

00382

5

SEP 20 1986
BIBLIOTECA

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias

**Teoría Cinética
de Enjambres de Partículas Cargadas**

**Tesis que para obtener el Título de
DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)
presenta:**

Francisco Javier Uribe Sánchez

México, D. F.

1986.

**TESIS
FALLA DE CEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE:

Introducción

Capítulo I

la ecuación de Boltzmann I.1

Ecuaciones para Enjambres de partículas cargadas I.3

Ecuaciones de conservación para la mezcla binaria I.5

Ecuaciones de Navier-stokes I.8

Teorema de Hilbert I.10

Soluciones Normales I.10

Desarrollo paramétrico de Enskog I.12

Método de Kihara I.16

Método de Wannier I.20

Método de Kumar y Robson e ideas generales en Enjambres I.21

Capítulo II

El método de Chapman-Enskog para la mezcla binaria II.2

La condición de consistencia matemática del método cuando la densidad total es constante ($\nabla(\rho \cdot \vec{c}_0) = 0$) II.5

Solución a orden cero II.7'

Solución a orden uno II.8

Solución a orden dos II.10

La contribución a segundo orden para el tensor de esfuerzos, la velocidad de difusión y el flujo de calor II.11 - II.16

Difusión en enjambres I.16

Difusión a primer orden II.18

Difusión a segundo orden II.25

Métodos de Townsend-Huxley y de tiempo de vuelo II.26

Capítulo III

Velocidad de deriva III.1

Difusión en retroceso III.8

Distintas velocidades macroscópicas III.11

La velocidad de número como la velocidad de deriva III.14

El fenómeno de difusión en retroceso y la difusión
anisotrópica III.16

La identificación usual de la velocidad de deriva III.23

Conclusiones

Bibliografía

Notas

Apéndices I, II y III

INTRODUCCION:

La mecánica estadística tiene por objeto derivar las leyes que rigen el macrocosmos basándose en las leyes del microcosmos. Esta disciplina puede dividirse en dos grandes ramas; la mecánica estadística en equilibrio y la de fuera de equilibrio. La primera intenta explicar las leyes de la materia macroscópica cuando esta última se encuentra en un estado particular, de hecho el estado de equilibrio de la termodinámica. La segunda describe fenómenos en los cuales las variables relevantes varían con el tiempo y/o la posición. El objeto del presente trabajo es una pequeña parte de la mecánica estadística fuera de equilibrio.

A partir de primeros principios se puede obtener una ecuación diferencial parcial para la función de distribución de N partículas que da la evolución temporal de ésta. Existen además una serie de ecuaciones integrodiferenciales para la función de distribución de una partícula que son genéricamente denominadas ecuaciones cinéticas. Como ejemplo de éstas se tienen las ecuaciones de Boltzmann, Enskog, Wang-Chang-Uhlenbeck etc. Cada una de ellas es aplicable a una situación específica, por ejemplo la de Boltzmann es válida para el régimen diluido y cuando las colisiones entre las moléculas son elásticas, la de Enskog es válida para densidades altas y esferas duras, la de Wang-Chang-Uhlenbeck para gases poliatómicos, etc.

Un problema interesante es el de obtener éstas ecuaciones a partir de la ecuación de Liouville, o equivalentemente, a partir de la jerarquía B B G K Y.

Este tipo de problemática no será abordada en el presente trabajo, en las siguientes referencias se da una discusión al respecto⁽¹⁻⁴⁾.

La presente investigación parte de la ecuación de Boltzmann y va encaminada al estudio de un pequeño número de partículas cargadas que se mueven a través de un gas de moléculas neutras y en presencia de un campo eléctrico externo, a lo cual nos referimos como un enjambre de partículas cargadas (E.P.C.). En lo que concierne a la magnitud del campo eléctrico nos interesan campos tales que las energías adquiridas por las partículas cargadas no sean tan grandes como para excitar los niveles de energía internos de las moléculas del gas; se tiene por tanto una cota para el campo eléctrico arriba de la cual no es posible desprestigiar las colisiones inelásticas y por tanto el tratamiento vía la ecuación de Boltzmann no es válido; dicho valor dependerá del tipo de gas. Bajo las mismas condiciones experimentales dichos efectos inelásticos serán más importantes para gases poliatómicos (N_2) que para los monoatómicos (Ar).

Es posible dar una estimación sobre el límite de campos considerados de la siguiente manera; la energía ganada por una partícula cargada en un camino libre medio debido a la acción del campo eléctrico es $eE\lambda$, con e la carga, E la magnitud del campo y λ el camino libre medio. Los efectos inelásticos no serán relevantes cuando esta energía sea bastante menor que la energía a la cual se observan la existencia de los estados internos. Tomando los datos reportados por

Thomson y Thomson⁽⁵⁾ y la estimación $\sigma \cdot 10^{10} \text{ cm}^2$ con σ la sección eficaz, se tiene para Argón:

$$eE\lambda \ll 11.5 eV \text{ volts} \Rightarrow E/p \ll .3 \frac{\text{volt}}{\text{cm} \cdot \text{min} \cdot \text{mg}}$$

mientras que para nitrógeno:

$$eE\lambda \ll .3 eV \text{ volts} \Rightarrow E/p \ll$$

Estas desigualdades muestran, de una manera burda, la intensidad del cociente E/p para la cual es posible despreciar los efectos inelásticos.

En el caso del régimen diluido y cuando las colisiones inelásticas no son relevantes la ecuación cinética que se utiliza es la de Boltzmann. Para poder extraer información a partir de ésta ecuación hay que resolverla pudiendo uno utilizar distintos métodos que a continuación se describen de una manera sucinta.

El método clásico es el de Chapman-Enskog que fue desarrollado a principios de siglo; la principal hipótesis es la de suponer que la dependencia temporal y espacial de la función de distribución es a través de las variables conservadas (n, T, \vec{z}, \dots) ; con n la densidad de partículas, T la temperatura y \vec{z} la velocidad hidrodinámica. Al tipo de soluciones así obtenidas se les denomina normales y se espera que para tiempos largos y situaciones cercanas al equilibrio sea un método adecuado.

Dicho método propone además un desarrollo en serie en potencias del número de Knudsen (ver cap. I) para la función de distribución y para la ecuación de Boltzmann. Para la primera se tiene $f = f^{(0)} + \lambda f^{(1)} + \lambda^2 f^{(2)} + \dots$, donde, a orden cero $f = f^{(0)}$ es la Maxwelliana local y uno puede obtener las ecuaciones de Euler, a orden uno $f = f^{(0)} + \lambda f^{(1)}$ las ecuaciones de Navier-Stokes, a segundo orden las

llamadas ecuaciones de Burnett y así sucesivamente.

Recientemente (6) se han discutido las distintas derivaciones así como la validez física de las ecuaciones de Burnett, las cuales dan relaciones constitutivas no lineales e involucran derivadas de segundo orden. En muchas de las situaciones de interés, la descripción dada por las ecuaciones de Navier-Stokes da resultados satisfactorios. Aún más, como dicho método no tiene una justificación matemática rigurosa se ha pensado en la posibilidad de que los resultados en el régimen de Burnett puedan carecer de sentido. Sin embargo al menos en cuanto al primer orden concierne, los resultados del método dan relaciones para los coeficientes de transporte que son de utilidad práctica - muy grande como por ejemplo el principio de estados correspondientes establecido por Kestin et al (7) y otros (8).

En 1949, Grad (9) consideró un método de solución basado en el desarrollo de la función de distribución en polinomios multidimensionales de Hermite. Los coeficientes de éste desarrollo resultan ser cantidades de interés físico como el flujo de calor, el tensor de esfuerzos etc. Grad mostró que bajo ciertas condiciones uno puede obtener las expresiones dadas por Chapman y Cowling (a primer orden en el método de Enskog) para los coeficientes de transporte.

Las ideas de Grad dieron origen a lo que se conoce como el método de momentos y cuya idea principal es la de considerar un desarrollo de la función de distribución en términos de un conjunto completo de funciones.

Esta herramienta es la utilizada en la teoría de E.P. C. La génesis de dichos métodos puede encontrarse en los artículos de Kihara⁽¹⁰⁾.

Independientemente del tipo de polinomios utilizados, uno debe cortar la serie en un término dado, el cual entre otras cosas dependerá de la precisión que uno quiera. En los experimentos de tubos de deriva la precisión alcanzada puede ser de 0.1% para algunos coeficientes de transporte, de manera que los resultados teóricos que se comparen con los experimentales deben ser también precisos. Por ésta razón, en la teoría se fueron incluyendo términos de orden mayor en el desarrollo mediante ciertos criterios de iteración, como se verá más adelante cuando se expongan las ideas de Kihara.

La inclusión de términos de orden superior se ha visto que es necesaria cuando el campo eléctrico es grande, es decir, en situaciones no tan cerca de equilibrio. En suma podemos decir que la inclusión de términos adicionales en los desarrollos propuestos es debida a dos factores; por un lado la precisión alcanzada en el experimento y por otro la consideración de campos intensos: Wannier⁽¹¹⁾ ha hecho una discusión acerca de los campos considerados, aunque los que él llama campos intensos son tan grandes que no es válido utilizar la ecuación de Boltzmann.

Podemos decir que campos débiles son aquellos para los cuales la energía adquirida en un camino libre medio es mucho menor que la energía térmica (kT), Wannier⁽¹¹⁾ utiliza un criterio aún más restrictivo y

cuando uno hace la estimación para electrones resulta ser que los valores de ϵ_p considerados como campos débiles son tan pequeños que no hay valores experimentales de los coeficientes de transporte (para estos valores). Nosotros adoptaremos como criterio el que hemos enunciado anteriormente y suponemos que para estos valores de ϵ_p es posible aplicar el método de Chapman - Enskog.

El método de momentos se encuentra resumido en forma clara en el artículo de Kumar⁽¹²⁾ y el aspecto experimental puede encontrarse en el libro de Crompton y Huxley⁽¹³⁾.

Para entender los objetivos del presente trabajo conviene tomar en cuenta las siguientes observaciones:

- 1) El método de Chapman-Enskog se ha estudiado exhaustivamente a primer orden.
- 2) Es posible conocer las contribuciones a segundo orden en el método de Chapman-Enskog para algunas cantidades físicas sin necesidad de resolver las ecuaciones para .
- 3) En los experimentos de E.F.C. es posible que sea relevante el régimen de Burnett⁽¹⁴⁾.

En este trabajo nos proponemos analizar la segunda observación para el caso de la mezcla binaria para ver si los resultados obtenidos son de utilidad en el caso de enjambres (observaciones 1 y 3). Los resultados obtenidos muestran que la contribución a segundo orden para el tensor de esfuerzos se puede expresar en términos de la solución a primer orden pero no es así para el flujo de calor. Sin embargo en el caso en que la densi

dad de la mezcla es constante, es posible cerrar las ecuaciones de conservación a segundo orden.

Si uno hace la identificación usual de la velocidad de deriva (medida experimentalmente) con la parte de la velocidad media de las partículas cargadas proporcional al campo eléctrico⁽¹⁵⁾, resulta ser que a primer orden es posible obtener la ecuación tipo difusión utilizada en los experimentos para campos pequeños⁽¹⁶⁾ y la relación de Einstein-Townsend⁽¹⁷⁾. Utilizando la aproximación de Lorentz y para el caso unidimensional es posible obtener una ecuación cerrada para la densidad de partículas cargadas (n_A) del tipo difusión y también es posible ver que la relación de Einstein-Townsend no se sostiene a segundo orden. La restricción al caso unidimensional se ha hecho debido a que un cálculo general sería bastante más complejo y la utilización de la aproximación de Lorentz obedece a que estamos interesados en el estudio de electrones en un gas.

Resulta ser que a segundo orden la movilidad es proporcional a la divergencia de la velocidad de masa, que en el caso en que la densidad total sea constante debe ser independiente de la posición si es que el método de Chapman-Enskog es consistente matemáticamente, teniéndose por tanto en principio una dependencia de la movilidad en términos de las condiciones de contorno y/o iniciales impuestas sobre la velocidad de masa (\vec{v}). Un resultado análogo se tiene para el coeficiente de difusión. Además dichos coeficientes de transporte dependen de ciertas integrales de colisión que

pueden ser evaluadas para lo que Chapman y Cowling han denominado puntos centrales de repulsión⁽¹⁷⁾ teniéndose como casos particulares el modelo de Maxwell el de esfera dura [2]. En estos cálculos no se ha impuesto, como es usual, que la distribución de las moléculas del gas es una Maxwelliana global, aunque esta restricción puede tomarse en los cálculos realizados.

Se ha investigado además la posibilidad de identificar la velocidad de deriva con la velocidad de número, resultando que las ecuaciones tipo difusión mantienen su estructura pero contienen términos adicionales a los usuales. En el régimen de Navier-Stokes y tomando en cuenta que la divergencia de la velocidad de masa debe ser independiente de la posición, a lo cual nos referimos como la condición de consistencia matemática del método por las razones expuestas en el capítulo II, es posible mostrar que si esta cantidad es distinta de cero entonces la difusión puede considerarse como anisotrópica.

En base a una ecuación tipo difusión con anisotropía en ésta, se ha analizado el experimento de difusión en retroceso concluyéndose, al comparar con el experimento, que los valores teóricos obtenidos en ésta descripción son substancialmente mejores que los obtenidos utilizando difusión isotrópica para el caso de los gases poliatómicos como el Nitrogeno, sucede lo contrario.

La forma en que presentamos el trabajo se divide en tres capítulos. En el primero se describen los antecedentes necesarios para desarrollar el método de Chapman-Enskog y se discuten algunas de las técnicas u-

tilizadas en la teoría de enjambres. En el segundo capítulo se estudia el método de Chapman-Enskog a segundo orden; para hacer énfasis en los resultados principales los cálculos necesarios se han hecho en tres apéndices. En éste capítulo se estudia la contribución a segundo orden en el tensor de esfuerzos y el flujo de calor. También se estudia el fenómeno de difusión en enjambres a primer y segundo orden en el método.

En el tercer capítulo se estudia el aspecto experimental de enjambre, tratando de establecer un puente entre la teoría y el experimento. Se discuten además las ecuaciones tipo difusión cuando se ha establecido alguna de las dos posibles identificaciones de la velocidad de deriva que hemos utilizado.

Finalmente en las conclusiones se discuten con detalle los resultados obtenidos.

CAPITULO I

En este capítulo se discute la ecuación de Boltzmann para la mezcla binaria, así como los casos particulares de enjambres de partículas cargadas y el gas simple. Para éste último se discute el desarrollo paramétrico de Enskog y se establece la conexión entre la teoría cinética y la mecánica de fluidos. Finalmente se hace un resumen de los métodos matemáticos utilizados en la teoría de Enjambres de partículas cargadas (E.P.C.).

La Ecuación de Boltzmann.

Consideremos el caso de una mezcla binaria donde las distintas cantidades asociadas a cada una de las componentes las denotaremos con índices A y B. Así f^A representa la función de distribución de la partícula de la especie A, e_a la carga de las moléculas de la especie a etc.

No entraremos en la deducción de la ecuación de Boltzmann ya que existe bastante literatura al respecto⁽¹⁻⁴⁾; en el caso que nos interesa se obtienen las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^A(f^A) &= -J_{AA}(f^A f^A) - J_{AB}(f^A f^B) \\ \mathcal{D}^B(f^B) &= -J_{BB}(f^B f^B) - J_{BA}(f^B f^A) \end{aligned} \quad \dots(1)$$

donde \mathcal{D}_i , $i=A, B$ son los términos de arrastre u operadores de derivación y cuya expresión damos posteriormente. $-J_{ij}$ son los operadores de colisiones y representan las colisiones de la especie i con la especie j .

Si la mezcla se encuentra en presencia de campos

externos \vec{E} (eléctrico) y \vec{X} (magnético), la expresión para los términos de arrastre es:

$$\mathcal{D}^i(\rho^i) = \left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{c}_i \cdot \nabla_p + \frac{e_i}{m_i} (\vec{E} + \vec{c}_i \times \vec{X}) \cdot \nabla_{\vec{c}_i} \right] f^i(\vec{c}_i, t) \quad \dots(2)$$

siendo \vec{c}_i la velocidad molecular, e_i la carga de la especie i y m_i su masa.

Las ecuaciones (1) son las utilizadas en el régimen diluido donde sólo la consideración de colisiones binarias es necesaria para la descripción, existiendo sin embargo dos puntos que conviene analizar. En primer lugar la deducción de la ecuación de Boltzmann se hace cuando las fuerzas no dependen de la velocidad. En el caso de un campo magnético externo, Chapman y Cowling⁽¹⁸⁾ han demostrado que la ecuación de Boltzmann es válida. El otro punto concierne a las fuerzas de largo alcance como son las Coulombianas. En este caso el operador de colisiones presenta divergencias, que uno puede eliminar al considerar el efecto de apantallamiento. Si tenemos partículas con cargas de signos opuestos entonces alrededor de, digamos un ion, se acumulan electrones que apantallan el campo Coulombiano de éste, lo cual justifica la introducción de un parámetro de corte o equivalentemente el potencial de interacción es el de Deybe⁽¹⁹⁾. Nuestra investigación está dirigida a Enjambres de partículas cargadas (E.P.C.) y como veremos posteriormente no se presenta éste problema; E.P.C. es un caso particular de las ecuaciones (1).

La expresión para el operador de colisiones es la siguiente:

$$-J_{ij}(f_i^i f_j^j) = - \int g \sigma_{ij}(g, \chi) (f_i^i(\vec{c}_i) f_j^j(\vec{c}_j) - f_i^i(\vec{c}_i) f_j^j(\vec{c}_j)) \\ \cdot \sin \chi d\chi d\phi d\vec{c}_j \quad \dots(3)$$

aquí \vec{c}_i y \vec{c}_j son las velocidades finales de las partículas de la especie i y j que antes del choque tenían velocidades \vec{c}_i y \vec{c}_j . $\sigma_{ij}(g, \chi)$ es la sección diferencial eficaz para que la velocidad relativa $g = |\vec{c}_i - \vec{c}_j|$ sea dispersada en el ángulo sólido $\sin \chi d\chi d\phi$.

En la teoría cinética de los gases, las cantidades relevantes como son los coeficientes de transporte están expresados en términos de la sección eficaz que a su vez puede determinarse del potencial de interacción. Sin embargo en la mayoría de los casos no se tiene información sobre dicho potencial, por lo que en general se propone un cierto potencial de interacción y se ajustan sus parámetros para tener concordancia con el experimento. Esta forma de proceder no es fundamental. Podría uno tratar de averiguar el potencial de interacción a partir de los datos experimentales, lo que a veces se llama el problema inverso, el cual no será abordado en el presente trabajo. (19.a)

En el caso de E.P.C. la densidad de partículas cargadas (n_A) es mucho menor que la densidad de las moléculas del gas (n_G), de tal forma que:

- a) Los eventos consistentes en choques entre partículas cargadas son despreciables comparados con aquellos en que tenemos choques entre las partículas cargadas y las moléculas del gas.
- b) Los choques entre las partículas cargadas y -

las moléculas del gas son despreciables comparados con los choques que ocurren entre las moléculas del gas.

Formalmente las ecuaciones que describen E.P.C. se obtienen tomando $\mathcal{J}_{AA}=0$ y $\mathcal{J}_{BA}=0$ de tal forma que las ecuaciones (1) se reducen a:

$$\mathcal{L}^A(f^A) = -\mathcal{J}_{AB}(f^A f^B)$$

$$\mathcal{L}^B(f^B) = -\mathcal{J}_{BA}(f^A f^B)$$

...(4)

Notamos que en este sistema de ecuaciones la ecuación para f^B está desacoplada de la ecuación para f^A . Esto es, la ecuación de evolución para f^B no es afectada por la presencia de las partículas cargadas (ver 4). En la teoría de enjambres de partículas cargadas se toma para f^B una Maxwelliana global, nosotros no utilizaremos esta restricción. Dada la función de distribución de las moléculas del gas f^B , resulta de las ecuaciones (4) que la ecuación para f^A es lineal en f^A ya que \mathcal{J}_{AB} es lineal en f^A . El problema en enjambres es resolver la primera de las ecuaciones (4) tomando la función de distribución de las moléculas del gas como una Maxwelliana global. Se sigue entonces que, dado que f^B está determinada, es necesario considerar solamente el potencial de interacción entre las partículas cargadas y las moléculas del gas para determinar f^A .

Para E.P.C. Mason y Schamp⁽²⁰⁾, basándose en la teoría de fuerzas de dispersión, han propuesto como potencial de interacción (carga-molécula neutra) el siguiente:

$$\phi(\bar{r}) = \frac{1}{2} \epsilon \left[(1+\gamma) \left(\frac{r_{\min}}{\bar{r}} \right)^{12} - 4\gamma \left(\frac{r_{\min}}{\bar{r}} \right)^6 - 3(1-\gamma) \left(\frac{r_{\min}}{\bar{r}} \right)^4 \right]$$

siendo ϵ la profundidad del mínimo de energía, r_{\min} el valor de r para el cual ϕ tiene el mínimo y γ un parámetro que mide la importancia relativa de las partes r^{-4} y r^{-6} .

Nosotros obtendremos expresiones generales para - después particularizar al tomar un potencial específico.

Otro caso particular de las ecuaciones (4) es el del gas simple que puede ser obtenido tomando $f^a = 0$ y $\Delta_{ij} = 0$ para $i \neq j$. La importancia de este caso particular radica en que al tomar las condiciones anteriores en las expresiones que se obtienen para la mezcla, se deben obtener las expresiones del gas simple; este caso sirve entonces como una forma de detectar posibles errores.

Antes de pasar a bosquejar la obtención de las ecuaciones de conservación, conviene introducir algunas definiciones que serán de utilidad:

$$\langle \psi(\bar{c}_i) \rangle = \frac{1}{n_i} \int \psi(\bar{c}_i) f^i(\bar{c}_i) d\bar{c}_i \quad s = 1, 2$$

$$\bar{c}_s = \frac{1}{\rho} \left(\sum_{i=1}^s \rho_i \langle \bar{c}_i \rangle \right)$$

velocidad de masa

$$\bar{w} = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^s n_i \langle \bar{c}_i \rangle \right)$$

velocidad de número

$$\bar{c}_s = \bar{c}_s - \bar{c}$$

velocidad peculiar

donde ρ_i es la densidad de masa de la especie i y ρ es la densidad total de masa. Si uno toma como variables \bar{r} , \bar{c}_s y \bar{t} , los términos de arrastre que aparecen en la ecuación de Boltzmann se pueden reescribir en términos de estas variables en la forma (21):

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^i(f^i) = & \frac{Df^i}{Dt} + \vec{c}_i \cdot \nabla_{\vec{r}} f^i + \left(\frac{e_i}{m_i} \vec{c}_i \times \vec{x} + \frac{e_i}{m_i} \vec{E} - \frac{D\vec{E}}{Dt} \right) \cdot \nabla_{\vec{c}_i} f^i \\ & + \frac{e_i}{m_i} (\vec{c}_i \times \vec{x}) \cdot \nabla_{\vec{c}_i} f^i - (\nabla_{\vec{c}_i} f^i \cdot \vec{c}_i) \cdot \nabla_{\vec{r}} \vec{c}_i \quad i = A, B \end{aligned} \quad \dots(5)$$

La ecuación de cambio para una función ϕ^A de la especie A que dependa de la velocidad peculiar se obtiene multiplicando ambos miembros de la primera de las ecuaciones (1) por ϕ^A e integrando sobre \vec{c}_i . Si uno toma en cuenta la ecuación (5), dicha ecuación de cambio está dada por:

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} \langle n_A \langle \phi_A \rangle \rangle + n_A \langle \phi^A \rangle \nabla_{\vec{r}} \cdot \vec{c}_0 + \nabla_{\vec{r}} \cdot (n_A \langle \phi^A \vec{c}_0 \rangle) \\ - n_A \left\{ \frac{D \langle \phi^A \rangle}{Dt} + \langle \vec{c}_0 \cdot \nabla_{\vec{r}} \phi^A \rangle + \left(\frac{e_A}{m_A} \vec{c}_0 \times \vec{x} + \frac{e_A}{m_A} \vec{E} - \frac{D\vec{E}}{Dt} \right) \cdot \nabla_{\vec{c}_0} \langle \phi^A \rangle \right. \\ \left. - \langle \nabla_{\vec{c}_0} \phi^A \vec{c}_0 \rangle \cdot \nabla_{\vec{r}} \vec{c}_0 \right\} = - \int d\vec{c}_i \phi^A [J_A(f^A f^i) + J_{AB}(f^A f^B)] \quad \dots(6) \end{aligned}$$

Un resultado análogo se tiene cuando se considera una función ϕ^B para la especie B que depende de la velocidad peculiar \vec{c}_0 .

