de tal forma que $\rho_2(\Gamma, t) = \rho(\Gamma, t)$ dada por (6.9a) en tanto que para $\rho_1(\Gamma, t)$ pediremos que además de la normalización, satisfaga que:

$$\rho_1(\Gamma, t) \delta(H(\Gamma) - E) \delta(A(\Gamma, 0) - a') = g_{n-e}(E, a', t) \quad (6.52)$$

de manera que con esta selección la desigualdad (6.51) toma la forma:

$$\int_1^2 \rho_1(\Gamma, t) \ln \rho_1(\Gamma, t) d\Gamma \leq \int_1^2 \rho_1(\Gamma, t) \lambda(H(\Gamma), A(\Gamma, 0), t) d\Gamma - \ln Z \quad (6.53)$$

El primer término del lado derecho de la desigualdad, se puede reescribir como:

$$\int_1^2 \rho_1(\Gamma, t) \lambda(H(\Gamma), A(\Gamma, 0), t) d\Gamma = \int d\Gamma \rho_1(\Gamma, t) \int dE \int da' \delta(H(\Gamma) - E) \delta(A(\Gamma, 0) - a') \lambda(E, a', t) = \int dE \int da' g_{n-e}(E, a', t) \lambda(E, a', t) \quad (6.54)$$

donde en el último paso usamos la ecuación (6.52). Así, sustituyendo (6.54) en (6.53) obtenemos la desigualdad:

$$\int_1^2 \rho_1(\Gamma, t) \ln \rho_1(\Gamma, t) d\Gamma \leq \int dE \int da' g_{n-e}(E, a', t) \lambda(E, a', t) - \ln Z \quad (6.55)$$

Multiplicando por $-K$, la desigualdad (6.55) toma la forma:

$$K \ln Z + \int dE \left[da' g_{n-e}(E, a', t) \right] (E, a', t) \geq -K \int_1 p_1(\Gamma, t) \ln p_1(\Gamma, t) d\Gamma \quad (6.56)$$

Variando la distribución $p_1(\Gamma, t)$ sobre la clase de todas las distribuciones posibles que satisfacen (6.52), vemos que el lado izquierdo de la desigualdad permanece fijo, y (6.56) demuestra que la entropía de Shannon obtiene su máximo valor posible:

$$[S_1(t)]_{MAX} = K \ln Z + \int dE \left[da' g_{n-e}(E, a', t) \right] (E, a', t) \quad (6.57)$$

SI Y SOLO SI $p_1(\Gamma, t)$ es igual a $p(\Gamma, t)$ dada por (6.9). De esta manera la desigualdad (6.56) toma la forma:

$$[S_1(t)]_{MAX} = -K \int_1 p(\Gamma, t) \ln p(\Gamma, t) d\Gamma \quad (6.58)$$

$$-K \int_1 p_1(\Gamma, t) \ln p_1(\Gamma, t) d\Gamma$$

desigualdad que se cumple sobre toda la variedad de funciones $p_1(\Gamma, t)$ que satisfacen las condiciones (6.49) y (6.52), una subclase de estas funciones de distribución, la constituyen aquellas que además satisfacen la ecuación de Liouville, en cuyo caso el lado derecho de la desigualdad es la entropía de Gibbs, y la entropía de Jaynes está conectada con $S_1(t)$ en la forma:

$$S_J(t) = S_1(t)$$

de manera que a un determinado tiempo, la entropía de Jaynes será mayor que la entropía de Gibbs, siendo iguales ambas entropías solamente cuando la función de distribución de grano fino $p_1(\Gamma, t)$ sea igual con la función de distribución $p(\Gamma, t)$ que hace máxima a la entropía de Shannon, o sea:

$$S_J(t) = S_G(t)$$

SI Y SOLO SI

$$p_1(\Gamma, t) = p(\Gamma, t)$$

El lector puede encontrar una discusión mucho más extensa y clara sobre el concepto de entropía, así como las imprecisiones

con las cuales normalmente se habla de este concepto clave, en los excelentes trabajos de L. Garcia-Colin S.(7,8,9,11), lectura necesaria para cualquier lector interesado en profundizar en el concepto de entropia.

REFERENCIAS.

- 1.- E.T. Jaynes Phys. Rev., 106, 620. (1957).
- 2.- E.T. Jaynes Phys. Rev., 108, 171. (1957).
- 3.- P. Hoyningen-Huene Physica 82A, 417. (1976).
- 4.- P. Hoyningen-Huene Physica 83A, 584. (1976).
- 5.- U. Penrose, Rep. Prog. Phys. 42,1937,(1979).
- 6.- E.T. Jaynes, Am. J. Phys. 33,391,(1965).
- 7.- Leopoldo Garcia-Colin Scherer. "El Concepto de Entropia. Memoria del Colegio Nacional, (1987), pags. 57-77.
- 8.- Leopoldo Garcia-Colin Scherer. " Procesos irreversibles " en La Fisica Contemporanea. Las Ciencias en el Siglo XX. Guillermo Aguilar, Compilador. Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico,D.F., 1983. pp 193-217.
- 9.- Leopoldo Garcia-Colin Scherer."introduccion a la Termodinamica Clásica". Editorial Trillas. Mexico, D.F., Tercera Edicion, 1986.
- 10.-D.N. Zubarev, Nonequilibrium - Statistical Thermodynamics. Consultant Bureau, 1974.
- 11.- L. Garcia-Colin S., ¿Es tan misterioso el Concepto de Entropia?. Memoria del Colegio Nacional, Tomo X, Nº 2, (1983), pags. 29-51.
- 12.- L. S. Garcia-Colin and J. L. del Rio, The Concept of Entropy for Non-equilibrium States of Closed Many-body Systems. To be Published in the Proceedings of the IV Meditynol Conference P. Iguazu. August 1989; ed. by A. Proto, A. Plastino, D. Otero and S. Hernandez, World Scientific Publications Inc., Singapore.