Es particularmente importante considerar las funciones ϕ^A para las cuales el lado derecho de la ecuación (5) se anula; a tales funciones se les llama invariantes colisionales. Es posible mostrar (9) que todo invariante colisional se puede expresar como una combinación lineal de los invariantes colisionales básicos:

$$\begin{aligned} \phi_1^A = 1, \quad \phi_1^B = 1, \quad \vec{\phi}_2^A = m_A \vec{c}_A, \quad \vec{\phi}_2^B = m_B \vec{c}_B, \quad \phi_3^A = \frac{1}{2} m_A \vec{c}_A^2 \\ \phi_3^B = \frac{1}{2} m_B \vec{c}_B^2 \end{aligned}$$

Al tomar las ecuaciones de transporte para ϕ_1^Δ , y ϕ_1° , y sumarlas se obtiene⁽⁷⁾ la ecuación de conservación de masa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla \cdot \vec{c} = 0 \quad \dots(7)$$

Tomando las ecuaciones de transporte para $\vec{\phi}_1^\Delta$ y $\vec{\phi}_1^\circ$ y sumándolas, se obtiene la ecuación del ímpetu:

$$\rho \frac{\partial \vec{c}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbb{P} - \sum_{\alpha} n_{\alpha} \vec{F}_{\alpha} + \left(\sum_{\alpha} n_{\alpha} e_{\alpha} \right) \vec{c} \cdot \vec{c} + \vec{j} \cdot \vec{c} \quad \dots(8)$$

La ecuación de la energía se obtiene de una manera análoga dando como resultado que:

$$\frac{3}{2} k T n \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{3}{2} k T \nabla \cdot \left(\sum_{\alpha} n_{\alpha} \langle \vec{c}_{\alpha} \rangle \right) + \sum_{\alpha} n_{\alpha} \vec{F}_{\alpha} \cdot \vec{c}_{\alpha} + \vec{j} \cdot (\vec{c} \cdot \vec{c}) - \mathbb{P} : \nabla \vec{c} - \nabla \cdot \vec{q} \quad \dots(9)$$

Las distintas cantidades que aparecen en las ecuaciones 7-9 están definidas por:

$$T = \frac{2}{3nk} \sum_{\alpha} n_{\alpha} \langle \frac{1}{2} m_{\alpha} \vec{c}_{\alpha}^2 \rangle$$

Temperatura

$$\vec{q} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \langle \frac{1}{2} m_{\alpha} \vec{c}_{\alpha}^2 \vec{c}_{\alpha} \rangle$$

flujo de calor

$$\vec{j} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} e_{\alpha} \langle \vec{c}_{\alpha} \rangle$$

densidad de corriente

$$\mathbb{P} = \sum_{\alpha} e_{\alpha} \langle \vec{c}_{\alpha} \vec{c}_{\alpha} \rangle$$

tensor de esfuerzos.

Tomemos por simplicidad el caso en que $\vec{c}_{\alpha} = c_{\alpha} \hat{e}_x$, $\vec{e}_{\alpha} = e_{\alpha} \hat{e}_x$, y cuando tenemos una componente. El objetivo es discutir el método de Chapman-Enskog de la manera más sencilla. Bajo las restricciones anteriores las ecuaciones de conservación tienen la misma forma que las ecuaciones de con

servación resultantes de tratar a la materia como un continuo⁽²³⁾. Cabe aclarar que la definición cinética de temperatura, flujo de calor y tensor de los esfuerzos es válida solamente para el caso diluido y cuando no hay grados de libertad internos. La semejanza mencionada nos permite interpretar a la velocidad de masa \vec{c} como la velocidad hidrodinámica.

Discutiremos con un poco más de detalle las ecuaciones de conservación en el enfoque fenomenológico, es decir, la descripción del fluido es desde el punto de vista macroscópico. Cuando no hay campos externos y para el caso de una componente las ecuaciones de conservación son⁽¹⁾:

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \vec{u} = 0$$

$$\rho \frac{D\vec{u}}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbb{P}$$

$$\rho \frac{D\epsilon}{Dt} = \mathbb{P} : \nabla \vec{u} - \nabla \cdot \vec{q}$$

donde \vec{u} es la velocidad hidrodinámica, \vec{q} es el flujo de calor y \mathbb{P} el tensor de esfuerzos. Para que este sistema de ecuaciones sea cerrado (tenga el mismo número de ecuaciones que incógnitas) es suficiente dar una relación entre \mathbb{P} y las derivadas de \vec{u} , otra entre \vec{q} y las derivadas de T y por último la ecuación de estado⁽²³⁾. Las dos primeras relaciones se llaman las ecuaciones constitutivas del fluido. Para un fluido Newtoniano éstas tienen una forma específica que se caracteriza por el hecho de que los flujos termodinámicos (\mathbb{P} , \vec{q}) son lineales en las fuerzas termodinámicas

generalizadas ($\nabla \bar{u}$, ∇T). En particular para un fluido incompresible la ecuación de energía se desacopla de la del ímpetu y las ecuaciones para resolver son, para un fluido Newtoniano, las siguientes:

$$\nabla \cdot \bar{u} = 0$$

$$\rho \frac{D\bar{u}}{Dt} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \bar{u}$$

donde η es la viscosidad cortante del fluido y p la presión.

Desde el punto de vista fenomenológico es necesaria la introducción de coeficientes de transporte como la conductividad térmica y la viscosidad. Estos coeficientes aparecen en las relaciones constitutivas pero la teoría no es capaz de proporcionar sus valores para un fluido específico por lo que se recurre al experimento para conocerlos.

A las ecuaciones obtenidas para un fluido Newtoniano incompresible y en el cual se conocen los valores de los coeficientes de transporte, es necesario complementarlas dando ciertas condiciones de contorno (23). Las predicciones de la teoría fenomenológica son en general bastante buenas en una gran cantidad de casos, por lo cual es importante ver si a partir de una teoría microscópica es posible entender las leyes de la mecánica de fluidos. En la mecánica de fluidos las cantidades fundamentales son la densidad de masa, la velocidad hidrodinámica y la temperatura. Desde el punto de vista de la teoría cinética, esto corresponde a 5 momentos de la función de distribución, por

tanto es natural hacerse la siguiente pregunta: ¿Como podemos entender que sean relevantes sólo 5 momentos de la función de distribución y no la función de distribución completa en la descripción macroscópica?

Un primer resultado que arroja luz a la pregunta planteada y que dió directrices para el estudio de soluciones a la ecuación de Boltzmann es debido a Hilbert quien mostró lo siguiente⁽²⁴⁾.

Suponiendo que se escribe la ecuación de Boltzmann en la forma:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f = \frac{1}{S} J(f, f) \quad \dots(10)$$

y si además la función de distribución admite el desarrollo:

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} S^n f^{(n)}$$

entonces la solución queda determinada por las cantidades $\rho(\vec{r}, 0)$, $\vec{c}(\vec{r}, 0)$ y $T(\vec{r}, 0)$.

Aunque en principio esto da una respuesta parcial a la pregunta planteada, no es claro el significado del parámetro S ni tampoco sabemos si cuando $S \rightarrow 1$ el resultado sigue siendo válido. Existen algunos otros problemas con el método de Hilbert que no serán considerados⁽²⁵⁾.

El resultado de Hilbert dió origen al estudio de las soluciones normales a la ecuación de Boltzmann desarrollado independientemente por Enskog y Chapman. Las soluciones normales son aquellas para las cuales la dependencia espacial y temporal de la función de distri-

bución es a través de las variables conservadas, esto es:

$$\{(\vec{r}, \vec{z}, t)\} = \{(\vec{r} | \vec{e})\} \quad \dots(11)$$

donde $\vec{e} = (e_1, e_2, \dots, e_5)$ corresponden a las 5 variables conservadas: densidad (e_1), momento ((e_2, e_3, e_4)) y energía (e_5). La función de distribución es funcional de las variables conservadas.

Los tiempos para los cuales esta hipótesis es plausible no son arbitrarios⁽⁴⁾ y se espera este tipo de comportamiento ocurra para tiempos mayores que el tiempo de relajación del sistema τ_R ⁽⁴⁾, donde $\tau_R \approx \frac{1}{\rho_0 v}$ siendo ρ_0 la densidad, v_0 el alcance de las fuerzas y v la velocidad térmica.

Puede pensarse que para tiempos cortos, a lo que nos referimos como la etapa cinética, existen cambios bruscos en los cuales las soluciones normales no son válidas, pero que a tiempos largos ($t > \tau_R$) las soluciones normales son adecuadas y que la descripción a que dan origen es la dada, por ejemplo, por las ecuaciones de Navier-Stokes en la mecánica de fluidos.

Las ideas expuestas anteriormente tienen cierta semejanza con las introducidas por Bogolyubov⁽³⁾ para dar un tratamiento a gases densos basado en la ecuación de Liouville; en particular, la separación en distintas etapas temporales y el que la función de distribución de dos partículas sea funcional de la función de distribución de una partícula.

El estudio de soluciones normales nos limita a

estudiar lo que comunmente se denomina la etapa hidrodinámica, que corresponde a tiempos largos; la etapa cinética queda fuera del contexto de las soluciones normales, para estudiar estos fenómenos puede uno utilizar el método de Grad⁽⁹⁾.

En cuanto al parámetro δ puede indentificarse como el número de Knudsen ($\delta = \tau_A / \tau_n$), siendo $\tau_n \approx l/v$ con l una longitud característica de las variaciones espaciales de la función de distribución. Este parámetro también se identifica⁽¹⁾ como el cociente del camino libre medio y l .

Como mencionamos anteriormente, Enskog y Chapman desarrollaron métodos basados en las soluciones normales. Chapman y Cowling, basándose en estos trabajos expusieron claramente una forma de tratar las soluciones normales a la ecuación de Boltzmann y que ahora se conoce con el nombre del método de Chapman-Enskog, siendo éste el método utilizado en el presente trabajo. Cabe aclarar que dicho método no está justificado rigurosamente⁽⁹⁾.

A continuación presentamos de manera resumida las ideas del método de Chapman-Enskog y para mantener un paralelismo con el resultado de Hilbert utilizamos el desarrollo paramétrico de Enskog a la manera de Grad⁽⁹⁾.

Además de la forma de la ecuación de Boltzmann dada por la ecuación (10) se supone que la solución normal $f(\vec{r}, \vec{v})$ admite un desarrollo en potencias del parámetro δ al igual que las ecuaciones de conservación,

es decir:

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n f^{(n)}(\vec{e}, \nabla \vec{e}) \quad \dots(12)$$

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \psi^n(\vec{e}, \nabla \vec{e}) \quad \dots(13)$$

Para $\frac{\partial f}{\partial t}$ se concluye utilizando (12) y (13) que (25) :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \sum_{r,s=0}^{\infty} \delta^{r+s} \left(\frac{\partial f^{(r)}}{\partial \vec{e}} \psi^{(s)} + \frac{\partial f^{(r)}}{\partial \nabla \vec{e}} \nabla \psi^{(s)} \right)$$

donde $\nabla \vec{e}$ es una expresión simbólica para representar las derivadas espaciales de las variables conservadas

$$\nabla \vec{e} = \left(\frac{\partial \vec{e}}{\partial x_1}, \frac{\partial \vec{e}}{\partial x_2}, \frac{\partial \vec{e}}{\partial x_3}, \dots \right)$$

Al sustituir este resultado en la ecuación de Boltzmann e igualando los coeficientes de las potencias en δ se concluye (26).

$$\sum_{r+s=n-1} \left(\frac{\partial f^{(r)}}{\partial \vec{e}} \psi^{(s)} + \frac{\partial f^{(r)}}{\partial \nabla \vec{e}} \nabla \psi^{(s)} \right) + \vec{c} \cdot \nabla_{\vec{e}} f^{(n-1)} = \sum_{r+s=n} J(f^{(r)}, f^{(s)})$$

$$= \sum_{r+s=n} [J(f^{(r)}, f^{(s)}) + J(f^{(s)}, f^{(r)})] \quad \dots(14)$$

escribimos simbólicamente esta ecuación en la forma:

$$h^{(n)} = I(f^{(n)})$$

Notamos que $h^{(n)}$ no involucra a $f^{(n)}$ y que el operador I es lineal en $f^{(n)}$; conocidas $f^{(0)}$ a $f^{(n-1)}$ esto nos da una ecuación integral lineal para $f^{(n)}$.

Para la función $\phi^{(n)}$ definida por la relación $f^{(n)} = f^{(0)} \phi^{(n)}$ puede demostrarse (27) que la ecuación que satisface

es una ecuación de tipo de Fredholm de segunda especie. Supóngase ahora que se han determinado $f^{(n)}$ a $f^{(n-1)}$, entonces de la teoría de ecuaciones integrales se sabe que existe la solución (para $\phi^{(n)}$) si y sólo si $h^{(n)}$ es ortogonal al espacio generado por las soluciones de la ecuación homogénea $\Gamma(f^{(n)} \phi^{(n)}) = 0$, las cuales son los invariantes colisionales ϕ_α $\alpha = 1, \dots, 5$. Por tanto una condición necesaria para la existencia de la solución es que se cumpla la relación:

$$\int dz \phi_\alpha h^{(n)} = 0 \quad \alpha = 1, 2, 3, 4, 5. \quad \dots(15)$$

En cuyo caso la solución general a (15) es de la forma:

$$f^{(n)} = f^{(n)} \phi^{(n) \text{ part}} + \sum c_\alpha \phi_\alpha$$

donde $f^{(n)} \phi^{(n) \text{ part}}$ es una solución particular de (14). La unicidad puede obtenerse pidiendo condiciones extra sobre $f^{(n)}$; usualmente se pide que $f^{(n)}$ corresponda a la Maxwelliana local y para $f^{(n)}$ las siguientes condiciones (en concordancia con $f^{(n)}$):

$$\int f^{(n)} dz = n \quad ; \quad \int f^{(n)} dz = 0 \quad \forall n \neq 0$$

$$\int z f^{(n)} dz = z_0 \quad ; \quad \int f^{(n)} z dz = 0 \quad \dots$$

$$\int \frac{1}{2} \omega z^2 f^{(n)} dz = \frac{3}{2} kT \quad ; \quad \int \frac{1}{2} \omega z^2 f^{(n)} dz = 0 \quad \dots(16)$$

Utilizando las ecuaciones (16) puede obtenerse (28) una forma más simple para las ecuaciones (15):

$$\phi_\alpha^{(n-1)} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\int \phi_\alpha^{(n-1)} z f^{(n)} dz \right) = 0 \quad \dots(17)$$

siendo ϕ el invariante colisional asociado al momento \mathcal{E} . Las ecuaciones (17) son necesarias para que la ecuación integral para $\phi^{(n)}$ tenga solución; en la literatura se conocen como las ecuaciones de compatibilidad. Notamos que para poder extraer resultados concretos se deben especificar las cantidades $\psi^{(s)}$ teniendo cuidado que satisfagan las ecuaciones de compatibilidad.

Es conveniente notar que en la ecuación para $f^{(n)}$ aparece $\psi^{(n-1)}$, pero como se conoce $f^{(n-1)}$, ..., $\psi^{(n-2)}$ queda determinada por la ecuación de compatibilidad de tal forma que la teoría es cerrada. Una expresión explícita para $\psi^{(n)}$ para $k=1$ puede encontrarse en el libro de Resibois⁽²⁹⁾.

Chapman y Cowling no dan la forma de $\psi^{(k)}$, sin embargo la manera en que proceden permite en principio determinarla. En el siguiente capítulo se analizará con mayor detalle este punto para la mezcla binaria.

En el método expuesto anteriormente es importante notar el papel que juega el número de Knudsen, de hecho las ecuaciones a los distintos órdenes se obtienen igualando potencias en dicho parámetro. La situación física que corresponde a números de Knudsen pequeños es cuando el camino libre medio es pequeño comparado con las variaciones espaciales de la función de distribución, es decir se está en un régimen en el cual las colisiones juegan un papel dominante, por tanto este mé

todo no es aplicable a situaciones en las cuales el camino libre medio es comparable a las dimensiones del sistema como sucede en algunos plasmas.

La forma en que hemos desarrollado las ecuaciones de conservación (ecuación 13), trae consigo que si tomamos la contribución de orden S^n de la función de distribución ($S^n f^n$) entonces la derivada temporal de esta cantidad es al menos de orden S^{n+1} , ya que como a orden 0 tenemos $J(f^n) = 0$ debemos tener que $\Psi^0 = 0$ (ver ecuación 14). Un resultado análogo se obtiene para los gradientes. Esta propiedad, que es de hecho una hipótesis, se encuentra discutida detalladamente en la literatura (73).

En las situaciones en las cuales el camino libre medio es comparable a las dimensiones del sistema, como sucede en un gas enrarecido las colisiones entre las moléculas no juegan un papel relevante y es entonces necesario proponer un desarrollo en términos del inverso del número de Knudsen (73) para tratar el término de colisiones como una perturbación.

La utilización de soluciones normales en situaciones donde se tienen campos eléctricos intensos ha sido puesta en duda argumentando que en este caso el sistema puede encontrarse lejos del equilibrio local, cabe aclarar que la cercanía o lejanía del equilibrio local no se ha dado de una forma cuantitativa. En base a lo anterior se han generado métodos matemáticos alternativos que discutimos a continuación.

Nos proponemos dar un panorama general del tipo

de métodos matemáticos utilizados en la teoría de enjambres. Expondremos las ideas generales de dos de los métodos utilizados y al final se mencionarán otros sin entrar en detalle.

Primeramente presentamos el método desarrollado por Kihara⁽¹⁰⁾ ⁽³⁰⁾ ya que es uno de los trabajos a partir del cual se sugirieron las ideas que son de utilidad en la actualidad.

Consideremos la ecuación de Boltzmann para la función de distribución de las partículas cargadas (f^a) en el caso de enjambres.

De las ecuaciones (4) tenemos que dicha ecuación es la siguiente:

$$\frac{\partial f^a}{\partial t} + \mathbf{z}_a \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^a + \frac{e_a}{m_a} (\mathbf{E} + \mathbf{z}_a \times \mathbf{x}) \cdot \nabla_{\mathbf{c}} f^a = - J_a(f^a f^a)$$

... (18)

donde

$$- J_a(f^a f^a) = \int g \sigma(\mathbf{z}, \mathbf{x}) \sin \alpha \, d\mathbf{x} \, d\phi \, d\mathbf{z}' (f^a(\mathbf{z}) f^a(\mathbf{z}') - f^a(\mathbf{z}') f^a(\mathbf{z}))$$

... (19)

Tomemos $f^a = f^{a(0)}(1 + \phi)$ donde ϕ es una cantidad por el momento no especificada. Si además para f^a se toma la Maxwelliana y se hace uso de la relación $f^{a(0)} f^{a(0)} = f^{a(0)} f^{a(0)}$ se obtiene al sustituir en la ecuación (19) que:

$$- J_{a0}(f^a f^a) = - n_a f^{a(0)} J(\phi)$$

... (20)

donde:

$$J(\phi) = \frac{1}{n_a} \int g \sigma \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{z}' f^{a(0)} (\phi - \phi')$$

... (21)

siendo n_0 la densidad de la especie neutra.

Llevando (20) a (18) la ecuación de Boltzmann se puede reescribir como:

$$\frac{\partial f^A}{\partial t} + \vec{c}_A \cdot \nabla_F f^A + \frac{e_A}{m_A} (\vec{E} + \vec{c}_A \times \vec{H}) \cdot \nabla_{\vec{c}_A} f^A = -n_0 f^{A(0)} \mathcal{J}(f^A) \quad \dots(22)$$

Si $\Psi(\vec{c}_A)$ es cualquier función, es posible obtener^(10,30) multiplicando la ec.(22) por Ψ e integrando sobre \vec{c}_A la siguiente ecuación de transporte:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle n_A \Psi \rangle + \nabla_F \cdot \langle n_A \vec{c}_A \Psi \rangle - \frac{e_A n_A}{m_A} \langle (\vec{E} + \vec{c}_A \times \vec{H}) \cdot \nabla_{\vec{c}_A} \Psi \rangle \\ = -n_0 n_A \langle \mathcal{J}(\Psi) \rangle \end{aligned} \quad \dots(23)$$

donde como es usual $\langle \Psi \rangle = \frac{1}{n_A} \int \Psi f^A d\vec{c}_A$ y la acción del operador \mathcal{J} sobre Ψ está definida por la relación:

$$\mathcal{J}(\Psi) = \frac{1}{n_A} \int f^{A(0)} (\Psi - \Psi') g \sigma d\Omega \quad \dots(24)$$

La ecuación (23) es la fundamental en el trabajo de Kihara. Tomando $\Psi = 1$ puede obtenerse, como es conocido, la ecuación de continuidad y para $\Psi(\vec{c}_A) = \vec{c}_A$ la ecuación de conservación del ímpetu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle n_A \vec{c}_A \rangle + \nabla \cdot \langle n_A \vec{c}_A \vec{c}_A \rangle - \frac{e_A n_A}{m_A} (\vec{E} + \langle \vec{c}_A \rangle \times \vec{H}) \\ = -n_A n_0 \langle \mathcal{J}(\vec{c}_A) \rangle \end{aligned} \quad \dots(25)$$

Entre otras cosas Kihara^(10,30) usa esta ecuación para definir un tensor de temperatura cuando $\nabla \cdot \langle \vec{c}_A \vec{c}_A \rangle$

es pequeña. Sin embargo nosotros nos interesamos por el cálculo de la movilidad a partir de ésta. Considérese como primer caso el modelo de Maxwell para el cual (10,30) se puede mostrar que \bar{v}_x es un eigenvalor de \mathcal{J} ($\mathcal{J}(\bar{v}_x) = \lambda \bar{v}_x$) ; si además se supone que los términos con variaciones espaciales son nulos, se considera $\bar{v}_x = 0$ y por último se toma $\bar{v}_x = 0$, se obtiene a partir de (25) la siguiente expresión para la movilidad K ($\langle \bar{v}_x \rangle = K \bar{E}$):

$$K = \frac{c_0}{m n_0 e} \lambda$$

En este caso la obtención de la movilidad es muy simple, para un caso más general que el modelo de Maxwell se utiliza el conocimiento de los eigenvectores para el operador de colisiones en dicho modelo. Dicho en otras palabras, en el caso del modelo de Maxwell se puede mostrar que las funciones $\psi_a^{(r)}$ definidas por las relaciones:

$$\psi_a^{(r)} = \left(\frac{m c_0^2}{2 k T} \right)^{3/2} P_r \left(\frac{u}{c_0} \right) S_{a+1/2}^{(r)} \left(\frac{m c_0^2}{2 k T} \right)$$

$$r, \Gamma = 0, 1, 2, \dots$$

con P_r los polinomios de Legendre, $S_{a+1/2}$ los polinomios de Sonine, son eigenfunciones del operador \mathcal{J} introducido anteriormente. En el caso general, si tiene simetría esférica se puede escribir el siguiente desarrollo:

$$\mathcal{J}(\psi_a^{(r)}) = \sum_{\alpha} a_{r,\alpha}(a) \psi_a^{(\alpha)} \dots (26)$$

siendo $a_{r,\alpha}(a)$ los coeficientes del desarrollo. Notamos

que $\psi_{\lambda}^{(r)}$ no necesariamente es eigenfunción de \mathcal{J} .

La siguiente relación de las funciones $\psi_{\lambda}^{(r)}$ puede ser obtenida en el caso homogéneo (10, 30):

$$\left(\lambda + \frac{1}{2}\right) \langle \mathcal{J}(\psi_{\lambda}^{(r)}) \rangle = \varepsilon \left[\lambda \left(\lambda + \frac{1}{2} + r\right) \langle \psi_{\lambda}^{(r)} \rangle - (\lambda + 1) \langle \psi_{\lambda+1}^{(r-1)} \rangle \right]$$

donde $\varepsilon = \left(\frac{E_0 - E}{\hbar \omega_0}\right) \left(\frac{\omega_0}{2\omega_1}\right)^{1/2}$. Substituyendo el desarrollo (26) en esta ecuación se obtiene el siguiente sistema:

$$\left(\lambda + \frac{1}{2}\right) \sum_{\rho} a_{\rho\lambda}(\lambda) \langle \psi_{\lambda}^{(\rho)} \rangle = \varepsilon \left[\lambda \left(\lambda + \frac{1}{2} + r\right) \langle \psi_{\lambda}^{(r)} \rangle - (\lambda + 1) \langle \psi_{\lambda+1}^{(r-1)} \rangle \right]$$

En particular tomando $\lambda=1$, $r=0$:

$$\sum a_{\rho 1}(\lambda) \langle \psi_{\lambda}^{(\rho)} \rangle = \varepsilon \dots (27)$$

De la ecuación (27) se puede obtener la movilidad en distintas aproximaciones. El razonamiento de Kihara fue el siguiente: En el caso de moléculas de Maxwell la matriz $a_{\rho\lambda}(\lambda)$ es diagonal ya que las funciones $\psi_{\lambda}^{(r)}$ son eigenfunciones de \mathcal{J} , por tanto en una primera aproximación se toma la matriz $a_{\rho\lambda}(\lambda)$ como diagonal, ya que se espera que los elementos fuera de la diagonal sean pequeños. En este caso se obtiene la expresión dada anteriormente por la movilidad. Para obtener una segunda aproximación, se substituyen en la ecuación (27) los valores dados en la primera aproximación en los términos no diagonales, esto es como:

$$a_{\rho 1}(\lambda) \langle \psi_{\lambda}^{(\rho)} \rangle_{\lambda} + a_{10}(\lambda) \langle \psi_{\lambda}^{(1)} \rangle + \dots = \varepsilon$$

\Rightarrow

$$\langle \psi_{\lambda}^{(\rho)} \rangle_{\lambda} = \left(a_{\rho 1}(\lambda) + a_{10}(\lambda) \frac{\langle \psi_{\lambda}^{(1)} \rangle}{\langle \psi_{\lambda}^{(\rho)} \rangle} + \dots \right) = \varepsilon$$

la aproximación consiste en tomar $\langle \psi_{\lambda}^{(\rho)} \rangle_{\lambda} = \langle \psi_{\lambda}^{(\rho)} \rangle_{\lambda}$ y $\langle \psi_{\lambda}^{(1)} \rangle = \langle \psi_{\lambda}^{(1)} \rangle_{\lambda}$ en todos los términos no diagonales.

Es posible mostrar que en esta segunda aproximación la velocidad media está dada por:

$$\langle \omega \rangle_x = \frac{e_a E}{n_0 m_a} \left[\sum_{r=0}^{\infty} a_{0r}(\omega) \frac{\langle \psi^{(r)} \rangle_x}{\langle \psi^{(0)} \rangle_x} \right]^{-1} \quad \dots(28)$$

Todas las cantidades que aparecen en la ecuación (28) se pueden poner en términos de integrales de colisión que son muy conocidas en la literatura.

En forma resumida podemos decir que el método de Kihara para evaluar la movilidad toma la función de distribución de las moléculas del gas como Maxwelliana, desprecia los términos de variaciones espaciales, considera el caso estacionario y por último hace la suposición de que los elementos no diagonales son pequeños, argumentando que para el modelo de Maxwell los primeros son nulos. Posteriormente Mason y Schamp⁽²⁰⁾ evaluaron la movilidad hasta una tercera aproximación obteniendo buena concordancia con el experimento. Whealton y Mason⁽³¹⁾ extendieron los resultados para mezclas multicomponentes, estas técnicas han sido utilizadas recientemente para dar relaciones de Einstein generalizadas⁽³²⁾. En los trabajos anteriores se consideran los efectos de los gradientes de densidad.

Paralelamente a los trabajos de Kihara, Wannier⁽⁴⁾ trató el problema de enjambres para campos grandes; las ideas son importantes pero nos llevaría mucho espacio el considerarlas. Su artículo está enfocado al estudio de iones y, para el caso de electrones, como él menciona, los métodos no son completamente satisfactorios. Hace una aproximación en el sentido de que los gradien

tes de la densidad de iones son sumamente pequeños, que de hecho es una aproximación hecha en una buena parte de los trabajos teóricos⁽³³⁾ (34) (35) y ha sido criticada al hacer un análisis sobre las secciones eficaces obtenidas por los métodos de enjambres⁽³⁶⁾.

El caso de electrones es un problema bien estudiado con distintos tratamientos. Usualmente se propone un desarrollo, para la función de distribución, en términos de polinomios de Legendre que al sustituirlo en la ecuación de Boltzmann da origen a un número infinito de ecuaciones para los coeficientes del desarrollo⁽³⁷⁾. Cuando se corta el desarrollo considerándose solo 2 términos se tiene la llamada aproximación de dos términos para la ecuación de Boltzmann⁽³⁸⁾ y es una de las aproximaciones más utilizadas. Existen criterios que establecen cuando la aproximación es buena⁽³⁹⁾, aunque según ciertos autores⁽⁴⁰⁾ no existe una estimación apropiada sobre los errores derivados de dicha aproximación. Este tipo de tratamiento tiene como ingrediente esencial que la masa de las partículas cargadas es pequeña comparada con la masa de las moléculas del gas y por tanto no puede extenderse para estudiar iones pesados.

Kumar y Robson⁽¹⁵⁾ desarrollaron un método de solución a la ecuación de Boltzmann para iones o electrones parecido al método de Chapman-Enskog, en el sentido de que se utiliza un desarrollo perturbativo para la función de distribución. En este trabajo se introducen también técnicas de transformadas de Fourier para obtener ecuaciones de continuidad mas allá de una ecuación

tipo difusión. Si una parte de la ecuación de conservación de las partículas cargadas y considera la transformada de Fourier de esta ecuación puede uno obtener, al hacer un desarrollo en potencias del vector de onda, la siguiente ecuación:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \sum_{k=1}^{\infty} \omega^{(k)} \odot (\nabla)^k \right] n_c(\vec{r}, t) = 0 \quad \dots(29)$$

donde $\omega^{(k)}$ son tensores constantes de orden k . Aquí, \odot denota la contracción de los tensores. $\omega^{(1)}$ corresponde a la velocidad de deriva, $\omega^{(2)}$ al tensor de difusión. La ecuación (29) puede cortarse a distintos órdenes pero usualmente sólo se considera hasta $k=2$.

Pasamos ahora a dar ciertas directrices generales que nos permitan tener una idea acerca de la motivación para considerar herramientas como el método generalizado de momentos para varias temperaturas. La discusión está restringida al régimen hidrodinámico.

Una primera hipótesis, para resolver la ecuación de Boltzmann, es la de partir de que función de distribución admite el desarrollo:

$$f^A(\vec{r}, \vec{c}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} f^{A(k)}(\vec{c}) \odot (-\nabla)^k n_c(\vec{r}, t) \quad \dots(30)$$

donde $f^{A(k)}$ son tensores de orden k . Las ideas detrás de esta propuesta pueden consultarse en la literatura⁽¹²⁾.

Los tensores $f^{A(k)}$ están sujetos a las restricciones:

$$\int f^{A(k)}(\vec{c}) d\vec{c} = \delta_{k0} \quad \dots(31)$$

Al tomar $\vec{c} = 0$ en la ecuación de Boltzmann(ec.18),

sustituir el desarrollo (30) en (18), eliminar la parcial con respecto a α en la ecuación resultante mediante la ecuación (29) e igualando los coeficientes en $\nabla^k n_\alpha$ se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones para los tensores $f^{A(k)}$:

$$\left(\frac{e_\alpha \cdot \nabla}{\omega_\alpha} - \nabla_{\alpha} + J \right) f^{A(k)} = 0$$

$$\left(\frac{e_\alpha \cdot \nabla}{\omega_\alpha} \cdot \nabla_{\alpha} + J \right) f^{A(k)} = \nabla_{\alpha} f^{A(k-1)} - \sum_{j=A}^k \omega^{(j)} \circ f^{A(k-j)}$$

...(32)

donde $J(f^{A(k)})$ representa la acción del operador de colisiones sobre $f^{A(k)}$.

Si uno integra la ecuación (32) con respecto a α y utiliza la ecuación (31) se obtiene la siguiente relación entre $\omega^{(k)}$ y $f^{A(k)}$:

$$\omega^{(k)} = \int \nabla_{\alpha} f^{A(k-1)} d\alpha$$

...(33)

El problema de resolver la ecuación de Boltzmann es equivalente a resolver el sistema de ecuaciones (32) y generalmente, esto se hace hasta un número finito que usualmente no es mayor a dos. Esto es, se resuelve para $f^{A(0)}$ y $f^{A(1)}$. Dado (33) y como $\omega^{(2)}$ es el tensor de difusión basta resolver para $f^{A(1)}$ para evaluar $D = \omega^{(2)}$.

Pasamos ahora a describir la forma en que se resuelve (32) para $f^{A(1)}$. Para fijar ideas ilustraremos el método para $f^{A(1)}$. Si $\Psi = \{ \Psi_j(\alpha_i) \}$ y $\Xi = \{ \Xi_i(\alpha_i) \}$ ($i=1, \dots, k$) representan dos conjuntos de vectores ambos linealmente independientes y se expresa a $f^{A(1)}$ como combinación lineal de Ξ ; es decir:

$$f^{A(1)} = \sum_{i=1}^k \xi_i \Xi_i(\alpha_i)$$

...(34)

al sustituir en (32) la ecuación (34), se obtiene :

$$\sum_{i=1}^{k_0} \beta_i \left(\frac{e_0 \mathbf{E}}{m \mathbf{A}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \mathcal{J} \right) \Xi_i = \mathcal{Z}_i f^{A(0)} - \omega^{(0)} f^{A(0)} \quad \dots(35)$$

se supone que se ha resuelto para $f^{A(0)}$ y por tanto de (33) se conoce $\omega^{(0)}$. Multiplicando (35) por Ψ_j e integrando sobre \mathcal{Z}_i se obtiene:

$$\sum_{i=1}^{k_0} \beta_i \langle \Psi_j | \mathcal{L}(\Xi_i) \rangle = \langle \Psi_j | b \rangle \quad j = 1, \dots, k_0 \quad \dots(36)$$

donde

$$\mathcal{L}(\Xi_i) = \left(\frac{e_0 \mathbf{E}}{m \mathbf{A}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \mathcal{J} \right) \Xi_i$$

$$b = \mathcal{Z}_i f^{A(0)} - \omega^{(0)} f^{A(0)}$$

$$\langle g | h \rangle = \int g h d\mathcal{Z}$$

Las ecuaciones (38) constituyen un sistema lineal de ecuaciones para los coeficientes β_i supuesto que se conozcan los elementos de matriz $\langle \Psi_j | \mathcal{L}(\Xi_i) \rangle$ y el término constante $\langle \Psi_j | b \rangle$. Es importante proponer conjuntos Ψ y Ξ de tal forma que la evaluación de los elementos de matriz sea lo más sencilla posible, lo cual puede depender de la forma explícita que se tome para el operador de colisiones.

Es importante notar que se han tomado un número finito de elementos (Ψ_i, Ξ_j) no siendo claro el número que se debe considerar. Por esto, lo que se hace es considerar un número finito arbitrario y luego incrementar el número de vectores considerados. Si se observa que los coeficientes de transporte se mantie-

nen sin variación conforme se incrementa el orden de la matriz, se dice entonces que el método es convergente.

La elección de los conjuntos Ψ y Ξ se hace en base a dos criterios: a) Que el cálculo de los elementos de matriz sea lo más sencillo posible. b) Que se tenga un método numérico convergente en el sentido antes especificado. Además es importante ver las propiedades de invariancia de operador de colisiones.

Para finalizar mencionamos algunos de los polinomios que han sido utilizados en la literatura.⁽¹²⁾

$$\text{Tomando } \Xi^{(\vec{v})} = \{ R_{\nu, \lambda}(\alpha |\vec{c}_0) Y_{\lambda}^{\mu}(\vec{c}_0) \} \quad \text{y}$$

$$\Psi^{(\vec{v})} = \left\{ w(\alpha, |\vec{c}_0|) \prod_{\mu} (v_{\mu}) \right\} \quad \text{donde:}$$

$$\vec{v} = (v_1, v_2, v_3)$$

$$w(\alpha, |\vec{c}_0|) = \left(\frac{\alpha^2}{2\pi} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha^2 \vec{c}_0^2\right), \quad \alpha = m/kT_0$$

$$R_{\nu, \lambda}(\alpha |\vec{c}_0|) = N_{\nu, \lambda} (\alpha |\vec{c}_0| / \sqrt{2})^{\lambda} S_{\lambda + \frac{1}{2}}^{(\nu)} \left(\frac{1}{2} \alpha^2 \vec{c}_0^2 \right)$$

$$N_{\nu, \lambda}^2 = 2\pi^{3/2} \left(\Gamma(\nu+1) / \Gamma(\nu+\lambda+3/2) \right)$$

aquí $S_{\lambda + \frac{1}{2}}^{(\nu)}$ son los polinomios de Sonine y Y_{λ}^{μ} los armónicos esféricos. De aquí se pueden obtener una serie de casos particulares:

- $T_b = T_0$ con T_0 la temperatura del gas descrito por una Maxwelliana. Con ésta identificación se obtiene el llamado desarrollo de una temperatura.
- Con $T_b \neq T_0$ se obtiene el desarrollo de dos temperaturas. T_b es aquí un parámetro que se ajusta para mejorar la convergencia del método.

Existe la representación de tres temperaturas con deriva, ésta corresponde a tomar los mismos polinomios anteriores para la función de peso y se toma como

$$w(\alpha, \vec{z}_\alpha) = \left(\frac{\alpha^2}{2\pi} \right)^{3/2} \det(\underline{L}) \exp \left(-\frac{1}{2} \alpha^2 (\underline{L} \cdot (\vec{z}_\alpha - \vec{w}))^2 \right)$$

donde $\underline{L} = \text{diag}(\tau, \tau, \tau)$, $\vec{w} \neq 0$, $\tau_b = \tau_0$ y $\tau \neq \tau_0$.

Las funciones $\prod_{l=1}^{l_{\text{max}}}$ que se toman en este caso son:

$$\prod_{l=1}^{l_{\text{max}}} (\vec{x}) = N_{\nu, \alpha} \left(\frac{\vec{x}}{\sqrt{2}} \right)^{\nu} S_{\lambda + \frac{1}{2}}^{(\nu)} \left(\frac{1}{2} \vec{x}^2 \right) Y_{\mu}^l \left(\frac{\vec{x}}{r} \right)$$

donde $\vec{x} = \underline{L} \cdot (\vec{z}_\alpha - \vec{w})$

Lo anterior debe considerarse como un resumen de una parte de los métodos utilizados en la teoría de enjambres. Se ha querido dar una idea general de los métodos utilizados ya que precisarlos con mayor detalle requeriría aún más espacio de lo que constituye esta tesis. No se han tocado problemas como el régimen no hidrodinámico⁽¹⁵⁾, condiciones de contorno^(39.a), efectos cuánticos⁽³⁹⁾, obtención de secciones eficaces utilizando los resultados experimentales⁽³⁹⁾, etc.

Trabajos como los de Kumar et al⁽¹²⁾ y Kumar^(31.b) dan un panorama general aunque incompleto de las técnicas utilizadas en esta rama de la física.

CAPITULO II

En éste capítulo estudiaremos el método de Chapman-Enskog para la mezcla binaria. Hemos tomado la presentación dada por Chapman y Cowling en la cual no aparece en forma explícita el parámetro de Knudsen un tratamiento para la mezcla que introduce explícitamente dicho parámetro ha sido considerado en la literatura⁽⁴⁰⁾.

Consideramos de una manera breve el método así como la solución a orden cero y primer orden, con objeto de dar mayor claridad cuando se considera la solución a segundo orden, que es el principal objetivo de éste capítulo.

Un primer resultado es el hecho de que es una condición necesaria para que el método sea consistente matemáticamente que la divergencia de la velocidad de masa sea independiente de la posición cuando la densidad total es constante. Resultado que es muy importante cuando se estudia los fenómenos de difusión en enjambres de electrones en el régimen de Burnett.

Posteriormente mostramos que la contribución a segundo orden del tensor de esfuerzos puede expresarse en términos de la solución a primer orden.

Finalmente nos restringimos a estudiar los fenómenos de difusión (temperatura y presión constantes), obteniendo la ecuación de evolución de la densidad de partículas cargadas en el régimen de Navier-Stokes y Burnett.

Las ecuaciones de interés para la mezcla binaria son las siguientes (ver ecuación 1):

$$\mathcal{Q}^A(f^A) + J_A(f^A f^A) + J_{A0}(f^A f^0) = 0$$

$$\mathcal{Q}^0(f^0) + J_0(f^0 f^0) + J_{0A}(f^0 f^A) = 0$$

... (37)

Para resolver este conjunto de ecuaciones, Chapman y Cowling⁽⁴¹⁾ propusieron un desarrollo para las funciones de distribución, los términos de arrastre y los términos de colisiones en la siguiente forma:

$$f^i = \sum_{n=0}^{\infty} f^{i(n)} \quad i = A, 0$$

$$\mathcal{Q}^i(f^i) = \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{Q}^{i(n)} \quad i = A, 0$$

$$J_{ij}(f^i f^j) = \sum_{n=0}^{\infty} J_{ij}^{(n)} \quad i = A, 0 \quad j = A, 0$$

... (38)

donde:

$$J_{ij}^{(n)} = \sum_{s=0}^n J_{ij}(f^{i(s)} f^{j(n-s)})$$

y $\mathcal{Q}^{i(n)}$ es un operador por lo pronto no especificado que se supone depende de $f^{i(n)}$ a $f^{i(n-1)}$ solamente y para $n = 0$ se toma $\mathcal{Q}^{i(0)} = 0$. Lo anterior es válido cuando el campo magnético \vec{H} es nulo, restricción que se tomará en lo sucesivo.

Substituyendo el desarrollo propuesto las ecuaciones (37) se pueden reescribir como:

$$\sum_{n=0}^{\infty} (\mathcal{Q}^{A(n)} + J_A^{(n)} + J_{A0}^{(n)}) = 0$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} (\mathcal{Q}^{0(n)} + J_0^{(n)} + J_{0A}^{(n)}) = 0$$

... (39)

Los distintos órdenes en el método de Chapman-Enskog se obtienen al pedir que a todo orden se satisfaga:

$$\mathcal{L}^{A(n)} + \mathcal{J}_A^{(n)} + \mathcal{J}_{AB}^{(n)} = 0$$

$$\mathcal{L}^{B(n)} + \mathcal{J}_B^{(n)} + \mathcal{J}_{BA}^{(n)} = 0$$

... (40)

Si se conoce la solución a orden $n-1$ entonces las ecuaciones (40) son ecuaciones del tipo de Fredholm para $\phi^{A(n)}$ y $\phi^{B(n)}$ ($f^{i(n)} = f^{i(n)} \phi^{i(n)}$). Una discusión análoga a la del capítulo anterior puede hacerse en éste punto; Para que exista solución a éstas ecuaciones se deben cumplir ciertas ecuaciones de compatibilidad que deben satisfacer los operadores $\mathcal{L}^{i(n)}$ (42):

$$\int \mathcal{L}^{i(n)} d\vec{z} = 0 \quad \forall n$$

$$\sum_{i=A}^B \int \mathcal{L}^{i(n)} u_i \vec{c}_i d\vec{c}_i = 0 \quad \forall n$$

$$\sum_{i=A}^B \int \mathcal{L}^{i(n)} \frac{1}{2} u_i \vec{c}_i^2 d\vec{c}_i = 0 \quad \forall n$$

... (41)

Una vez dados los operadores \mathcal{L}^i , los cuales deben satisfacer (41), la solución general para $\phi^{A(n)}$ y $\phi^{B(n)}$ es una solución particular de la ecuación no homogénea más la solución general de la homogénea. La unicidad de la solución a todo orden se obtiene cuando se piden las restricciones:

$$n_i = \int f^i d\vec{c}_i = \int f^{i(n)} d\vec{c}_i \quad i=A,B$$

$$\sum_{i=A}^B \int f^i u_i \vec{c}_i d\vec{c}_i = \sum_{i=A}^B \int f^{i(n)} u_i \vec{c}_i d\vec{c}_i$$

$$\sum f^{(n)} d\vec{c}_i = 0 \quad \forall n \geq 1$$

$$\sum_{i=1}^0 \int f^{(n)} m_i \vec{c}_i d\vec{c}_i = 0 \quad \forall n \geq 1$$

$$\sum_{i=1}^0 \int f^{(n)} \left(\frac{1}{2} m_i c_i^2 \right) d\vec{c}_i = 0 \quad \forall n \geq 1$$

...(42)

esto es $f^{(1)}$ y $f^{(0)}$ corresponden a las Maxwellianas locales.

Pasamos a ver la manera en que Chapman y Cowling han definido los operadores $\mathcal{D}^{(n)}$, tomando,

$$\mathcal{D}^{(n)} = \frac{\partial}{\partial t} f^{(n)} + \dots + \frac{\partial}{\partial t} f^{(n-1)} + \vec{c}_i \cdot \nabla_{\vec{r}} f^{(n-1)} \quad i=1,2$$

...(43)

la forma explícita de $\mathcal{D}^{(n)}$ queda especificada si se definen los operadores $\frac{\partial \vec{c}_i}{\partial t}$. En lugar de especificar la acción de éstos nuevos operadores sobre las funciones de distribución, definen la acción de éstos sobre las cantidades n_i, n_0, \vec{c}_0 y T de la manera siguiente⁽⁴³⁾

$$\frac{D n_i}{D t} = \frac{\partial n_i}{\partial t} + \vec{c}_0 \cdot \nabla n_i = - n_i \nabla \cdot \vec{c}_0 \quad i=1,2$$

$$\frac{\partial r n_i}{\partial t} = - \nabla \cdot (n_i \langle \vec{c}_i^2 \rangle^{(n)}) \quad r=1$$

$$e \frac{D \vec{c}_0}{D t} = e \left(\frac{\partial \vec{c}_0}{\partial t} + (\vec{c}_0 \cdot \nabla) \vec{c}_0 \right) = e_1 \vec{c}_1 + e_2 \vec{c}_2 - \nabla P$$

$$e \frac{\partial r \vec{c}_0}{\partial t} = - \nabla \cdot P^{(n)} \quad r=1$$

$$\frac{3}{2} n k \frac{D_0 T}{D t} = \frac{3}{2} n k \left[\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{c} \cdot \nabla T \right] = -p \nabla \cdot \vec{c}$$

$$\frac{3}{2} n k \frac{\partial \langle \vec{c} \cdot \vec{c} \rangle}{\partial t} = \frac{3}{2} k T \nabla \cdot \left(\sum_{i=1}^g n_i \langle \vec{c}_i \rangle^{(m)} \right) + \sum_{i=1}^g \rho_i \langle \vec{c}_i \rangle^{(m)} \\ - \nabla \cdot \vec{q}^{(m)} - \rho \vec{c}^{(m)} : \nabla \vec{c}$$

... (44)

donde:

$$\langle h(\vec{c}_i) \rangle^{(m)} = \frac{1}{n_i} \int h(\vec{c}_i) f^{(m)} d\vec{c}_i$$

$$\rho^{(m)} = \sum_{i=1}^g \int \rho_i \vec{c}_i \vec{c}_i f^{(m)} d\vec{c}_i$$

$$\vec{q}^{(m)} = \sum_{i=1}^g \int E_i \vec{c}_i f^{(m)} d\vec{c}_i$$

De acuerdo con Chapman y Cowling la acción de éstos operadores sobre cualquier función que dependa de n_a , n_b , \vec{c} y T puede ser conocida suponiendo que los operadores $\frac{\partial}{\partial t}$ satisfacen las reglas usuales del cálculo y tomando en cuenta las ecuaciones (44).

Antes de pasar a describir las soluciones a los distintos órdenes conviene evaluar la cantidad $\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \frac{\partial n_a}{\partial t})$ con objeto de mostrar que puede uno tener problemas al evaluar dichas cantidades. Para evaluar esta cantidad su pondremos que $\frac{\partial}{\partial t}$ satisface las reglas del cálculo diferencial y además que es posible intercambiar el orden de derivación, es decir, $\frac{\partial}{\partial t} \nabla = \nabla \frac{\partial}{\partial t}$ [7].

De la primera pareja de las ecuaciones (44) se obtiene:

$$\frac{D_0}{Dt} n = -n \nabla \cdot \vec{c} \quad \dots (45)$$

Por lo que:

$$\frac{D_0}{Dt} \left(\frac{n_A}{n} \right) = \frac{1}{n^2} \left(n \frac{D_0 n_A}{Dt} - n_A \frac{D_0 n}{Dt} \right) = 0$$

Concluyendose por tanto que:

$$\frac{D_0}{Dt} (\nabla \left(\frac{n_A}{n} \right)) = \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} + \vec{c}_0 \cdot \nabla \right) \nabla \left(\frac{n_A}{n} \right) = -\nabla \vec{c}_0 \cdot \nabla \left(\frac{n_A}{n} \right) \quad \dots (46)$$

El resultado dado por la ecuación (46) es un resultado general.

Supongamos ahora que n es constante y evaluemos nuevamente esta cantidad:

$$\begin{aligned} \frac{D_0}{Dt} (\nabla (n_A/n)) &= \frac{\partial c_i}{\partial t} \left(\frac{1}{n} \nabla n_A \right) + \frac{1}{n} (\vec{c}_0 \cdot \nabla) \nabla n_A \\ &= -\frac{\nabla n_A}{n^2} \frac{\partial c_i n}{\partial t} + \frac{1}{n} \frac{\partial c_i}{\partial t} \nabla n_A + \frac{1}{n} \vec{c}_0 \cdot \nabla (\nabla n_A) \\ &= -\frac{\nabla n_A}{n^2} (-n \nabla \cdot \vec{c}_0) + \frac{1}{n} \nabla \left(\frac{\partial c_i n_A}{\partial t} \right) + \frac{1}{n} \vec{c}_0 \cdot \nabla (\nabla n_A) \\ &= \frac{\nabla n_A}{n} \nabla \cdot \vec{c}_0 + \frac{1}{n} \nabla \left(\frac{\partial c_i n_A}{\partial t} \right) + \frac{1}{n} [\nabla (\vec{c}_0 \cdot \nabla n_A) - \nabla \vec{c}_0 \cdot \nabla n_A] \\ &= \frac{\nabla n_A}{n} \nabla \cdot \vec{c}_0 + \frac{1}{n} \nabla \left(\frac{D_0 n_A}{Dt} \right) - \frac{1}{n} \nabla \vec{c}_0 \cdot \nabla n_A \\ &= \frac{\nabla n_A}{n} \nabla \cdot \vec{c}_0 + \frac{1}{n} \nabla (-n_A \nabla \cdot \vec{c}_0) - \frac{1}{n} \nabla \vec{c}_0 \cdot \nabla n_A \\ &= -\frac{n_A}{n} \nabla (\nabla \cdot \vec{c}_0) - \frac{1}{n} \nabla \vec{c}_0 \cdot \nabla n_A \end{aligned} \quad \dots (47)$$

Que no está de acuerdo con (46). De hecho si el mé todo es matemáticamente consistente se debe de tener que $\nabla (\nabla \cdot \vec{c}_0) = 0$ si n es constante. Esto puede tomarse como un argumento para negar el hecho de que sea posible

intercambiar el orden de las derivadas. Sin embargo aceptando esto se tiene entonces que no es posible evaluar la cantidad $\frac{\partial}{\partial t} (\nabla(\rho/\eta))$, y como es necesario evaluarla cuando se utiliza el método a segundo orden, - resultaría entonces que el método es incompleto.

Nosotros supondremos que el método es completo, al menos en cuanto a la evaluación de $\frac{\partial}{\partial t} (\nabla(\rho/\eta))$, y por tanto la condición $\nabla(\nabla \cdot \vec{C}) = 0$ para $\eta = \text{cte}$. la tomaremos como válida ya que es necesaria para que el método sea consistente matemáticamente. Hasta el momento no sabemos si dicha condición es físicamente aceptable, esto será analizado posteriormente.

Es importante notar que el problema mencionado anteriormente es resultado de la forma en que Chapman y Cowling han definido los operadores $\frac{\partial}{\partial t}$ y de las propiedades que se supone éstos satisfacen. También cabe aclarar que la forma en que proceden aunque sistemática no es rigurosa, por lo que no es del todo claro el significado de dichos operadores. Como hemos mencionado Grad⁽⁹⁾ ha discutido el método con detalle y ha señalado algunos problemas de éste, nosotros hemos señalado un problema adicional del método.

El punto crucial es si la condición $\nabla(\nabla \cdot \vec{C}) = 0$ para η constante es una condición físicamente aceptable, ya que en caso de no ser así el método sería inconsistente matemáticamente. Notamos que la condición $\nabla(\nabla \cdot \vec{C}) = 0$ debe sostenerse cuando la densidad total

es constante y no esta restringida al caso de enjambres, por lo que aún cuando en este último caso la condición sea físicamente aceptable no es posible concluir que la condición sea adecuada en todo caso.

Para enjambres dicha condición conduce al hecho de que, en el régimen de Burnett, existen términos lineales (en ∇n_A y \vec{E}) proporcionales a $\nabla \cdot \vec{C}_0$ y que (despreciando términos no lineales) no aparecen derivadas de tercer orden en la densidad de partículas cargadas.

Consideremos ahora las ecuaciones a que conduce el método, de una manera breve, a orden cero y a orden uno. Para $n=0$ se obtiene:

$$J_{AA}(f^{A(0)} f_{,i}^{A(0)}) + J_{AB}(f^{A(0)} f^{B(0)}) = 0$$

$$J_{BB}(f^{B(0)} f_{,i}^{B(0)}) + J_{BA}(f^{B(0)} f^{A(0)}) = 0$$

...(48)

La solución general a éstas ecuaciones es de la forma:

$$f^{A(0)} = n_A \left(\frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_A}{2kT} \vec{C}_A^2\right)$$

$$f^{B(0)} = n_B \left(\frac{m_B}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_B}{2kT} \vec{C}_B^2\right)$$

...(49)

Al tomar en cuenta las ecuaciones (42) resulta que T es la temperatura, n_A y n_B las densidades de la

especie A y B respectivamente. Las ecuaciones (49) constituyen la solución a orden cero de la ecuación de Boltzmann para la mezcla binaria.

Para considerar el método a orden 1 conviene introducir las funciones $\phi^{(1)}$ $i = A, B$, definidas por las relaciones $f^{(1)} = f^{(0)} \phi^{(1)}$ $i = A, B$. Las ecuaciones a éste orden son:

$$\mathcal{L}^A \phi^{(1)} = -n_A^2 I_A(\phi^{(1)}) - n_A n_B I_{AB}(\phi^{(1)} + \phi^{(1)B})$$

$$\mathcal{L}^B \phi^{(1)} = -n_B^2 I_B(\phi^{(1)}) - n_A n_B I_{BA}(\phi^{(1)} + \phi^{(1)A})$$

... (50)

donde:

$$n_A^2 I_A(\phi^{(1)}) = \int f^{(0)A} f^{(0)A} (\phi^{(1)A}(\vec{c}_1) + \phi^{(1)A}(\vec{c}_2) - \phi^{(1)A}(\vec{c}_1') - \phi^{(1)A}(\vec{c}_2')) \\ \times g \sigma_{AA} d\Omega d\vec{c}_0$$

$$\mathcal{L}^{i(1)} = f^{(0)i} \left[(\vec{c}_i^2 - s_i^2) \vec{c}_i \cdot \nabla \ln T + \frac{n_i}{n_A} \vec{c}_i \cdot \vec{c}_2 + 2 \vec{c}_i \cdot \vec{c}_2' : \nabla \vec{c}_0 \right] \quad i = A, B$$

$$n_A n_B I_{AB}(\phi^{(1)} + \phi^{(1)B}) = \int f^{(0)A} f^{(0)B} (\phi^{(1)A}(\vec{c}_1) + \phi^{(1)B}(\vec{c}_2) - \phi^{(1)A}(\vec{c}_1') - \phi^{(1)B}(\vec{c}_2')) \\ \times g \sigma_{AB} d\Omega d\vec{c}_0$$

$$\mathcal{L}^A = -\mathcal{L}^B = \mathcal{L}_{12} = \nabla \left(\frac{n_A}{n} \right) + \frac{n_A n_B}{n^2} (\omega_A - \omega_B) \nabla \ln p - \frac{c_A c_B}{p c} (\vec{F}_A - \vec{F}_B)$$

$$\vec{c}_i = \left(\frac{m_i}{2kT} \right)^{1/2} \vec{c}_i' \quad i = A, B$$

No es inmediato obtener estas ecuaciones pero son muy conocidas en la literatura⁽⁴⁴⁾ por lo que no consideramos conveniente derivarlas. Las cantidades I_A e I_{AB}

tienen una definición análoga⁽⁴⁵⁾.

Dado que las cantidades $\nabla \ln T$, \vec{D}_i y $\nabla \vec{c}$ aparecen en forma lineal en el lado izquierdo de (50) se debe tener que⁽⁴⁶⁾:

$$\phi^{(1)} = -\vec{A}_1 \cdot \nabla \ln T - \vec{D}_1 \cdot \vec{D}_i - 2 \underline{B}_1 : \nabla \vec{c}$$

$$\phi^{(2)} = -\vec{A}_2 \cdot \nabla \ln T - \vec{D}_2 \cdot \vec{D}_i - 2 \underline{B}_2 : \nabla \vec{c}$$

...(51)

Si uno substituye (51) en (50) y se igualan por separado las partes proporcionales a $\nabla \ln T$, \vec{D}_i y $\nabla \vec{c}$ se obtienen las ecuaciones que deben satisfacer \vec{A}_i , \underline{B}_i y \vec{D}_i :

$$f^{(1)} \cdot (\vec{c}_1^2 - 5/2) \vec{c}_1 = n_1^2 I_1(\vec{A}_1) + n_1 n_0 I_{10}(\vec{A}_1 + \vec{A}_2)$$

$$f^{(2)} \cdot (\vec{c}_2^2 - 5/2) \vec{c}_2 = n_2^2 I_1(\vec{A}_2) + n_2 n_0 I_{10}(\vec{A}_1 + \vec{A}_2)$$

$$\frac{n_1}{n_0} f^{(1)} \vec{c}_1 = n_1^2 I_0(\vec{D}_1) + n_1 n_0 I_{00}(\vec{D}_1 + \vec{D}_2)$$

$$- \frac{n_2}{n_0} f^{(2)} \vec{c}_2 = n_2^2 I_0(\vec{D}_2) + n_2 n_0 I_{00}(\vec{D}_1 + \vec{D}_2)$$

$$f^{(1)} \vec{c}_1 \vec{c}_1^* = n_1^2 I_2(\underline{B}_1) + n_1 n_0 I_{20}(\underline{B}_1 + \underline{B}_2)$$

$$f^{(2)} \vec{c}_2 \vec{c}_2^* = n_2^2 I_2(\underline{B}_2) + n_2 n_0 I_{20}(\underline{B}_1 + \underline{B}_2)$$

...(52)

Las ecuaciones (52) son las que hay que resolver para obtener la solución a primer orden, ya una vez conocidas \vec{A}_i , \vec{D}_i y \underline{B}_i se conoce $\phi^{(1)}$ (ver ec. 51) y por tanto $f^{(1)}$. La solución a (52) se lleva a cabo pro-

poniendo un desarrollo en serie de polinomios de Sonine para las incógnitas. Esto da origen a sistemas de ecuaciones algebraicas lineales que se resuelven iterativamente teniendo soluciones a orden cero, orden uno, etc. Para evitar confusiones nos referimos a éstas soluciones como solución a orden 1 en el método de Enskog (y no de Chapman-Enskog) etc. No nos detendremos a estudiar los distintos órdenes ya que esto se ha hecho exhaustivamente⁽⁴³⁾.

Si uno considera la función de distribución $f^2 = f^{(0)} + f^{(1)}$ y substituye en las ecuaciones de conservación (7) a (9) ($\bar{\alpha} = 0$); se obtienen las ecuaciones de Navier-Stokes y los coeficientes de transporte se pueden calcular en principio (a distintos órdenes en el método de Enskog) - en términos del potencial de interacción.

Pasamos a considerar las ecuaciones a segundo orden. La expresión para $D^{A(2)}$ en términos de las velocidades moleculares (ver. ec. 43) es:

$$D^{A(2)} = \frac{\partial_1 f^{A(0)}}{\partial t} + \frac{\partial_2 f^{A(1)}}{\partial t} + (\bar{c}_1 \cdot \nabla_1 + \frac{e_1}{m_1} \bar{E} \cdot \nabla_2) f^{A(1)}$$

O bien si se expresa en términos de la velocidad peculiar toma la forma:

$$D^{A(2)} = \frac{\partial_1 f^{A(0)}}{\partial t} + \frac{D_1 f^{A(1)}}{Dt} + (\bar{c}_1 - \frac{D_1 \bar{c}_1}{Dt}) \cdot \nabla_1 f^{A(1)} + \bar{c}_1 \cdot \nabla_1 f^{A(1)} - \nabla_1 f^{A(1)} \bar{c}_1 : \nabla \bar{c}_1$$

...(53)

Para la obtención de (53) se han utilizado las relaciones:

$$\frac{\partial f^{A(1)}}{\partial t}(\underline{a}, \underline{r}, t) = \frac{\partial_0 f^{A(1)}}{\partial t}(\underline{a}, \underline{r}, t) - \frac{\partial \underline{c}}{\partial t} \cdot \nabla_{\underline{a}} f^{A(1)}(\underline{a}, \underline{r}, t)$$

$$\nabla_{\underline{r}} f^{A(1)}(\underline{a}, \underline{r}, t) = \nabla_0 f^{A(1)}(\underline{a}, \underline{r}, t) - \nabla \underline{c}_0 \cdot \nabla_{\underline{a}} f^{A(1)}(\underline{a}, \underline{r}, t)$$

... (54)

Para $\mathcal{Q}^{B(2)}$ se tiene una expresión análoga a la ecuación (53).

Tomando en cuenta la forma de los operadores de colisión a segundo orden (ecuación siguiente a (38)) se tiene que las ecuaciones (40) se pueden reescribir como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{A(1)}}{\partial t} + \frac{D_0 f^{A(1)}}{Dt} + (\underline{F}_A - \frac{D_0 \underline{c}}{Dt}) \cdot \nabla_{\underline{a}} f^{A(1)} + \underline{c}_A \cdot \nabla_{\underline{r}} f^{A(1)} - \nabla_{\underline{a}} f^{A(1)} \cdot \underline{c}_A &= \nu_r \underline{c}_A \\ + J_A(f^{A(1)} f^{A(1)}) + J_{AB}(f^{A(1)} f^{B(1)}) &= -n_A^2 I_A(\phi^{A(2)}) - n_A n_B I_{AB}(\phi^{A(2)} + \phi^{B(2)}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{B(1)}}{\partial t} + \frac{D_0 f^{B(1)}}{Dt} + (\underline{F}_B - \frac{D_0 \underline{c}}{Dt}) \cdot \nabla_{\underline{a}} f^{B(1)} + \underline{c}_B \cdot \nabla_{\underline{r}} f^{B(1)} - \nabla_{\underline{a}} f^{B(1)} \cdot \underline{c}_B &= \nu_r \underline{c}_B \\ + J_B(f^{B(1)} f^{B(1)}) + J_{BA}(f^{B(1)} f^{A(1)}) &= -n_B^2 I_B(\phi^{B(2)}) - n_A n_B I_{BA}(\phi^{A(2)} + \phi^{B(2)}) \end{aligned}$$

... (55)

Conociendo la solución a primer orden $f^{A(1)}$ y $f^{B(1)}$ estas ecuaciones nos permiten determinar $\phi^{A(2)}$ y $\phi^{B(2)}$. Sin embargo resolverlas es un problema difícil y por otro lado no es necesario para obtener información importante como veremos a continuación.

Veamos la contribución a segundo orden para el tensor de esfuerzos $\mathbb{P}^{(2)}$ (ver abajo de ec. 44):

$$\begin{aligned} \mathbb{P}^{(2)} &= m_A \int f^{A(2)} \underline{c}_A \underline{c}_A d\underline{a} + m_B \int f^{B(2)} \underline{c}_B \underline{c}_B d\underline{a} \\ &= m_A \int f^{A(1)} \phi^{A(2)} \underline{c}_A \underline{c}_A d\underline{a} + m_B \int f^{B(1)} \phi^{B(2)} \underline{c}_B \underline{c}_B d\underline{a} \end{aligned}$$

$$= \mu_A \int f^{A(1)} \phi^{A(2)} \left[\vec{c}_1 \vec{c}_1 + \frac{1}{2} c_1^2 \mathbb{1} \right] d\vec{c}_1 + \mu_B \int f^{B(1)} \phi^{B(2)} \left[\vec{c}_0 \vec{c}_0 + \frac{1}{2} c_0^2 \mathbb{1} \right] d\vec{c}_0$$

$$= \mu_A \int f^{A(1)} \phi^{A(2)} \vec{c}_1 \vec{c}_1 d\vec{c}_1 + \mu_B \int f^{B(1)} \phi^{B(2)} \vec{c}_0 \vec{c}_0 d\vec{c}_0$$

O en términos de las variables \vec{c}_A y \vec{c}_B (abajo de ec. 50):

$$P^{(2)} = 2kT \left\{ \int f^{A(1)} \phi^{A(2)} \vec{c}_A \vec{c}_A d\vec{c}_A + \int f^{B(1)} \phi^{B(2)} \vec{c}_B \vec{c}_B d\vec{c}_B \right\} \quad \dots(56)$$

Utilizando la tercera pareja de ecuaciones 52 en 56:

$$P^{(2)} = 2kT \left[\int \phi^{A(2)} \left\{ n_A^2 I_A(B_1) + n_A n_B I_{AB}(B_1 + B_2) \right\} d\vec{c}_A \right. \\ \left. + \int \phi^{B(2)} \left\{ n_B^2 I_B(B_1) + n_A n_B I_{AB}(B_1 + B_2) \right\} d\vec{c}_B \right] \\ = 2kT \left\{ n_A^2 [B_1, \phi^{A(2)}]_A + n_A n_B [B_1 + B_2, \phi^{A(2)} + \phi^{B(2)}]_{AB} \right. \\ \left. + n_B^2 [B_1, \phi^{B(2)}]_B \right\} \quad \dots(57)$$

Los paréntesis $[,]$ están definidos⁽¹⁾ por:

$$[F_1, G_1]_A = \int G_1 I_A(F_1) d\vec{c}_1$$

$$[F_2, G_2]_B = \int G_2 I_B(F_2) d\vec{c}_2$$

$$[F_1 + F_2, G_1 + G_2]_{AB} = \int F_1 I_{AB}(G_1 + G_2) d\vec{c}_1 + \int F_2 I_{AB}(G_1 + G_2) d\vec{c}_2$$

y satisfacen las relaciones⁽¹⁾:

$$[F_1, G_1]_A = [G_1, F_1]_A$$

$$[F_2, G_2]_B = [G_2, F_2]_B$$

$$[\vec{F}_1 + \vec{F}_2, \vec{G}_1 + \vec{G}_2]_{A_0} = [\vec{G}_1 + \vec{G}_2, \vec{F}_1 + \vec{F}_2]$$

Utilizando lo anterior en la ec. (57) se obtiene que:

$$\begin{aligned} P^{(2)} &= 2kT \left\{ n_A^2 [\phi^{A(1)}, \beta]_{A_0} + n_A n_0 [\beta_1 + \beta_2, \phi^{A(1)} + \phi^{0(2)}]_{A_0} \right. \\ &\quad \left. + n_0^2 [\phi^{0(2)}, \beta_2]_{0_0} \right\} \\ &= 2kT \left\{ n_A^2 \int \beta_1 I_A(\phi^{A(1)}) d\vec{c}_1 + n_A n_0 \int \beta_1 I_{A0}(\phi^{A(1)} + \phi^{0(2)}) d\vec{c}_1 \right. \\ &\quad \left. + n_A n_0 \int \beta_2 I_{0A}(\phi^{A(1)} + \phi^{0(2)}) d\vec{c}_0 + n_0^2 \int \beta_2 I_0(\phi^{0(2)}) d\vec{c}_0 \right\} \\ &\dots(58) \end{aligned}$$

Si uno multiplica la primera de las ecuaciones 55 por β_1 e integra sobre \vec{c}_1 y analogamente la segunda de las ecuaciones 55 por β_2 e integra sobre \vec{c}_0 se tiene el negativo de la cantidad que aparece entre paréntesis en el lado derecho de la ecuación 58, esto es:

$$\begin{aligned} \frac{P^{(2)}}{2kT} &= - \left\{ \int \beta_1 \left\{ \frac{\partial_1 f^{A(1)}}{\partial t} + \frac{D_0 f^{A(1)}}{Dt} + (\vec{F}_1 - \frac{D_0 \vec{c}_1}{Dt}) \cdot \nabla_{\vec{c}_1} f^{A(1)} + \vec{c}_1 \cdot \nabla_{\vec{c}_1} f^{A(1)} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \nabla_{\vec{c}_1}^{A(1)} \vec{c}_1 : \nabla_{\vec{c}_1} \vec{c}_1 + J_A(f^{A(1)} f^{0(1)}) + J_{A0}(f^{A(1)} f^{0(1)}) \right\} d\vec{c}_1 \right. \\ &\quad \left. + \int \beta_2 \left\{ \frac{\partial_0 f^{0(2)}}{\partial t} + \frac{D_0 f^{0(2)}}{Dt} + (\vec{F}_0 - \frac{D_0 \vec{c}_0}{Dt}) \cdot \nabla_{\vec{c}_0} f^{0(2)} + \vec{c}_0 \cdot \nabla_{\vec{c}_0} f^{0(2)} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \nabla_{\vec{c}_0}^{0(2)} \vec{c}_0 : \nabla_{\vec{c}_0} \vec{c}_0 + J_0(f^{0(1)} f^{0(1)}) + J_{0A}(f^{0(1)} f^{A(1)}) \right\} d\vec{c}_0 \right. \\ &\quad \left. \dots(59) \right. \end{aligned}$$

La ecuación (59) muestra que la contribución a segundo orden para el tensor de presión está expresada en términos de la solución a orden cero y orden uno.

Pasamos ahora a considerar la velocidad de difusión:

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{v} \rangle^{(2)} - \langle \vec{v}_0 \rangle^{(2)} &= \frac{1}{n_0} \int f^{(2)} \vec{v} d\vec{c} - \frac{1}{n_0} \int f^{(2)} \vec{v}_0 d\vec{c}_0 \\
 &= \frac{1}{n_0} \int f^{(2)} \phi^{(1)} \vec{v} d\vec{c} - \frac{1}{n_0} \int f^{(2)} \phi^{(2)} \vec{v}_0 d\vec{c}_0 \\
 &= \frac{1}{n_0} \int \frac{n_0}{n} (I_1(\vec{v}_1) n_1^2 + n_1 n_0 I_{11}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2)) \phi^{(1)} d\vec{c} \\
 &+ \frac{1}{n_0} \int \frac{n_0}{n} (I_0(\vec{v}_2) n_0^2 + n_0 n_0 I_{00}(\vec{v}_2 + \vec{v}_1)) \phi^{(2)} d\vec{c} \\
 &= \frac{n_1^2}{n} [\vec{v}_1, \phi^{(1)}] + \frac{n_1 n_0}{n} [\vec{v}_1 + \vec{v}_2, \phi^{(1)} + \phi^{(2)}] \\
 &+ \frac{n_0^2}{n} [\vec{v}_2, \phi^{(2)}]
 \end{aligned}$$

En la primera igualdad se ha utilizado la definición de las funciones ϕ^i , la segunda se ha establecido a partir de la segunda pareja de las ecuaciones 52 y finalmente se ha utilizado la definición de los paréntesis $[,]$. Tomando en cuenta las propiedades de simetría de éstos se tiene:

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{v} \rangle^{(2)} - \langle \vec{v}_0 \rangle^{(2)} &= \frac{n_1^2}{n} \int \vec{v}_1 I_1(\phi^{(1)}) d\vec{c}_0 + \frac{n_1 n_0}{n} \int \vec{v}_1 I_{11}(\phi^{(1)} + \phi^{(2)}) d\vec{c}_0 \\
 &+ \frac{n_0 n_0}{n} \int \vec{v}_2 I_{00}(\phi^{(2)} + \phi^{(1)}) d\vec{c}_0 + \frac{n_0^2}{n} \int \vec{v}_2 I_0(\phi^{(2)}) d\vec{c}_0
 \end{aligned}$$

... (60)

Multiplicando la primera de las ecuaciones 55 por \vec{v}_1/n e integrando sobre \vec{c}_1 y la segunda de las ecuaciones

por \bar{D}_e/n e integrando sobre \bar{c}_e se concluye:

$$\begin{aligned} \langle \bar{c}_e \rangle^{(1)} - \langle \bar{c}_e \rangle^{(2)} = & -\frac{1}{n} \left\{ \int d\bar{c}_e \bar{D}_e \left[\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \frac{D_e f^{(1)}}{D\bar{c}_e} + (\bar{F}_e - \frac{D_e \bar{c}_e}{D\bar{c}_e}) \cdot \nabla_{\bar{c}_e} f^{(1)} \right. \right. \\ & + \bar{c}_e \cdot \nabla_r f^{(1)} - \nabla_{\bar{c}_e} f^{(1)} \bar{c}_e : \nabla_r \bar{c}_e + J_{11}(f^{(1)} f^{(1)}) + J_{21}(f^{(1)} f^{(1)}) \\ & + \int d\bar{c}_e \bar{D}_e \left[\frac{\partial f^{(2)}}{\partial t} + \frac{D_e f^{(2)}}{D\bar{c}_e} + (\bar{F}_e - \frac{D_e \bar{c}_e}{D\bar{c}_e}) \cdot \nabla_{\bar{c}_e} f^{(2)} \right. \\ & \left. \left. + \bar{c}_e \cdot \nabla_r f^{(2)} - \nabla_{\bar{c}_e} f^{(2)} \bar{c}_e : \nabla_r \bar{c}_e + J_{12}(f^{(1)} f^{(2)}) + J_{22}(f^{(2)} f^{(2)}) \right] \right\} \\ & \dots (61) \end{aligned}$$

Nuevamente la contribución a segundo orden está expresada en términos de la función de distribución a primer orden. Este resultado fue obtenido por Chapman y Cowling⁽¹⁸⁾.

Para el flujo de calor uno puede seguir un procedimiento análogo pudiéndose demostrar que:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{q}}{kT} = & \frac{5}{2} (n_1 \langle \bar{c}_1 \rangle^{(2)} + n_2 \langle \bar{c}_2 \rangle^{(2)}) \\ & + \int d\bar{c}_e \bar{A}_1 T^A + \int d\bar{c}_e \bar{A}_2 T^B \\ & \dots (62) \end{aligned}$$

donde:

$$\begin{aligned} T^i = & \frac{\partial_i f^{(1)}}{\partial t} + \frac{D_e f^{(1)}}{D\bar{c}_e} + (\bar{F}_e - \frac{D_e \bar{c}_e}{D\bar{c}_e}) \cdot \nabla_{\bar{c}_e} f^{(1)} + \bar{c}_e \cdot \nabla_r f^{(1)} \\ & - \nabla_{\bar{c}_e} f^{(1)} \bar{c}_e : \nabla_r \bar{c}_e + J_{1i}(f^{(1)} f^{(1)}) + J_{2i}(f^{(1)} f^{(1)}) \\ & i, j = 1, 2 \\ & \dots (63) \end{aligned}$$

En términos de las cantidades T^i las ecuaciones 59

y 61 se pueden reescribir como:

$$\frac{P^{(2)}}{2kT} = - \sum_{i=1}^n \left\{ \int \delta_i \pi^i d\vec{r}_i \right\} \quad \dots(64)$$

$$\langle \vec{r}_i \rangle^{(n)} - \langle \vec{r}_i \rangle^{(2)} = - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left\{ \int \delta_i \pi^i d\vec{r}_i \right\} \quad \dots(65)$$

Veremos a continuación que los resultados parciales que se han obtenido pueden ser de utilidad y para ésto nos restringimos a estudiar los fenómenos de difusión. Hirschfelder et al⁽⁴⁹⁾ han mostrado que, cuando la temperatura y la presión de la mezcla son constantes, es posible obtener la ecuación de difusión utilizando la solución a primer orden en el método de Chapman-Enskog cuando no existen fuerzas externas. Por tanto cuando nos referimos a fenómenos de difusión pensaremos en que la temperatura y la presión son constantes. Es conveniente notar que las medidas realizadas en enjambres son realizadas (en muchos casos) a temperatura y presión constantes por lo que la restricción mencionada no es demasiado restrictiva si uno está interesado en el estudio de enjambres.⁽⁵⁰⁾

Primeramente derivamos una ecuación general a partir de las leyes de conservación cuando la temperatura y la presión son constantes. Bajo las condiciones mencionadas se sigue que la densidad total de la mezcla (η) es constante. Las ecuaciones de conservación para cada una de las componentes (ver cap. I) son:

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\eta_i \langle \vec{r}_i \rangle) = 0$$

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} + \nabla \cdot (n_0 \langle \vec{c}_0 \rangle) = 0$$

... (66)

Sumando ambas ecuaciones:

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_a + n_0) + \nabla \cdot (n_a \langle \vec{c}_a \rangle + n_0 \langle \vec{c}_0 \rangle) = 0$$

... (

Pero como n es constante, ya que p y T lo son, se obtiene:

$$\nabla \cdot (n_a \langle \vec{c}_a \rangle + n_0 \langle \vec{c}_0 \rangle) = 0$$

esto es:

$$\nabla \cdot \left(\frac{\sum_i n_i \langle \vec{c}_i \rangle}{n} \right) = \nabla \cdot \vec{w} = 0$$

... (67)

Utilizando esta ecuación y la relación:

$$\vec{w} = \vec{c}_0 + \frac{\sum_i n_i \langle \vec{c}_i \rangle}{n}$$

es posible mostrar que:

$$\nabla \cdot (n_a \langle \vec{c}_a \rangle) = \nabla \cdot \left(\frac{n_a n_0}{n} (\langle \vec{c}_a \rangle - \langle \vec{c}_0 \rangle) \right) + \vec{w} \cdot \nabla n_a$$

por lo que la ecuación de conservación de la especie (ec. 66) toma la forma:

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = - \nabla \cdot \left(\frac{n_a n_0}{n} (\langle \vec{c}_a \rangle - \langle \vec{c}_0 \rangle) \right) - \vec{w} \cdot \nabla n_a$$

... (68)

Sustituyendo para $\langle \vec{c}_a \rangle - \langle \vec{c}_0 \rangle$ su valor a los distintos órdenes en el método de Chapman-Enskog, obtenemos distintas aproximaciones para $\frac{\partial n_a}{\partial t}$. Es importante notar que aunque \vec{w} puede ser aproximada a su vez, es

necesario que su aproximación tenga divergencia nula, ya que de no ser así la ecuación (68) no es válida en la aproximación considerada. Por lo anterior tomaremos solamente la aproximación de la cantidad

A primer orden ($f^i = f^{i(0)} (1 + \phi^{i(1)})$) se tiene que:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -\bar{\omega} \cdot \nabla n_A - \nabla \cdot \left(\frac{n_A n_0}{n} (\langle \vec{c}_A \rangle^{(1)} - \langle \vec{c}_0 \rangle^{(1)}) \right) \quad \dots(70)$$

donde:

$$\langle \vec{c}_A \rangle^{(1)} - \langle \vec{c}_0 \rangle^{(1)} = \frac{1}{n_A} \int \vec{c}_A f^{A(1)} (1 + \phi^{A(1)}) d\vec{c}_A - \frac{1}{n_0} \int \vec{c}_0 f^{0(1)} (1 + \phi^{0(1)}) d\vec{c}_0$$

... (71)

A segundo orden ($f^i = f^{i(0)} (1 + \phi^{i(1)} + \phi^{i(2)})$) se obtie -

ne:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_A}{\partial t} = & -\bar{\omega} \cdot \nabla n_A - \nabla \cdot \left(\frac{n_A n_0}{n} (\langle \vec{c}_A \rangle^{(1)} - \langle \vec{c}_0 \rangle^{(1)}) \right) \\ & - \nabla \cdot \left(\frac{n_A n_0}{n} (\langle \vec{c}_A \rangle^{(2)} - \langle \vec{c}_0 \rangle^{(2)}) \right) \end{aligned}$$

... (72)

donde: $\langle \vec{c}_A \rangle^{(2)} - \langle \vec{c}_0 \rangle^{(2)}$ está dada por la ec. (65).

Tomando en cuenta los resultados anteriores (ec. - 61) vemos que conociendo las funciones de distribución a primer orden, es posible evaluar

Por tanto es posible estudiar el comportamiento de (ec.72) a segundo orden en el método, es decir, en el régimen de Burnett. Para poder evaluar la velocidad de difusión a segundo orden ($\langle \vec{c}_A \rangle^{(2)} - \langle \vec{c}_0 \rangle^{(2)}$) es neces-

rio valuar la cantidad T^A dada por la ecuación (63) - (ver ec. 65). Esto se hace en el apéndice I, teniendo se que los resultados están expresados en términos de las cantidades \bar{A}_i , \bar{D}_i y \bar{E}_i (ver. ec. 51). Para obtener resultados concretos es necesario especificar \bar{A}_i , \bar{D}_i y \bar{E}_i , nosotros hemos utilizado la aproximación de Lorentz, para la cual se conoce \bar{A}_i , \bar{D}_i y \bar{E}_i a todo orden en el método de Enskog. En el caso de enjambres es necesario dar solamente la forma de \bar{E}_i y para esta cantidad hemos tomado la primera aproximación en el método de Enskog. Lo anterior se ha hecho en el apéndice II para el caso unidimensional.

Pasamos ahora a estudiar la ecuación de evolución en los regimenes de Navier-Stokes y Burnett.

A primer orden en el método de Chapman-Enskog, es posible mostrar que para el caso en que la temperatura y la presión son constantes se tiene que⁽⁵¹⁾:

$$\langle \bar{C}_i \rangle^{(0)} - \langle \bar{C}_i \rangle^{(1)} = - \frac{n^2}{n_A n_B} D \bar{d}_{iz} \quad \dots(73)$$

donde:

$$\bar{d}_{iz} = \nabla \left(\frac{n_A}{n} \right) - \frac{n_A n_B}{e} \frac{u_{Az} e_z}{P} \bar{E} \quad \dots(74)$$

y D es el coeficiente de difusión. Hemos tomado $\bar{F}_0 = \frac{e_z}{P} \bar{E}$
 $\bar{F}_0 = 0$. Sustituyendo (74) en (73) se obtiene:

$$\frac{n_A n_B}{n} \left(\langle \bar{C}_i \rangle^{(0)} - \langle \bar{C}_i \rangle^{(1)} \right) = - \nabla \cdot \left\{ n D \left(\nabla \left(\frac{n_A}{n} \right) - \frac{n_A n_B}{e} \frac{u_{Az} e_z}{P} \bar{E} \right) \right\}$$

o bien,

$$\nabla \cdot \left(\frac{n_A n_B}{n} (\langle \vec{v}_A \rangle^0 - \langle \vec{v}_B \rangle^0) \right) = -\nabla \cdot (D \nabla n_A) + \frac{D n_A n_B e_A \vec{E}}{P} \cdot \nabla \left(\frac{n_A n_B}{e} \right) \quad \dots(75)$$

pero

$$\nabla \left(\frac{n_A n_B}{e} \right) = -\frac{n_A n_B}{e^2} \nabla e + \frac{n_B}{e} \nabla n_A + \frac{n_A}{e} \nabla n_B \quad \dots(76)$$

Sustituyendo las relaciones $\nabla e = \mu_A \nabla n_A + \mu_B \nabla n_B$
y $\nabla n_B = -\nabla n_A$ en (76) tenemos que:

$$\nabla \left(\frac{n_A n_B}{e} \right) = -\frac{n_A n_B}{e^2} (\mu_A - \mu_B) \nabla n_A + \frac{n_B}{e} \nabla n_A - \frac{n_A}{e} \nabla n_A \quad \dots(77)$$

Al sustituir (77) en (75) y el resultado en la ecuación (70) se tiene,

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -\vec{u} \cdot \nabla n_A + \nabla \cdot (D \nabla n_A) - \frac{D n_A n_B e_A \vec{E} \cdot \nabla n_A}{P} \left(-\frac{n_A n_B}{e^2} (\mu_A - \mu_B) + \frac{n_B}{e} - \frac{n_A}{e} \right)$$

...(78)

Es importante notar que esta ecuación puede ponerse en una forma en la que no intervenga n_B utilizando la relación $n_B = n - n_A$. A continuación tomamos el caso de enjambres ($\frac{n_A}{n} \ll 1$), teniendo para las distintas cantidades que aparecen en (78):

$$\frac{n_A n_B}{e^2} \approx \frac{n_A n_B}{\mu_B^2 n_B^2} = \frac{1}{\mu_B^2} \frac{n_A}{n_B} \approx \frac{1}{\mu_B^2} \frac{n_A}{n}$$

$$\frac{n_B}{e} \approx \frac{n_B}{\mu_B n_B} = \frac{1}{\mu_B}$$

$$\frac{n_A}{e} \approx \frac{1}{\mu_B} \frac{n_A}{n}$$

por lo que la ecuación (78)* toma la forma:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -\bar{\omega} \cdot \nabla n_A + \nabla \cdot (D \nabla n_A) - \frac{D n_A m_0 e_A \bar{E} \cdot \nabla n_A}{P} \left(-\frac{(m_A - m_0) n_A}{m_0} + \frac{1}{m_0} - \frac{1}{m_0} \frac{n_A}{n} \right)$$

Finalmente despreciando términos de orden $\frac{n_A}{n}$ se encuentra:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -\bar{\omega} \cdot \nabla n_A - \gamma \bar{E} \cdot \nabla n_A + \nabla \cdot (D \nabla n_A) \quad \dots(79)$$

donde $\gamma = \frac{D n_A}{P}$. Aunque esta ecuación tiene la forma en que es comunmente conocida en la literatura^(13, 54), difiere por el término $-\bar{\omega} \cdot \nabla n_A$. Esto es, la ecuación utilizada en el análisis de los experimentos (para campos pequeños), es la ecuación (79) despreciando el término $-\bar{\omega} \cdot \nabla n_A$.

Es posible aproximar la cantidad $\bar{\omega}$, por su expresión a primer orden en el método de Chapman-Enskog, si uno pide la restricción de que $\nabla \cdot \bar{\omega}^{(1)} = 0$ como se mencionó anteriormente. Para esto supondremos que el gas se encuentra en reposo ($\langle \bar{c}_0 \rangle = 0$), en cuyo caso se tiene que $\langle \bar{c}_1 \rangle = \langle \bar{c}_1 \rangle - \langle \bar{c}_0 \rangle$, por lo que $\langle \bar{c}_1 \rangle^{(1)} = \langle \bar{c}_1 \rangle^{(1)} - \langle \bar{c}_0 \rangle^{(1)}$ y por tanto tenemos para $\bar{\omega}^{(1)}$ la siguiente expresión (ver pag. 41 y ec. 73):

$$\begin{aligned} \bar{\omega}^{(1)} &= -\frac{n_A}{n_0} D \left[\nabla \left(\frac{n_A}{n} \right) - \frac{n_A n_0}{P} \frac{m_0 e_A n}{P} \bar{E} \right] \\ &= -\frac{D}{n_0} \nabla n_A + \frac{n_A}{n_0} D \frac{m_0 e_A n}{P} \bar{E} \quad \dots(80) \end{aligned}$$

Un cálculo análogo al utilizado para obtener la e-

ecuación (77) puede hacerse para valuar $\nabla \cdot \vec{\omega}^{(1)}$ teniendo-se que:

$$\nabla \cdot \vec{\omega}^{(1)} = -\frac{D}{n_0} \nabla^2 n_A + \frac{D}{n_0} \nabla n_A \cdot \nabla n_A + \vec{E} \cdot \nabla n_A \left(-\frac{n_A D m e e \sigma}{E^2 P} (u_A - u_0) + \frac{n e_0 D m e}{P E} \right) \dots(81)$$

En el caso de enjambres, es posible ver que el segundo y tercer término son despreciables. Para ver esto introducimos L una longitud característica de las variaciones espaciales, de tal forma que $|\nabla n_A| \sim \frac{n_A}{L}$ y $\nabla^2 n_A \sim \frac{n_A}{L^2}$. Tomando en cuenta la estimación anterior tenemos que:

$$\left| \frac{\frac{D}{n_0} \nabla n_A \cdot \nabla n_A}{\frac{D}{n_0} \nabla^2 n_A} \right| \sim \frac{\frac{D}{n_0} \frac{n_A^2}{L^2}}{\frac{D}{n_0} \frac{n_A}{L^2}} \sim \frac{n_A}{n}$$

Es fácil ver que el tercer término de (81) es despreciable con respecto al cuarto, por lo que la expresión para $\nabla \cdot \vec{\omega}^{(1)}$ en el caso de enjambres se reduce a:

$$\nabla \cdot \vec{\omega}^{(1)} = -\frac{D}{n} \nabla^2 n_A + \frac{e_0 D n}{P} \vec{E} \cdot \nabla n_A \dots(82)$$

La restricción $\nabla \cdot \vec{\omega}^{(1)} = 0$ se traduce entonces en:

$$0 = -D \nabla^2 n_A + \frac{e_0 D n}{P} \vec{E} \cdot \nabla n_A \dots(83)$$

Si uno sustituye la ecuación (80) en la expresión (79) se obtiene para $\frac{\partial n_A}{\partial t}$ que,

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = \frac{D}{n} \nabla n_a \cdot \nabla n_a + D \nabla^2 n_a - E \cdot \nabla n_a \left(\gamma + \frac{n_a}{n} \gamma \right)$$

Utilizando la ecuación (83) vemos que el segundo término cancela al tercero de tal forma que tenemos para

$\frac{\partial n_a}{\partial t}$ la expresión:

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = \frac{D}{n} \nabla n_a \cdot \nabla n_a - \frac{n_a}{n} \gamma E \cdot \nabla n_a \quad \dots(84)$$

Es posible hacer una estimación de los términos no lineales con respecto al término lineal. Primeramente notamos que la ecuación (83) da la siguiente estimación para la longitud característica $L : L \sim \left(\frac{c \Delta E}{v T} \right)^{-1}$. Por tanto, de ésta relación tenemos que los términos no lineales que aparecen en (84) son del mismo orden ya que:

$$\left| \frac{\frac{D}{n} \nabla n_a \cdot \nabla n_a}{\frac{n_a}{n} \gamma E \cdot \nabla n_a} \right| \sim \frac{\frac{D}{n} \frac{n_a^2}{L^2}}{\frac{n_a}{n} \frac{D n_a \gamma E}{L}} = \frac{L T}{n_a \gamma} \frac{1}{L} \sim 1$$

Comparando el primer término del lado derecho de (84) con respecto a $\frac{\partial n_a}{\partial t}$ tenemos:

$$\left| \frac{\frac{D}{n} \nabla n_a \cdot \nabla n_a}{\frac{\partial n_a}{\partial t}} \right| \sim \frac{\frac{D}{n} \frac{n_a^2}{L^2}}{\frac{D n_a}{L^2 t_0}} = \frac{D t_0}{L^2} \frac{n_a}{n}$$

...(85)

donde t_0 es un tiempo que caracteriza las variaciones temporales de n_a . Para dar una estimación de t_0 .

utilizamos la velocidad de deriva v_d (ver cap. III);
 $v_d = d/t$ donde d es la distancia de deriva y t
 el tiempo en que el pulso de electrones recorre la dis-
 tancia d . Este tiempo t puede ser identificado con
 t_0 de tal forma que $t_0 \sim d/v_d$. Para D tomamos el
 valor $\Omega \lambda$, con Ω la velocidad térmica de las par-
 tículas cargadas y λ el camino libre medio. Con éstas
 estimaciones tenemos que:

$$\frac{D t_0}{L^2} \frac{n_A}{n} \sim \frac{\Omega}{v_d} \frac{\lambda}{L} \frac{d}{L} \frac{n_A}{n} \sim \frac{\Omega}{v_d} \frac{\lambda}{L} d \frac{eE}{kT} \frac{n_A}{n}$$

Se ha utilizado que $L \sim \frac{e_0 \bar{E}}{kT}$. De los datos para Ω (52)
 y v_d (53) tenemos que $\frac{\Omega}{v_d} \sim 10^2$, además $\frac{\lambda}{L}$ es el núme-
 ro de Knudsen que es pequeño y $\frac{n_A}{n} \sim 10^{-6}$. Entonces para
 dar una estimación de los términos no lineales con res-
 pecto a los lineales, falta estimar la cantidad $\frac{d e_0 \bar{E}}{kT} =$

$\frac{d k_e E n}{P}$. Tomando $e_n \sim 10^{-17}$ coulombs, $d = 10$ cm, $E_p = 0.1 \frac{\text{volt}}{\text{cm}}$
 y $n \sim 10^{19} \frac{\text{part}}{\text{cm}^3}$ tenemos que:

$$\frac{d k_e E n}{kT} \sim 10 \times 10^{-17} \times 10^{-1} \times 10^{19} \left(\frac{\text{cm coulomb volt}}{\text{cm. m. sec.}^2} \frac{1}{\text{cm}^2} \right)$$

$$= 1 \frac{\text{Joule}}{\text{cm}^2 \text{ m. sec.}^2} = 1 \frac{\text{Joule}}{10^{-6} \text{ m}^2 \times 135 \frac{\text{Newton}}{\text{m}^2}}$$

$$\sim 10^4$$

Llevando éstas estimaciones a (85) tenemos final-
 mente que:

$$\left| \frac{\frac{D}{n} \nabla n_e \cdot \nabla n_e}{\frac{\partial n_e}{\partial t}} \right| \sim \frac{\lambda}{L}$$

Por tanto, para números de Knusden pequeños los términos no lineales en la ecuación (84) pueden depreciarse teniendo en cuenta que:

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} \approx 0$$

... (85)

Es decir, el tomar la aproximación a primer orden en el método de Chapman-Enskog para la velocidad de número - corresponde al caso estacionario (ec. 85) y la ecuación diferencial que satisface n_a está dada por la ecuación (83). Estas ecuaciones (83 y 85) son las utilizadas para campos pequeños en el análisis de los experimentos en condiciones estacionarias.

Pasamos ahora a discutir los fenómenos de difusión en enjambres en el régimen de Burnett. Debido a la complejidad de los cálculos hemos restringido la discusión al caso unidimensional y para obtener resultados concretos hemos utilizado la aproximación de Lorentz. Los cálculos necesarios se han realizado en los apéndices I, II y III.

Tomaremos como única dimensión el eje z y debido a que utilizamos la aproximación de Lorentz supondremos que la especie A se refiere a electrones, por lo que $e_A = -e$ ($e > 0$). Para que los electrones se muevan en la dirección positiva del eje, tomamos $\vec{E} = -E \hat{z}$ ($E > 0$). En el caso unidimensional ($\nabla n_a = \frac{\partial n_a}{\partial z} \hat{z}$, $\nabla \phi = -\frac{\partial \phi}{\partial z} \hat{z}$) la ecuación de evolución de la densidad de electrones - está dada por (ver. ec. 72 y 74) :

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = -\omega \frac{\partial n_a}{\partial z} - \frac{D n_a E}{P} \frac{\partial n_a}{\partial z} + D \frac{\partial^2 n_a}{\partial z^2} - \nabla \cdot \left(\frac{n_a n_b}{n} (\langle \vec{v} \rangle - \langle \vec{v}_0 \rangle) \right)$$

que tomando los resultados a segundo orden (ec. A.I.31) se puede escribir como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \left(\omega + \frac{n D_0 E}{\rho} + E_x E_y \right) \frac{\partial n}{\partial z} + (D + M_1) \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \quad \dots(86)$$

donde:

$$M_1 = \frac{q_0^2 C_0}{n^2} \left(-\frac{k}{q} \pi \omega_1 - \frac{2}{q} \pi \omega_2 + \frac{k}{q_3} \pi \delta_1 - \frac{2k}{q_3} \pi \delta_2 - \frac{4}{q_3} \frac{q_0 D}{v_T} \omega_4 \right)$$

$$M_2 = - \frac{v_0^2 C_0}{n} \left(\frac{k}{q} \pi \omega_1 + \frac{2}{q} \pi \omega_2 + \frac{2k}{q_3} \pi \delta_2 \frac{kT}{v_{Te}} + \frac{16}{q} \pi \omega_3 \frac{kT}{v_{Te}} + \frac{2k}{q_3} \pi \delta_2 \frac{kT}{v_{Te}} + \frac{4}{q_3} \frac{q_0 D}{v_T} \omega_4 \right) \frac{e_1}{\rho}$$

Si uno utiliza los valores para las integrales, ω_1, δ_2 , que aparecen en la definición de E_x y E_y , que resultan de considerar el modelo de Maxwell, es posible ver que la ecuación (86) es dimensionalmente correcta. Esta ecuación se analiza con mayor detalle en el capítulo siguiente.

Hasta antes de 1963, el análisis de los datos experimentales se hacía basándose en una ecuación tipo difusión de la forma:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - v_i \frac{\partial n}{\partial z} + D \nabla^2 n \quad \dots(87)$$

donde $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ y v_i es la velocidad de deriva (ver capítulo III). El método de Townsend-Huxley⁽⁵⁴⁾ utiliza esta ecuación para obtener el cociente v_i/D en una situación estacionaria ($\frac{\partial n}{\partial t} = 0$).

Posteriormente se utilizó el método llamado de tiempo de vuelo⁽⁵⁵⁾, el cual parte de una ecuación tipo

difusión unidimensional de la forma:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -v \frac{\partial n}{\partial z} + D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \quad \dots(88)$$

los datos experimentales obtenidos por las técnicas de tiempo de vuelo dieron resultados que en algunos casos difieren notablemente de los obtenidos con el método de Townsend-Huxley. Actualmente está bien establecido que la difusión es anisotrópica y la ecuación que se considera es válida, es la siguiente:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -v \frac{\partial n}{\partial z} + \mathbf{D} : \nabla (\nabla n) \quad \dots(89)$$

donde:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_T & 0 & 0 \\ 0 & D_T & 0 \\ 0 & 0 & D_L \end{pmatrix}$$

es el tensor de difusión que es anisotrópico ($D_T \neq D_L$). Este fenómeno ha sido explicado desde el punto de vista fenomenológico y teórico⁽⁵⁶⁾.

En el capítulo siguiente analizaremos las ecuaciones tipo difusión que se han obtenido en este capítulo, tratando de establecer un puente con las ecuaciones (87) y (89).

CAPITULO III

En este capítulo damos una descripción del aspecto experimental en los enjambres de partículas cargadas, nuestro interés está enfocado a la forma de medir la velocidad de deriva y en el fenómeno de difusión en retroceso.

Posteriormente se establece un puente entre la teoría y el experimento con objeto de determinar que cantidades teóricas son susceptibles de identificar con las cantidades experimentales, en particular estudiamos la velocidad de deriva. Como veremos además de la interpretación usual para esta cantidad⁽¹⁵⁾ existen ciertos argumentos que indican la posibilidad de identificar la velocidad de número con la de deriva.

Utilizando esta última identificación se analiza el experimento de difusión en retroceso para electrones en Argón y se hace una comparación de la teoría con el experimento en el régimen de Navier-Stokes.

Dado que los resultados del capítulo anterior son independientes de la identificación teórica de la velocidad de deriva, se analizan sus implicaciones cuando se utiliza la identificación usual de la velocidad de deriva, en particular se evalúa la movilidad en el régimen de Burnett.

Velocidad de deriva.

Una de las cantidades de mayor interés en enjambres de partículas cargadas es la llamada velocidad de deriva definida como el cociente de la distancia que recorre un pulso de partículas cargadas entre el tiempo que tarda en recorrerla. Describiremos a grandes rasgos el método

do de Bradbury-Nielsen ya que es uno de los más utilizados para su medición. Las ideas expuestas están descritas con mayor detalle por Elford⁽¹²⁾ y en el tratado de Huxley⁽¹³⁾.

En la fig. I se muestra el esquema de un tubo de deriva que es el dispositivo experimental utilizado.

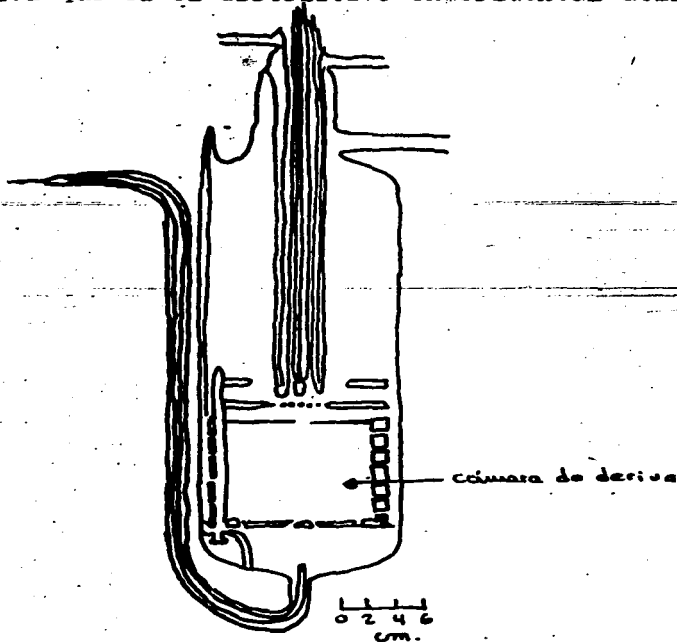


Fig. I Tubo de deriva.

F. filamento de platino
 S₁, S₂ - obturadores eléctricos
 A - colector
 distancia de deriva (S₁, S₂) 7 cm.

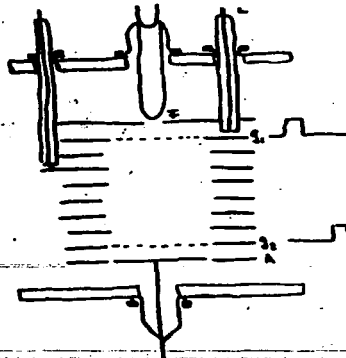


Fig. II. Detalle de la cámara de deriva.

Para producir la corriente electrónica se puede utilizar luz ultravioleta o bien ionizando átomos mediante partículas α . Esto último es práctico cuando las presiones son mayores a 10^{-6} torr. ya que se genera una corriente más estable que en el primer caso (53); además no hay disipación de calor, lo cual es importante si se quiere mantener la temperatura constante. Los electrones viajan en una región donde se tiene un campo eléctrico uniforme (cámara de deriva) hasta llegar al

colector.

Entre la fuente y el colector se encuentran dos disparadores eléctricos cuya función es la de dejar pasar o detener los electrones. Cada uno de éstos consiste en una rejilla coplanar de alambres delgados que están conectados (ver fig. III)



Fig. III Obturador eléctrico.

El disparador u obturador tiene la función de dejar pasar o detener electrones; esto se debe a que las dos placas que constituyen el obturador están conectadas a una fuente de potencial senoidal. Cuando dicha diferencia de potencial es cero, la construcción del obturador es tal que permite pasar las partículas cargadas; para diferencias de potencial distintas de cero, el coeficiente de transmisión disminuye y es cero cuando la diferencia de potencial es máxima. Además el potencial en uno de los obturadores está desfasado 180° con respecto al potencial del otro disparador. La función de estos obturadores es la de producir pulsos de electrones.

Graficando la corriente recibida en el colector — contra la frecuencia del voltaje alterno aparecen una serie de máximos igualmente espaciados. Si f_0 es la

frecuencia a la cual aparece el n-ésimo pico y si es la distancia que viajan los electrones, la velocidad de deriva está dada por:

$$v_d = \frac{2f_n d}{n}$$

Esta expresión para la velocidad de deriva es a veces modificada debido a los efectos de difusión⁽⁵⁷⁾. El tratamiento se basa en la utilización de una ecuación tipo difusión y permite ver en que forma se debe modificar la fórmula anterior cuando se toman en cuenta los efectos de difusión. La discusión al respecto puede ser consultada en la bibliografía⁽⁵⁷⁾ (58).

Además, existen una serie de factores técnicos que hay que tomar en cuenta en este tipo de mediciones como son: La uniformidad del campo eléctrico, el control de temperatura, la pureza de los gases, la determinación de las máximos de corriente, consideraciones de geometría, construcción de los obturadores eléctricos etc. En lo que sigue haremos comentarios generales al respecto.

El dispositivo (tubo de deriva) se sumerge en baños cuya estabilidad puede ser de 0.1 K por hora, la temperatura del gas se mide con dos termopares que se encuentran en los electrodos pudiéndose comparar las medidas entre los termopares, así como entre éstos y la temperatura del baño. Una vez que no hay discrepancia entre cada uno de los termopares y el baño dentro de la incertidumbre de la medida (~ 0.1 K), la temperatura del gas se toma como la del baño y es constante en la cámara de

deriva.

La pureza del gas es de importancia ya que por ejemplo impurezas de N_2 de digamos 5 partículas por millar, causan incrementos en la velocidad de deriva (medida para N_2), de 1.5%⁽⁵³⁾. Para asegurar la pureza del gas se procede primeramente a hacer vacío en el dispositivo, típicamente se pueden obtener presiones menores a 10^{-7} Torr, y después se llena el dispositivo con gas obtenido por fuentes comerciales y cuya pureza puede exceder el 99.99%.

La presión se mide con instrumentos de gran precisión, por ejemplo, con un manómetro espiral de cuarzo cuya precisión está estimada en 0.015% de la presión medida. La densidad del gas se calcula utilizando la ecuación de estado del gas ideal y en algunos casos incorporando el segundo coeficiente del virial.⁽⁵⁴⁾

En general en los experimentos para medir la velocidad de deriva se utiliza alta tecnología y se hacen análisis sumamente cuidadosos sobre las posibles fuentes de error. El error relativo para medir la velocidad de deriva se estima en 1%⁽⁵⁵⁾. No es fortuito por tanto que éste tipo de experimentos se utilicen con el fin de calcular la sección eficaz de los distintos tipos de colisiones y que se considere como una de las formas más confiables para hacerlo. La obtención de la sección eficaz en enjambres ha sido discutida en la literatura⁽¹³⁾. Kumar menciona que debe ser razonable que los cálculos teóricos deban ser capaces de obtener una precisión de 0.1% para la velocidad de deriva y 1% para el coeficiente

te de difusión.

Existen una serie de cuestiones que es importante tener presente. En primer lugar, no es posible medir la velocidad de deriva en una situación estacionaria, es decir, en una situación en la cual la densidad iónica o electrónica no varía con el tiempo, ya que en éste caso no es posible "marcar" a las partículas cargadas para ver cuanto tiempo tardan en recorrer la distancia de deriva. Existen situaciones en las cuales se ha mencionado la posibilidad de que una ecuación tipo difusión no sea aplicable (60), como en el fenómeno de difusión en retroceso, por tanto de ser éste el caso, el análisis de los errores debido a efectos de difusión mencionados anteriormente deben de modificarse, no siendo claro por el momento la forma en que esto deba hacerse. Haciendo a un lado este tipo de consideraciones tenemos que la forma en que es medida la velocidad de deriva, da una velocidad media y por tanto la cantidad medida representa una velocidad que no varía con la posición. Usualmente en los experimentos se supone que los coeficientes de transporte (movilidad y coeficiente de difusión) son constantes. Por último, la velocidad de deriva es unidimensional, esto es, solo tiene componente a lo largo de la dirección del campo eléctrico.

DIFUSION EN RETROCESO.

Si se mide la corriente en el emisor (I_e) y la corriente en el colector (I_c), se observa que la primera es mayor que la última⁽⁶¹⁾. La explicación usual es que algunos electrones emitidos que sufren colisiones con el gas, son mandados hacia atrás como resultado de éstas y son absorbidos por el cátodo, por tanto no llegan al colector.

Este fenómeno llamó nuestra atención debido a que Whealton⁽⁶⁰⁾ sugirió que el régimen de Burnett pudiera jugar un papel importante debido a que no se tiene una teoría adecuada para explicar este fenómeno. De hecho como veremos posteriormente, la teoría utilizada por Dahlquist⁽⁶¹⁾ da resultados excelentes para gases poliatómicos pero muy pobres para los monoatómicos.

Aunque se han hecho varios estudios experimentales⁽⁶²⁾ sobre este fenómeno, nos restringimos a estudiar el experimento realizado por Dahlquist⁽⁶¹⁾ que a continuación describimos.

El dispositivo experimental consiste de dos cámaras conectadas con pequeños orificios, de hecho el área de los orificios es del orden del 10% del área total de la placa. En la primera cámara se producen electrones mediante un filamento y éstos son acelerados hacia la segunda cámara por medio de un campo eléctrico E . La primera cámara se encuentra a cierta presión P . El cociente E/P tiene un valor determinado que denotaremos por $(E/P)_0$. Algunos de los electrones que llegan a la placa pasan a través de los orificios y se encuentran

en la segunda cámara en la cual se varía el cociente -

E/p . Al valor de E/p en la segunda cámara lo denotamos por $(E/p)_2$. En esta última se mide la corriente electrónica cerca de la placa (i_0) y la corriente que llega al colector (i) pudiéndose así determinar i/i_0 .

La presión utilizada en la primera cámara no se especifica en el trabajo de Dahlquist, en la segunda se reportan los datos para presiones de 45 mmHg y 90 mmHg . Las temperaturas a que se encuentran las cámaras tampoco son reportadas pero los datos utilizados por él para la velocidad de deriva, corresponden a temperaturas de 77 K o 300 K en el caso de Argon, por lo que podemos tomar como temperaturas de la segunda cámara alguna de estas dos temperaturas.

En base a un trabajo no publicado de Varney -- Dahlquist⁽⁶¹⁾ logró establecer a partir de la ecuación tipo difusión (87) y para el caso unidimensional que el cociente i/i_0 está dado por:

$$\frac{i}{i_0} = \frac{1}{1 + \frac{D\lambda}{v_d^2}}$$

...(90)

donde λ es el camino libre medio de los electrones, D el coeficiente de difusión y v_d la velocidad de deriva. Argumentando que λ y D deben evaluarse de acuerdo al valor de E/p en la cámara 1 y utilizando la relación $\lambda_1 D_1 = \mathfrak{D}_1/3$ siendo \mathfrak{D}_1 la velocidad térmica electrónica se concluye que :

$$\frac{i}{i_0} = \frac{1}{1 + \frac{\mathfrak{D}_1}{3v_d^2}}$$

...(91)

La velocidad térmica debe evaluarse de acuerdo a los valores de E/p en la primera cámara y u_2 en la segunda cámara. La ecuación (91) es la que Dahlquist utiliza para comparar con los resultados experimentales. En el caso de Argón los resultados teóricos no corresponden con los experimentales si uno utiliza la ecuación (91). Dado que esta ecuación es resultado de la relación $\lambda D = 2/3$, la cual es válida cuando la frecuencia de colisiones es independiente de la velocidad, y como para Argón se conoce que éste no es el caso, Dahlquist utiliza también la ecuación (90) tomando para D/v_{th} un promedio pesado⁽⁶¹⁾. Los resultados teóricos así obtenidos, son mejores al compararlos con los experimentales aunque para valores de $(E/p)_2$ pequeños se tiene una discrepancia significativa.

Con esto terminamos el resumen sobre el aspecto experimental en enjambres que aunque incompleto es suficiente para nuestros propósitos.

DISTINTAS VELOCIDADES MACROSCOPICAS.

En las teorías físicas se tienen ciertas expresiones matemáticas que identificamos con cantidades que se miden experimentalmente. Así por ejemplo, en el caso de una componente, la velocidad de masa se identifica con la velocidad hidrodinámica que puede ser medida mediante el experimento. A veces existen varias expresiones teóricas que son susceptibles de ser identificadas con una cantidad medida, y aunque en la mayor parte de los casos puede ser trivial discernir entre las distintas posibilidades, conviene hacer un análisis para ver que cantidad teórica es susceptible de identificarse con la velocidad de deriva.

Las distintas velocidades teóricas (entre otras posibles) que analizamos son las siguientes:

$$\vec{c}_0 = \frac{e_A}{e} \langle \vec{c}_A \rangle \quad \text{velocidad de masa}$$

$$\vec{w} = \frac{n_A}{n} \langle \vec{c}_A \rangle \quad \text{velocidad de número}$$

$$\vec{v}_E = \langle \vec{c}_A \rangle \quad \text{velocidad media o del enjambre.}$$

Hemos tomado la restricción de que el gas esté en reposo ($\langle \vec{c}_A^* \rangle = 0$) ya que en éste caso es fácil comparar las distintas velocidades teniéndose que:

$$\frac{|\vec{w}|}{|\vec{v}_E|} = \frac{n_A}{n}$$

$$\frac{|\vec{c}_0|}{|\vec{v}_E|} = \frac{e_A}{e} \sim \frac{m_A}{m_0} \frac{n_A}{n}$$

$$\frac{|\vec{v}|}{|\vec{u}|} = \frac{u \cdot n}{e} \sim \frac{u \cdot n}{u_0}$$

Por tanto la velocidad de enjambre es mucho mayor que la velocidad de masa y la de número. También en el caso de electrones en un gas, la de número es mucho mayor que la de masa pero éstas son del mismo orden para iones con masa parecida a la del gas.

La velocidad de deriva es una cantidad que está dirigida a lo largo del campo, esto es, solo tiene una componente. Además es independiente de la posición. Consideremos la velocidad de número, entonces si es que ésta puede ser identificada con la velocidad de deriva debemos tener $\vec{u} = u(z, t) \hat{z}$ (hemos tomado el eje z en dirección del campo). Cuando la temperatura y presión son constantes sabemos del capítulo anterior que $\nabla \cdot \vec{u} = 0$ por lo que:

$$\frac{\partial u}{\partial z} = 0$$

esto es, la velocidad de número es independiente de la posición. Notamos que este resultado se sigue de la ecuación de Boltzmann y no de un método específico para resolverla. Es entonces consistente interpretar la velocidad de número con la de deriva ya que la primera no depende de la posición como corresponde a la segunda.

Por otro lado es posible ver que si existen gradientes ($\nabla n_e \neq 0$) entonces tanto \vec{u}_e como \vec{v}_e dependen de la posición, por lo que no son susceptibles de identificarse con la velocidad de deriva. En el ca-

so homogéneo ($\nabla n_A = 0$) se identifica a \vec{u}_A con la velocidad de deriva⁽⁵⁷⁾.

En el caso no homogéneo ($\nabla n_A \neq 0$) y dentro del contexto de la termodinámica lineal de procesos irreversibles puede uno esperar, para la velocidad de enjambre, una relación del tipo:

$$\vec{u}_A = \sigma_1 \nabla n_A + \sigma_2 \vec{E}$$

...(92)

Es una práctica común⁽¹⁵⁾ el identificar a $\sigma_2 \vec{E}$ con la velocidad de deriva, teniéndose por tanto que en efecto \vec{u}_A es unidimensional e independiente de la posición ya que σ_2 es una constante. A esta última identificación la llamaremos la identificación usual de la velocidad de deriva. Es importante notar que todo el trabajo en enjambres parte de esta identificación.

Los resultados del capítulo anterior no dependen del tipo de identificación utilizada ya que para obtenerlos no se utilizó interpretación alguna. Sin embargo la interpretación de los resultados sí depende de que se identifica con la velocidad de deriva. Por lo anterior daremos las conclusiones para cada una de las distintas identificaciones.

LA VELOCIDAD DE NUMERO COMO LA VELOCIDAD DE DERIVA.

Si hacemos esta identificación la ecuación para n_A en el régimen de Navier-Stokes está dada por (ver ec. (79)):

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = - \left(\bar{v}_A + \frac{e E D n}{P} \right) \cdot \nabla n_A + D \nabla^2 n_A \quad \dots(93)$$

Esta ecuación difiere de la utilizada usualmente en la literatura, sin embargo puede ser expresada en otra forma mas sugerente si uno utiliza la condición $\nabla(\nabla \cdot \bar{c}) = 0$. Cuando el gas está en reposo es fácil ver que se satisface la siguiente relación entre \bar{c}_A y \bar{w} :

$$\bar{c}_A = \frac{m_A D}{e} \bar{w} \quad \dots(94)$$

de donde:

$$\nabla \cdot \bar{c}_A = - \frac{m_A D}{e} (m_A - m_0) \bar{w} \cdot \nabla n_A \quad \dots(95)$$

Si n es constante tenemos que $\nabla(\nabla \cdot \bar{c}) = 0$ por tanto como (95) puede ser reescrita en la forma:

$$e^2 \nabla \cdot \bar{c}_A = - m_A n (m_A - m_0) \bar{w} \cdot \nabla n_A$$

tenemos al tomar el gradiente de esta ecuación y suponiendo que \bar{w} se identifica con la velocidad de deriva que:

$$2 e \nabla \cdot \bar{c}_A (m_A - m_0) \nabla n_A = - m_A n (m_A - m_0) \bar{v}_A \cdot (\nabla(\nabla n_A)) \quad \dots(96)$$

se ha utilizado la relación $\nabla \bar{w} = \nabla v_A = 0$. En el ca-

so de enjambres ($e \sim \omega_0 n$) se concluye que:

$$\nabla n_A = -\frac{1}{2} \frac{\omega_A}{\omega_0} \frac{\vec{v}_A \cdot (\nabla(\nabla n_A))}{\nabla \cdot \vec{c}} \quad \dots(97)$$

es decir:

$$\vec{E} \cdot \nabla n_A = -\frac{1}{2} \frac{\omega_A}{\omega_0} \frac{(\vec{E} \cdot \vec{v}_A) : (\nabla(\nabla n_A))}{\nabla \cdot \vec{c}} \quad \dots(98)$$

Sustituyendo la ecuación (98) en (93) se obtiene que:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -\vec{v}_A \cdot \nabla n_A + \frac{1}{2} \frac{\omega_A}{\omega_0} \frac{eD}{kT \nabla \cdot \vec{c}} (\vec{E} \cdot \vec{v}_A) : (\nabla(\nabla n_A)) + D \nabla^2 n_A \quad \dots(99)$$

es decir:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -\vec{v}_A \cdot \nabla n_A + D : (\nabla(\nabla n_A)) \quad \dots(100)$$

donde:

$$D = D \mathbb{1} + \frac{1}{2} \frac{\omega_A}{\omega_0} \frac{eAD}{kT} \frac{\vec{E} \cdot \vec{v}_A}{\nabla \cdot \vec{c}} \mathbb{k} \mathbb{k} \quad \dots(101)$$

Estas ecuaciones indican que la difusión es anisotrópica, resultado que es aceptado actualmente en la literatura (63).

Es importante notar que no se ha utilizado hasta este punto la aproximación de Lorentz, por lo que este resultado es válido independientemente del cociente de masas. Debe notarse también que hemos tomado implícitamente $\nabla \cdot \vec{c} \neq 0$.

En el caso unidimensional obtenemos a partir de la

ecuación (100) que:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -v_x \frac{\partial n_1}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2} \quad \dots(102)$$

donde D_L es el coeficiente de difusión a lo largo del campo.

Pasamos ahora a analizar el fenómeno de difusión en retroceso para ver las predicciones basadas en la ec. (102). Dado que ésta ecuación tiene la misma forma que la utilizada por Dahlquist, tenemos que el cociente λ/λ_0 (ver ec. (90)), está dado por:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{1}{1 + \frac{D_L \lambda}{v_x}} \quad \dots(103)$$

la única diferencia con la ecuación (90) dada por Dahlquist, es que aparece el coeficiente de difusión longitudinal y no el transversal. Tomando, al igual que Dahlquist $\lambda D_T = g/3$ donde D_T es el coeficiente de difusión transversal ($D_T = D$) obtenemos:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{1}{1 + \frac{D_L}{D_T} \frac{g}{3v_x}} \quad \dots(104)$$

Análogamente D_L/D_T y g los evaluamos en la primera cámara y v_x es la segunda.

Las tablas I y III muestran los valores experimentales y teóricos del cociente λ/λ_0 para distintos valores de E/p en la primera cámara. La tabla III muestra los resultados para Nitrógeno.

ARGON

$$(E/P)_1 = .2 \frac{\text{volt}}{\text{cm}} \frac{1}{\text{mmHg}}$$

$$g = 12.6 \times 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$$

$$\frac{D_L}{Dt} =$$

$(E/P)_1$	V_d	$(i/i_0)_{exp}$		$(i/i_0)_{teo}$	
		$P = 45 \text{ mmHg}$	$P = 90 \text{ mmHg}$	i/i_0	$(i/i_0)_e$
.2	2.8	.05	.04	.038	.007
.4	3.3	.07	.06	.045	.008
.6	3.6	.08	.07	.049	.009
.8	4.2	—	.08	.057	.010
1.0	4.8	.093	.085	.064	.011

Tabla I.

Valores experimentales y teóricos para i/i_0 como función del valor de $(E/P)_1$ en la segunda cámara. El valor de V_d hay que multiplicarlo por 10^5 cm/seg , las unidades de $(E/P)_1$ son $\text{volt}/(\text{cm. mmHg})$. $(i/i_0)_{exp}$ representa los valores experimentales reportados por Dahlquist⁽⁶¹⁾, no hace un análisis sobre los errores experimentales. i/i_0 representa el cociente i/i_0 calculando con la ecuación 104 y $(i/i_0)_e$ es el calculado con la ecuación (91).

El valor para g ha sido tomado de Townsend y Bailey⁽⁵²⁾. los valores de V_d de Pack y Phelps⁽⁵³⁾ y el cociente de Wagner, Davis y Hurst⁽⁵⁵⁾.

ARGON

$$(E/P)_0 = 1 \frac{\text{volt}}{\text{cm.}} \frac{1}{\text{mmHg}}$$

$$g = 19.3 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$$

$$\frac{D_t}{D_r} = 1/7$$

$(E/P)_0$	v_0	$(A/I_0)_{exp}$		A/I_0	$(A/I_0)_r$
		$P = 45 \text{ mmHg}$	$P = 90 \text{ mmHg}$		
.2	2.8	—	.025	.030	.004
.4	3.3	—	.035	.035	.005
.6	3.6	.0420	—	.038	.006
.8	4.2	.0425	.045	.044	.007
1.0	4.8	.045	.048	.050	.007

Tabla II.

La leyenda es análoga a la tabla I

NITROGENO

$$(E/p)_0 = .2 \frac{\text{cm}^2}{\text{min} \cdot \text{mmHg}}$$

$$\beta = 3.15 \times 10^3 \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$$

$$\frac{D}{v} =$$

$(E/p)_0$	v_s	$(Y_{10})_{exp}$		(i/i_0)	$(i/i_0)_r$
		$P=45 \text{ mmHg}$	$P=90 \text{ mmHg}$		
1	7.72	.07	.06	.18	.069
2	12.7	.1	.09	.27	.108
3	17.1	.14	.13	.33	.140
4	21.1	.17	—	.38	.167
8	35.7	—	.28	.51	.254
10	42.0	—	.33	.55	.286
14	—	.38	—	—	—
18	65.1	.45	—	.65	.383

Tabla III.

La leyenda es análoga a la tabla I, solo que en este caso los valores para v_s fueron tomados de Lowke⁽⁵⁹⁾.

De las tablas es posible observar que si uno utiliza una ecuación de difusión anisotrópica (ec. 102), los resultados teóricos se mejoran mucho con respecto a los obtenidos en base a una ecuación con difusión isotrópica (ec. (87)). Para $(E/r) = 1 \frac{u}{c} \frac{1}{u} u_0$ los resultados teóricos son bastante parecidos a los experimentales. Notamos que para nitrógeno los datos teóricos basados en difusión isotrópica son mejores a los basados en difusión anisotrópica.

Es importante mencionar la forma en que se han obtenido los datos que hemos utilizada para hacer la comparación, en particular nos restringimos al coeficiente de difusión. Hasta antes de 1960 en todos los trabajos experimentales se partía de la hipótesis de que la difusión era isotrópica y se desarrolló una técnica para medir el cociente u/D , conocida como el método de Townsend-Huxley, el cual es un método estacionario -- $(\frac{\partial u}{\partial t} = 0)$. Posteriormente se desarrolló otra técnica experimental, con la cual podía ser determinada tanto la velocidad de deriva como el coeficiente de difusión, basada en el estudio de una ecuación tipo difusión para el caso unidimensional. Esta última técnica se caracteriza por ser no estacionaria y se le conoce con el nombre de método de tiempo de vuelo⁽⁵⁵⁾.

Dado que los datos para el cociente D/u (con u la movilidad) obtenidos por el método de tiempo de vuelo, diferían sensiblemente de las obtenidas con el método de Townsend-Huxley, surgió la idea de considerar la difusión como anisotrópica⁽⁵⁵⁾. Posteriormente quedó

establecido el fenómeno de anisotropía en la difusión. Actualmente se acepta que mientras que el método de tiempo de vuelo da el coeficiente de difusión longitudinal, el método de Townsend-Huxley da el coeficiente transversal. El método de Townsend-Huxley supone que la difusión es isotrópica y por tanto puede cuestionarse si los datos obtenidos con el método son confiables. Lo anterior ha sido analizado en la literatura obteniéndose que en muchos de los casos los datos obtenidos con el método de Townsend-Huxley en efecto dan el coeficiente de difusión transversal, sin embargo en casos como el Argón esto se ha puesto en duda.⁽⁶⁴⁾

Vemos pues que es posible que el valor tomado para el coeficiente de difusión transversal no sea confiable ya que éste ha sido obtenido utilizando el método de Townsend-Huxley. No nos detendremos a analizar este punto en el presente trabajo y nos contentamos con establecer que las predicciones basadas en una teoría con difusión anisotrópica son substancialmente mejores que una teoría que considera difusión isotrópica en el caso de Argón.

Puede uno preguntarse que es lo que sucede si uno toma los resultados en el régimen de Burnett. Desgraciadamente no tenemos, hasta el momento, una forma de evaluar la cantidad $\nu \cdot \bar{c}$ por lo que no es posible hacer un cálculo y tenemos que restringirnos a hacer una evaluación cualitativa.

Utilizando la ec. (86) tenemos para el caso unidimensional y para el régimen de Burnett que:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\left(\nu + \frac{DCE}{E} + \frac{E}{E} \cdot E\right) \frac{\partial n}{\partial z} + (D + \frac{E}{E}) \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$$

que utilizando la condición $\nabla(\nabla \cdot \vec{c}) = 0$ se puede escribir como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nu \frac{\partial n}{\partial z} + D^* \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$$

donde

Esta ecuación da los mismos resultados obtenidos en el régimen de Navier-Stokes si tomamos para D^* el coeficiente longitudinal reportado experimentalmente. Sin embargo D^* depende de $\nabla \cdot \vec{c}$ y para el caso unidimensional tenemos que:

$$c_z(z,t) = \nabla \cdot \vec{c} z + \varphi(t)$$

donde φ es una función que solo depende del tiempo. Si c_z no depende de t tenemos que $c_z(z) = \nabla \cdot \vec{c} z + c_z(0)$ y entonces podemos conocer $\nabla \cdot \vec{c}$ si sabemos el valor de c_z en dos puntos. Así pues D^* depende de las condiciones de contorno que cumple c_z , las cuales pueden variar dependiendo del arreglo experimental. Este tipo de problemática no ha sido considerado en la literatura y no parece fácil el incorporar este hecho en el análisis de los datos experimentales.

LA IDENTIFICACION USUAL DE LA VELOCIDAD DE DERIVA.

Como hemos visto anteriormente, la parte de la velocidad de enjambre proporcional al campo eléctrico se identifica con la velocidad de deriva. Si el gas está en reposo ($\langle \vec{c}_0 \rangle = 0$) se tiene que:

$$\vec{v}_e = \langle \vec{c}_e \rangle = \langle \vec{c}_e \rangle - \langle \vec{c}_0 \rangle \quad \dots(105)$$

por tanto a orden cero $\vec{v}_e = 0$. A primer orden tenemos para la velocidad de enjambre que:

$$\vec{v}_e = \langle \vec{c}_e \rangle^{(1)} - \langle \vec{c}_0 \rangle^{(1)} = -\frac{n^2}{n_a n_b} D \left[\nabla \left(\frac{n_a}{n} \right) - \frac{n_a n_b}{e} \frac{m_a e_a}{P} \vec{E} \right]$$

donde se ha utilizado la ecuación (73). Tomando el caso de enjambres ($\frac{n_a}{n} \ll 1$) la ecuación anterior se reduce a:

$$\vec{v}_e = -\frac{D}{n_a} \nabla n_a + \frac{n e_a D}{P} \vec{E}$$

y de aquí se obtiene para la velocidad de deriva:

$$\vec{v}_e = \frac{e_a D}{k T} \vec{E} \quad \dots(106)$$

Introduciendo la movilidad (4) definida por la relación de Einstein:

$$\frac{\mu}{D} = \frac{|e_a|}{k T} \quad \dots(107)$$

la cual ha sido discutida extensamente en la literatura (12).

En términos de la velocidad de deriva, dada por la

ec. (), la ec. (79) puede reescribirse como:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -\bar{w} \cdot \nabla n_A - \bar{u}_A \cdot \nabla n_A + D \nabla^2 n_A \quad \dots(108)$$

Que difiere de una ecuación de difusión isotrópica por el término $\bar{w} \cdot \nabla n_A$, aunque como hemos visto este término no se puede despreciar si tomamos la aproximación de \bar{w} a primer orden. En este caso resulta ser que

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = 0 \quad \text{y la ecuación que se obtiene es la ecuación de difusión isotrópica para el caso estacionario} \quad \dots$$

$$\left(\frac{\partial n_A}{\partial t} = 0 \right) :$$

$$\bar{u}_A \cdot \nabla n_A + D \nabla^2 n_A = 0 \quad \dots(109)$$

En el régimen de Burnett se tiene para la velocidad de enjambre que:

$$\bar{u}_A = \langle \bar{c}_A \rangle^{(0)} - \langle \bar{c}_0 \rangle^{(0)} + \langle \bar{c}_A \rangle^{(2)} - \langle \bar{c}_0 \rangle^{(2)}$$

por tanto utilizando los resultados a primer orden y la ecuación (A.II.27) se obtiene: $\boxed{}$

$$\bar{u}_A = - \left(\frac{D}{n_A} + \frac{v_A}{n_A} \right) \frac{\partial n_A}{\partial z} + \left(\frac{eD}{4T} + v_A \right) E \quad \dots(110)$$

En primer lugar, cuando la densidad de número es constante, sabemos que se cumple la condición $\nabla \cdot \bar{w} = 0$ y por tanto tener además $\nabla \cdot \bar{c} = 0$ parecer ser demasiado restrictivo. Como es conocido, esta última condición es una condición necesaria para que el fluido sea incompresible, o en otros términos; si la densidad de

masa total es constante, entonces de la ecuación de continuidad se obtiene que $\nabla \cdot \vec{c} = 0$. Podemos preguntarnos entonces si $n = cte$ implica que $\rho = cte$, para esto calculemos $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ y $\nabla \rho$:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = m_A \frac{\partial n_A}{\partial t} + m_B \frac{\partial n_B}{\partial t} = (m_A - m_B) \frac{\partial n_A}{\partial t}$$

$$\nabla \rho = (m_A - m_B) \nabla n_A$$

Hemos utilizado el hecho que ρ es constante. De este par de ecuaciones vemos que ρ es constante solamente cuando; $\frac{\partial n_A}{\partial t} = 0$ y $\nabla n_A = 0$, o $(m_A - m_B) = 0$.

En el primer caso obtenemos una situación en la cual no hay gradientes de n_A y ésta no varía con el tiempo, para enjambres éste no puede ser el caso. La condición $m_A - m_B = 0$ implica que se tiene una y no dos componentes, si pensamos en átomos ionizados que se encuentran en un gas neutro de dichos átomos, tenemos que $m_A \approx m_B$ aunque $(m_A - m_B)$ es estrictamente distinta de cero.

Entonces, cuando n es constante, la mezcla binaria no puede considerarse como incompresible. Sin embargo, éste no es un argumento para invalidar la condición $\nabla \cdot \vec{c} = 0$, ya que ésta no es suficiente para que el fluido sea incompresible como sucede para un fluido estratificado (25).

La ecuación diferencial parcial que cumple en el régimen de Burnett, está dada por la ecuación (86) y al tomar en cuenta (110) se puede reescribir co

mo:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -(\omega + v_z) \frac{\partial n}{\partial z} + (D + \dots) \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \dots(113)$$

Esta ecuación difiere de la utilizada por el término $\omega \frac{\partial n}{\partial z}$. Introduciendo $D^* = D + \dots$ la ecuación anterior toma la forma:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -(\omega + v_z) \frac{\partial n}{\partial z} + D^* \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \dots(114)$$

Que es una ecuación tipo difusión con un término adicional en la deriva. El cociente μ/D está dado por:

$$\mu/D = \frac{eD}{kT} + \sigma_z \dots(115)$$

Si $v \cdot \vec{c} \neq 0$ tenemos que no se cumple la relación de Einstein en el régimen de Burnett.

Conclusiones:

Como se mencionó en la introducción, la presente investigación tenía por objeto estudiar el Régimen de Burnett para enjambres de partículas cargadas. En el caso unidimensional la ecuación utilizada es: ⁽⁶⁰⁾

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -v_x \frac{\partial n_A}{\partial z} + D \frac{\partial^2 n_A}{\partial z^2} + Q \frac{\partial^3 n_A}{\partial z^3} \quad \dots(1)$$

Una primera tarea ha sido el ver que tipo de ecuación se obtiene para n_A utilizando el método de Chapman-Enskog a segundo orden. Dado que resolver la ecuación integral que satisface $f^{(2)}$ (ver ec. 55) no es un problema trivial, nos hemos avocado a ver si es posible cerrar las ecuaciones de conservación en el Régimen de Burnett. Esto es, si podemos conocer las contribuciones a segundo orden para el tensor de esfuerzos y el flujo de calor para la mezcla binaria sin resolver para $f^{(2)}$. Lo anterior fue hecho por Chapman-Cowling ⁽¹⁾ para el gas simple, y para la mezcla binaria mostraron ⁽⁴⁸⁾ que la contribución a segundo orden de la velocidad de difusión también puede expresarse en términos de cantidades a primer orden. Nosotros hemos demostrado que para el tensor de esfuerzos se tiene un resultado análogo (ver ec. 64) no siendo así para el flujo de calor (ec. 62). La conclusión de lo anterior es que no es posible en general cerrar las ecuaciones de conservación utilizando esta metodología, debido a que la contribución a segundo orden del flujo de calor no está expresada solamente en términos de cantidades a primer orden.

Aunque los resultados anteriores no son muy alentadores es importante tomar en consideración el tipo de sistema en el cual estamos interesados que es el de enjambres de partículas cargadas. Aquí existen una serie de métodos, algunos de los cuales se han descrito brevemente en el capítulo I, que consideran situaciones en las cuales el campo eléctrico no es pequeño, teniendo así la posibilidad de estudiar situaciones que no se encuentran cerca del equilibrio. Cabe aclarar que Kumar-Robson⁽¹⁵⁾ mencionan que sus técnicas (parecidas al método de Chapman-Enskog) se pueden aplicar a campos moderadamente intensos. Estas técnicas dan como resultado las llamadas relaciones generalizadas de Einstein-Townsend que no son más que extensiones a la relación de Einstein-Townsend la cual da una relación entre el coeficiente de difusión y la movilidad

$$\frac{D}{\mu} = \frac{q}{kT}$$

siendo q la carga de las partículas cargadas. Esta relación ha sido considerada en el análisis de los experimentos⁽⁷³⁾ como válida en el límite de campo nulo, situación que no ha sido analizada experimentalmente debido a dificultades técnicas. Es importante notar que aún para campos pequeños, la relación de Einstein-Townsend no se cumple para gases monoatómicos, aunque como hemos mencionado en el límite $E \rightarrow 0$ es impuesta. Por otro lado, para algunos gases poliatómicos existe una región más amplia de campos para la cual la relación de Einstein-Townsend es válida. Esta situación es en cierto sentido paradójica ya que como la relación de

Einstein-Townsend se puede obtener con el método de Chapman-Enskog al resolver la ecuación de Boltzmann - llega uno a la conclusión de que ésta debería mantenerse como válida en una región mas amplia de campos que para los gases poliatómicos. Es posible por tanto que para los gases monoatómicos el comportamiento del cociente $v/4$ sea una manifestación de que en el límite $E \rightarrow 0$ la relación de Einstein-Townsend no sea válida. Cabe aclarar que para derivar esta relación, es necesario utilizar la identificación usual de la velocidad de deriva.

Otra cantidad importante en las mediciones la constituye la velocidad de deriva o equivalentemente la movilidad. El análisis experimental da como resultado que en algunos casos esta última cantidad no solo depende del cociente E/N sino que además existe una dependencia con la densidad. Los tratamientos para explicar el fenómeno son variados y no nos detendremos a detallarlos.⁽¹⁹⁾ Lo que si mencionamos es que al menos dentro del tratamiento dado por Wannier este hecho no tiene una explicación teórica.⁽¹⁴⁾

Los experimentos de enjambres de partículas cargadas son realizados a temperatura y presión constantes. Para hacer el análisis de éstos se parte de una ecuación tipo difusión de la forma:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = - \vec{v} \cdot \nabla n_A + D : \nabla (\nabla n_A)$$

donde \vec{v} es la velocidad de deriva y D el tensor de

difusión que no necesariamente es isotrópico.

Volviendo al problema planteado anteriormente, en el sentido de que podemos decir en el régimen de Burnett, nuestro problema fue ver si es posible obtener una ecuación tipo difusión en el caso de enjambres. La forma en que procedimos se basó en el trabajo de Hirschfelder et al⁽²⁾ quienes mostraron que, en el caso en que la presión y la temperatura totales de la mezcla binaria son constantes y cuando no hay campos externos, es posible obtener utilizando la solución a primer orden en el método de Chapman-Enskog la siguiente ecuación para n_A :

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -\vec{w} \cdot \nabla n_A + D \nabla^2 n_A$$

con D el coeficiente de difusión y \vec{w} la velocidad de número que cumple la condición $\nabla \cdot \vec{w} = 0$. En el caso unidimensional y para un sistema que se encuentra en una cavidad cerrada ellos toman $w = 0$ obteniendo así la ecuación de difusión. Por tanto dado que en enjambres la temperatura y presión son constantes, decidimos introducir explícitamente un campo eléctrico y ver que resultados se obtienen a primer orden. El resultado obtenido en el capítulo II muestra que se obtiene una ecuación diferencial parcial no lineal que en el caso de enjambres se reduce a una ecuación tipo difusión de la forma:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -(\vec{w} + \frac{e_A D n_A}{P} \vec{E}) \cdot \nabla n_A + D \nabla^2 n_A$$

... (2)

donde \vec{w} es la velocidad de número que tiene divergencia nula. Esta cantidad no está evaluada a primer orden.

Si uno quiere aproximar \vec{w} a primer orden $\vec{w} = \vec{w}^{(1)}$ debe pedirse que $\nabla \cdot \vec{w}^{(1)} = 0$, en tal caso se ha mostrado en base a estimaciones que la ecuación anterior se reduce a:

$$\frac{e_{AD}}{ET} \vec{E} \cdot \nabla n_A - D \nabla^2 n_A$$

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = 0$$

Estas últimas dos ecuaciones pueden identificarse como la ecuación tipo difusión (difusión isotrópica) para el caso estacionario tomando la identificación usual de la velocidad de deriva obteniéndose además la relación de Einstein-Townsend. Sin embargo si uno no evalúa la velocidad de número a primer orden se obtiene una ecuación más general que la ecuación utilizada para campos pequeños. Es posible mostrar que si además $\nabla \cdot \vec{c}_0 = 0$ entonces $\vec{w} \cdot \nabla n_A = 0$ teniéndose entonces la ecuación:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = - \frac{e_{AD}}{ET} \vec{E} \cdot \nabla n_A + D \nabla^2 n_A$$

...(3)

que es la ecuación tipo difusión con difusión isotrópica, utilizada hasta antes de 1963, cuando se utiliza la identificación usual de la velocidad de deriva y por supuesto en este caso se obtiene la relación de Einstein-Townsend. Entonces solo en el caso en que $\nabla \cdot \vec{c}_0 = 0$ se puede obtener la ecuación tipo difusión⁽³⁾ y la relación de Einstein-Townsend cuando uno utiliza la identificación usual de la velocidad de deriva.

Lo anterior muestra que para obtener los resulta -

dos en el régimen de Burnett, uno puede tomar temperatura y presión constante si uno está interesado en estudiar fenómenos de difusión en enjambres. Dado que la contribución a segundo orden para la velocidad de difusión se puede expresar en términos de la solución a orden cero y a orden uno, se ha evaluado esta contribución. Para

$f^{(1)}$ hemos tomado las expresiones dadas en la aproximación o modelo de Lorentz que es un caso distinto del de moléculas similares tratado por Chapman-Cowling para evaluar la contribución para la velocidad de difusión.

$f^{(2)}$ se ha aproximado por el primer orden en el método de Enskog (o Chapman-Cowling), es posible considerar $f^{(2)} = 0$ que es el caso tratado en todos los trabajos en enjambres y que corresponde a tomar la función de distribución del gas como una Maxwelliana. Los resultados así obtenidos se expresan en términos de ciertas integrales en las que aparece el potencial de interacción, las cuales han sido evaluadas para un potencial central cuya dependencia es de la forma $r^{-(v+1)}/(v+1)$ con $v \in \mathbb{N}$ y $v \geq 4$.

En los cálculos realizados en el régimen de Burnett hemos tomado por simplicidad el caso unidimensional y la condición $\nabla \cdot \bar{C} = 0$ que, como hemos visto en el capítulo II, es necesaria para que el método de Chapman-Enskog sea consistente matemáticamente. La relación $\nabla \cdot \bar{C} = 0$ es claramente un caso particular de esta condición.

La ecuación para Ω obtenida en base a las con-

sideraciones anteriores es:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -(\omega + \frac{e_0 D E}{\epsilon_1} + \beta_1) \frac{\partial n_A}{\partial z} + (D + \beta_2) \frac{\partial^2 n_A}{\partial z^2}$$

donde β_1 y β_2 son proporcionales a $v \cdot \vec{c}$ (ver ec.86). Es interesante notar que no se obtienen derivadas de tercer orden en la posición como en la ecuación (1). Si $v \cdot \vec{c} = 0$ y utilizamos la identificación usual de la velocidad de deriva obtenemos que no existen modificaciones a relación de Einstein-Townsend y que la ecuación, tipo difusión resultante es la misma que en el régimen de Navier-Stokes:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -v \frac{\partial n_A}{\partial z} + D \frac{\partial^2 n_A}{\partial z^2}$$

Como se ha visto, es posible obtener la ecuación tipo difusión utilizada en los experimentos (ec.(3)) y la relación de Einstein-Townsend cuando uno utiliza la identificación usual de la velocidad de deriva y la condición $v \cdot \vec{c} = 0$. Además los resultados en el régimen de Navier-Stokes y Burnett, son los mismos en estas circunstancias. Sin embargo la relación $v \cdot \vec{c} = 0$ es en nuestra opinión demasiado restrictiva ya que sabemos que la densidad total de número es la que es constante y no la densidad total de masa, si esta última fuera constante se tendría que en efecto $v \cdot \vec{c} = 0$. Existe una situación particular en la cual es plausible tomar $\vec{c} = \vec{c}_0$ teniéndose que $v \cdot \vec{c} = 0$, esta corresponde a tomar $n_A \approx n_A$ como por ejemplo corresponde a átomos simplemente ionizados moviéndose en un gas de estos átomos. Por supuesto este caso no ha sido contemplado por noso-

tros ya que hemos tomado la aproximación de Lorentz.

Si $\nabla \cdot \vec{c} \neq 0$ pero $\nabla(\nabla \cdot \vec{c}) = 0$ como debe de suceder para que el método de Chapman-Enskog sea consistente matemáticamente, la situación cambia drásticamente aún utilizando la identificación usual de la velocidad de deriva, ya que en éste caso la relación de Einstein-Townsend sigue siendo válida (en el régimen de Navier-Stokes) pero la ecuación de difusión toma la forma:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -(\omega + v_d) \frac{\partial n_A}{\partial z} + D \frac{\partial^2 n_A}{\partial z^2}$$

En este caso unidimensional no es posible argumentar que

$\omega \frac{\partial n_A}{\partial z} = 0$ y tenemos un término adicional en la deriva.

Si uno considera el régimen de Burnett, se sigue que la relación de Einstein-Townsend se ve modificada y la ecuación para n_A toma la forma:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -(\omega + v_d^*) \frac{\partial n_A}{\partial z} + D^* \frac{\partial^2 n_A}{\partial z^2}$$

donde v_d^* es la velocidad de deriva a segundo orden y D^* es un nuevo coeficiente de difusión que es la suma de D y una parte proporcional a $\nabla \cdot \vec{c}$. La característica principal de estos coeficientes de transporte es que tienen una parte proporcional a la divergencia de la velocidad de masa teniéndose por tanto que éstos dependen de las condiciones iniciales y/o de contorno impuestas sobre \vec{c} . Por tanto ante distintas condiciones de contorno (geometría) son distintas. Este trabajo no es de ninguna manera sencillo y será analizado en un futuro así como la evaluación de $\nabla \cdot \vec{c}$.

Hasta aquí hemos analizado las conclusiones obtenidas utilizando la identificación usual de la velocidad de deriva y veremos ahora que se puede concluir si identificamos la velocidad de deriva con la de número. Cabe aclarar que además de lo mencionado en el capítulo III, la posibilidad de esta identificación se sugirió como una posible forma de explicar la dependencia de la movilidad como función de la densidad y el fenómeno de difusión en retroceso. En este trabajo nos avocamos solamente al segundo caso.

Utilizando esta identificación, la ecuación que se obtiene en el régimen de Navier-Stokes es la siguiente:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = - (\bar{u} + \frac{e_0 D_0}{\rho} \bar{E}) \cdot \nabla n_A + D \nabla^2 n_A$$

Si $\nabla \cdot \bar{C} \neq 0$ se ha mostrado en el capítulo III que esta ecuación se puede reescribir como:

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = - \bar{u}_a \cdot \nabla n_A + D : \nabla (\nabla n_A)$$

teniéndose como resultado que la difusión es anisotrópica. Este hecho es resultado de la identificación propuesta y la condición de consistencia matemática $\nabla (\nabla \cdot \bar{C}) = 0$. Notamos que en éste caso la ecuación con difusión anisotrópica es equivalente a una ecuación con difusión isotrópica con un término adicional en la deriva, si ésta equivalencia es cierta puede en principio checar experimentalmente, no se ha hecho debido a que el análisis no es directo y habría que hacer un estudio exhaustivo sobre los experimentos de difusión isotrópica y anisotrópica.

Por último damos las conclusiones obtenidas al analizar el fenómeno de difusión en retroceso que como hemos mencionado se le ha considerado como un fenómeno para el cual es necesaria la consideración de regímenes mas alla del de Navier-Stokes. Hemos visto que si uno utiliza una ecuación tipo difusión anisotrópica y utiliza la teoría desarrollada por Dahlquist⁽⁶¹⁾ entonces los resultados teóricos corresponden con los experimentales para el Argón. La discrepancia máxima ocurre a campos grandes y es del orden de un 20%, desgraciadamente en el artículo de Dahlquist no se reporta el error experimental, pero de acuerdo con el estatus de otros experimentos podría uno pensar en que su incertidumbre pueda ser del 10%. Los cálculos que hemos realizado muestran por tanto que si la difusión es anisotrópica, los resultados teóricos obtenidos mejoran bastante y el fracaso del tratamiento dado por Dahlquist para el caso de gases monoatómicos es debido a que utilizó difusión isotrópica. Por otro lado el excelente acuerdo entre teoría y experimento para gases poliatómicos (N_2) basado en difusión isotrópica deja de sostenerse al introducir el hecho de que la difusión es anisotrópica. Dado que nosotros hemos tomado colisiones elásticas para obtener los resultados puede pensarse entonces que esta falla sea debida a la necesidad de introducir colisiones inelásticas. Cabe aclarar que los resultados obtenidos para el fenómeno de difusión en retroceso parten de una ecuación con difusión anisotrópica y es indepen-

diente de la teoría utilizada para establecer el fenómeno de anisotropía. Por tanto tomando como cierto el fenómeno vemos que la concordancia entre el experimento y la teoría de dada por Dahlquist es fortuita al menos en lo que respecta al nitrógeno.

Como conclusión final podemos decir que no se ha obtenido una ecuación con derivadas espaciales de tercer orden en el régimen de Burnett y que no parece ser necesario introducirla para explicar el fenómeno de difusión en retroceso para gases monoatómicos ya que basta considerar la anisotropía en la difusión para explicar los resultados experimentales.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Chapman S. y Cowling T.G.
"The mathematical theory of Non Uniform Gases".
Cambridge University Press 1970.
- 2.- Hirschfelder J.O. Charles C.F. B.R. Byron
Molecular theory of Gases and Liquids.
Wiley 1954.
- 3.- Akhieze A.I. y Peletminskii
"Methods of Statistical Physics".
Pergamon Press, 1981.
- 4.- Resibois P. y H. De Leener
Classical Kinetic theory of Fluids
Wiley, 1977.
- 5.- Thomson J.J. y Thompson G.P.
Conduction of Electricity through Gases.
Dover, New York. vol I, 1982. vol. II 1933.
- 6.- L.S. Garcia-Colin
Physica
118 A (1983) 341
- 7.- J. Kestin, S.T. R. and W.A. Wakeham
Physica
58 (1972) 165.
J. Kestin, S.T. Ro and W.A. Wakeham,
J. Chem. Phy
56 (1972) 4119
J. M. Hellemans, J. Kestin and S.T. Ro
Physica 71 (1974) 1.
- 8.- A. Boushehri, L.A. Viehland y E.A. Mason
Physica
91A (1978), 424.
- 9.- a) Grad H.,
Comu. Pure and Appl. Math.
2, 334 (1949), 331
b) Grad H.,
Handbuck der Physik,
Vol. 12, ed. Flugge. (1958), Springer-Verlag.

- 10.- Kihara T.
Rev. Mod. Phys.
24 (1952) 45.
- 11.- Wannier G.H. Bell Syst
Bell Syst. tech. J.
32 (1953), 170.
- 12.- Kumar K., Skullerud H.R. y Robson R.E.
Aust. J. Phys.
26 (1980) 157.
- 13.- Huxley L.G.H. y Crompton R.W.
The Diffusion and Drift of Electrons in Gases
Wiley 1974.
- 14.- Whealton J.H.
Phys. Rev. A.
11 (1975) 297.
- 15.- Kumar K. y Robson R.E.
Aust. J. Phys.
26 (1973) 157.
- 16.- Referencias 12, 13.
- 17.- Referencia 1 pag. 170.
- 18.- Referencia 1 capítulo 19, pag. 361
- 19.- Allis, W.P.
En "Handbuck der Physik".
(Ed. S. Flüge) vol. 21 p. 383 (Springer-
Verlag: Berlin)
- 19a.- Milby H.B., Watts R.O., Robson R.E. y Elford M.T.
Aus. J. Phys.
27 (1974) 787.
- 20.- Mason E.A. y Schamp H.W.,
Ann. Phys. (NY) 4 (1958) 233.
- 21.- Referencia 1 pag 362.
- 22.- Referencia 1 pag. 363.

- 23.- Currie L.G.,
"Fundamental Mechanics of Fluids"
Mc. Graw-Hill, 1974.
- 24.- Referencia 4 pag. 106, Referencia 9.a pag 254
- 25.- Referencia 4 pag 111.
- 26.- Referencia 9.a. pag. 260 eq. (25.8)
- 27.- Referencia 9.a. pag. 254 en referencia a Chapman
y Cowling⁽¹⁾ pag. 174.
- 29.- Referencia 4 pag. 117 ec. IV. 222.
- 30.- Kihara T.
Rev. Mod. Phys. 25 (1953) 844
22 (1953) 844.
- 31.- Whealton J.H. y Mason E.A.
- 32.- Weinert V. y Mason E.A.
Phys. Rev.
A 21 (1980) 681.
- 33.- Skullerud H.R.,
Aust. J. Phys.
27 (1974) 195.
- 34.- Parker. J.H., Jr.,
Phys. Rev.
132 (1963) 2096.
JJ. Lowke, Phys R
Phys Rev.
121 (1969) 290.
- 35.- Referencias 10 y 15.
- 36.- Bederson B. y Kieffer L.J.
Reviews of Modern Physics.
43 (1971) 601.
- 37.- Cherrington B.E.,
"Gaseous Electronics and Gas Lasers"
Oxford (G.B.), Pergamon 1979

- 38.- Lin S.I., Robson R.E. y Mason E.A.
J. Chem. Phys.
71 (1979) 3483.
- 39.- Referencia 15 pag. 158
- 39.a.- Robson R.E.
Phys. Rev. A,
13 (1976), 1536
- 39.b.- Kumar K.
- 40.- Ferziger J.H. y Kaper H.G.
"Mathematical theory of Transport Processes
in Gases"
(North Holland; Amsterdam 1972)
- 41.- Referencia 1 pag. 134
- 42.- Referencia 1 pag. 137
- 43.- Referencia 1 pag. 136
- 44.- Referencia 1 pag. 138
- 45.- Referencia 1 pag. 82
- 46.- Referencia 1 pag. 139
- 47.- Referencia 1 capítulo 9
- 48.- Chapman S. y Cowling T.G.
Proc. R. Soc. A
179 (1941) 179
- 49.- Referencia 2 pag. 516-519
- 50.- Referencias 13, 39.b y 57.
- 51.- Referencia 1 pag. 142 ec. (8.4,7)
- 52.- Townsend y Bailey
"The Behavior of slow Electrons in Gases"
Bradbury N.E. y Nielsen R.A.
Amalgamated Wireless Limited, Sydney, 1941
p. 91-93.

- 53.- Pack J.L. y Phelps A.V.
Phys. Rev.
121 (1961) 798
Bradbury N.E. y Nielsen R.A.
Phys. Rev.
49 (1936) 388.
- 54.- Las siguientes referencias son representativas del
método de Townsend-Huxley.
- Crompton R.W. y Jory R.L.
Aust. J. Phys
15 (1962) 451.
- Hurst C.A. y Liley B.S.
Aust. J. Phys
18 (1965) 521
- Crompton R.W.
Aust. J. Phys.
22 (1972) 409
- Crompton R.W. Elford M.T. y Gascoigne J.
Aust J. Phys.
18 (1965) 409.
- Huxley L.G.H. y Crompton R.W.
Proc. phys. Soc.B
68 (1955) 381
- Huxley L.G.H.
Aust. J. Phys.
25 (1972) 43
- Warren R.W. y Parker J.H.
Physical Review
128 (1962) 2661
- 55.- Hurst G. S., O'Kelly L.B.O., Wagner E.B. y
Stockdale J.A.
The Journal of Chemical Physics
39 (1963) 1341

Hurst G.S. y Parks J.E.,
The Journal of chemical Physics
45 (1966) 282.

Wagner E.B. Davis F.J. y Hurst G.S.
The Journal of Chemical Physics
47 (1967) 3138

- 56.- Las derivaciones teóricas del fenómeno de anisotropía en la difusión puede consultarse en las referencias: 15, 32, 34, además:

Skullerud H.R.
J. Phys. B
2 (1969) 696

Skullerud H.R.
J. Phys. B
9 (1976) 535

Una derivación del hecho basándose en Termodinámica de procesos irreversibles puede encontrarse en:

Robson R.E.
Aust. J. Phys.
25 (1972) 685

- 57.- Elford M.T. en
Case Studies in Atomic Collisions
Eds. MC. Daniel y MR. Mc. Dowell,
North-Holland
159 (1972) vol. 2 p.p. 91.

- 58.- Lowke J.J.
Aust. J. Phys.
12 (1962) 39

- 59.- Lowke J.J.
Aust. J. Phys
16 (1963) 115.

- 60.- Whealton J.H.
J. Phys. B: Atom, Mol. Phys.
7 (1974) 1602.
- 61.- Dahlquist J.A.
Phys. Rev.
128 (1962) 1988
- 62.- Theobald J.K.
J. Appl. Phys.
24 (1953) 123.
- 63.- Referencias 55 y 56
- 64.- Crompton R.W.
Aust. J. Phys.
25 (1972) 409.

~~Se concluye que solo para casos en los cuales la sección eficaz de transferencia de momento es independiente de la energía, los resultados utilizando el método de Townsend-Huxley son aceptables. Como para Argón se sabe la existencia del efecto Ramsauer⁽⁵⁾ esto pone en duda los datos obtenidos para Argón.~~

- 65.- Referencia 1 pag. 282 ec. (15.2,7)
- 66.- Referencia 1 pag. 124 ec. (7.31,7)
- 67.- Referencia 1 pag. 188
- 68.- Referencia 1 pag. 189
- 69.- Referencia 1 pag. 190 ec. (10.51,I)
- 70.- Referencia 1 pag. 172
- 71.- Referencia 1 pag. 280
- 72.- Referencia 1 pag. 171

NOTAS:

- 1.- En el caso de Nitrogeno hemos tomado la energía a que se encuentran separados los niveles vibracionales típicos que son del orden de $3 \text{ eV}^{(5)}$. La diferencia entre niveles rotacionales es aún más pequeña⁽⁵⁾ por lo que nuestra estimación está sobreestimada.
- 2.- Lo que aquí entendemos por puntos centrales de repulsión es cuando el potencial de interacción está dado por:

$$\phi(r) = \frac{K_{12}}{(r-1)} r^{-(v-1)} \quad v \geq 5$$

siendo K_{12} un factor constante. El modelo de Maxwell corresponde a $v=5$, el caso de esfera dura puede ser tomando $v \rightarrow \infty$ y $K_{12}^v \rightarrow \sigma_{12}$. Lo anterior puede consultarse en el capítulo 10 de la referencia 1.

- 3 Para obtener ésta ecuación se ha utilizado la ecuación A.II.31 del apéndice II.
- 4 Se ha hecho uso de la ecuación (98).
- 5 Los valores de las integrales para el modelo de Maxwell están dados en el apéndice III, ver ecuaciones A.III.16 - A.III.23. Para checar que la ecuación es dimensionalmente correcta conviene notar que $\left(\frac{K_{12}}{2\pi r}\right)^{1/2}$ tiene dimensiones de longitud⁽⁷²⁾.

APENDICE I

Para conocer explícitamente las contribuciones a segundo orden para el tensor de presión y la velocidad de difusión, es necesario evaluar las cantidades T^i definidas por la ecuación (63). Dado que $\bar{v}_i = v_i(\bar{c}_i^*) \bar{c}_i$ y $\bar{E}_i = E_i(\bar{c}_i^*) \bar{c}_i \bar{c}_i$ las ecuaciones (64) y (65) toman la forma:

$$\frac{P^{(2)}}{2kT} = - \sum_{i=A}^0 \int \bar{E}_i T^i{}^{par} d\bar{c}_i$$

y

$$\langle \bar{c}_i \rangle^{(2)} - \langle \bar{c}_i \rangle^{(1)} = - \frac{1}{n} \sum_{i=A}^0 \int \bar{E}_i T^i{}^{non} d\bar{c}_i \quad \dots(A.I.0)$$

donde $T^i{}^{par}$ es la parte par en \bar{c}_i de T^i .

Procedemos a evaluar la cantidad T^i para posteriormente extraer su parte non, ya que haciendo esto podemos comparar con el resultado dado por Chapman y Cowling⁽⁴⁸⁾ para $T^i{}^{con}$. Evaluamos T^i considerando cada uno de los términos que la componen. Sustituyendo $\bar{A}_i = A_i(\bar{c}_i^*) \bar{c}_i$, $\bar{v}_i = v_i(\bar{c}_i^*)$ y $\bar{E}_i = E_i(\bar{c}_i^*) \bar{c}_i \bar{c}_i$ en las ecuaciones (51) las funciones de distribución a primer orden $f^{i(1)}$ se pueden escribir como:

$$f^{A(1)} = A_1' \bar{c}_1 \cdot \nabla T + D_1' \bar{c}_1 \cdot \bar{J}_{12} + B_1' \bar{c}_1 \bar{c}_1 : \nabla \bar{c}$$

$$f^{0(1)} = A_2' \bar{c}_0 \cdot \nabla T + D_2' \bar{c}_0 \cdot \bar{J}_{12} + B_2' \bar{c}_0 \bar{c}_0 : \nabla \bar{c}$$

...(A.I.1)

donde:

$$A_i' = - \frac{f^{i(0)}}{T} A_i(\bar{c}_i^*) \quad i = A, 0 \quad (A=1, 0 \quad B=2)$$

A.I.2)

$$B_i^1 = -2 f^{i(0)} B_i(\vec{a}_i^2)$$

$$D_i^1 = -f^{i(0)} D_i(\vec{a}_i^2) \quad i=1,2 \quad (A.I.2)$$

... (A.I.2)

Es conveniente tener presente las expresiones de π^A y π^B :

$$\begin{aligned} \pi^A = & \frac{\partial_i f^{A(0)}}{\partial t} + \frac{D_i f^{A(0)}}{\partial t} + \left(\vec{F}_A - \frac{D_i \vec{a}_i^0}{\partial t} \right) \cdot \nabla_{\vec{a}_i} f^{A(0)} + \vec{a}_i \cdot \nabla_{\vec{p}} f^{A(0)} \\ & - \left(\nabla_{\vec{a}_i} f^{A(0)} \vec{a}_i \right) : \nabla \vec{a}_i^0 + J_{AA}(f^{A(0)} f^{A(0)}) + J_{A0}(f^{A(0)} f^{0(0)}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \pi^B = & \frac{\partial_i f^{B(0)}}{\partial t} + \frac{D_i f^{B(0)}}{\partial t} + \left(\vec{F}_B - \frac{D_i \vec{a}_i^0}{\partial t} \right) \cdot \nabla_{\vec{a}_i} f^{B(0)} + \vec{a}_i \cdot \nabla_{\vec{p}} f^{B(0)} \\ & - \left(\nabla_{\vec{a}_i} f^{B(0)} \vec{a}_i \right) : \nabla \vec{a}_i^0 + J_{BB}(f^{B(0)} f^{B(0)}) + J_{0B}(f^{0(0)} f^{B(0)}) \end{aligned}$$

... (A.I.3)

A.I.1) Evaluación de $\frac{\partial_i f^{A(0)}}{\partial t}$

Como $f^{A(0)} = n_A \left(\frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_A \vec{a}_i^2}{2kT} \right)$ y

$\frac{\partial_i f^{A(0)}}{\partial t} = f^{A(0)} \frac{\partial_i \ln f^{A(0)}}{\partial t}$ se sigue:

$$\begin{aligned} \frac{\partial_i f^{A(0)}}{\partial t} &= f^{A(0)} \left[\frac{\partial_i n_A}{n_A} - \frac{3}{2} \frac{\partial_i T}{T} - \frac{m_A}{2k} \frac{\partial_i}{\partial t} \left(\frac{\vec{a}_i^2}{T} \right) \right] \\ &= f^{A(0)} \left[\frac{1}{n_A} \frac{\partial_i n_A}{\partial t} + (\vec{a}_i^2 - \frac{3}{2}) \frac{1}{T} \frac{\partial_i T}{\partial t} - \frac{m_A}{2kT} \frac{\partial_i \vec{a}_i^2}{\partial t} \right] \\ &= f^{A(0)} \left[\frac{1}{n_A} \frac{\partial_i n_A}{\partial t} + (\vec{a}_i^2 - \frac{3}{2}) \frac{1}{T} \frac{\partial_i T}{\partial t} - \frac{m_A}{2kT} \vec{a}_i \cdot (\nabla \cdot \vec{p}^{(0)}) \right] \end{aligned}$$

... (A.I.4)

en la última igualdad se hizo uso de las relaciones

(44) . Las cantidades $\frac{\partial_i n_A}{\partial t}$ y $\frac{\partial_i T}{\partial t}$ también pueden ser evaluadas y es fácil ver de las ecuaciones

(44) que dan contribuciones pares en \vec{a} .

Para $\frac{\partial f^{(n)}}{\partial t}$ se tiene una expresión análoga:

$$\frac{\partial f^{(n)}}{\partial t} = f^{(n)} \left[\frac{1}{n_0} \frac{\partial n_0}{\partial t} + (e_0 - \frac{1}{2}) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{u_0}{c_0 T} \vec{a}_0 \cdot (\nabla \cdot \vec{p}^{(n)}) \right]$$

A.I.2) Evaluación de $\frac{D_0 f^{(n)}}{D_0 t}$ y $D_0 \frac{f^{(n)}}{D_0 t}$

Tomando en cuenta las ecuaciones A.I.1 se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{D_0 f^{(n)}}{D_0 t} = & A_1 \frac{D_0}{D_0 t} (\vec{a} \cdot \nabla T) + \vec{a}_0 \cdot \nabla T \frac{D_0 A_1}{D_0 t} + B_1 \frac{D_0}{D_0 t} (\vec{a}_0 \cdot \vec{a} : \nabla \vec{c}) \\ & + (\vec{a}_0 \cdot \vec{a} : \nabla \vec{c}) \frac{D_0 B_1}{D_0 t} + D_1 \frac{D_0}{D_0 t} (\vec{a} \cdot \vec{a}_{12}) + \vec{a}_0 \cdot \vec{a}_{12} \frac{D_0 D_1}{D_0 t} \end{aligned}$$

...(A.I.5)

Como A_1 , B_1 y D_1 dependen de \vec{a} , $n_0 = n_0^*$ y T podemos escribir al utilizar la regla de la cadena:

$$\frac{D_0 A_1}{D_0 t} = \frac{\partial A_1}{\partial \vec{a}^2} \frac{D_0 \vec{a}^2}{D_0 t} + \frac{\partial A_1}{\partial T} \frac{D_0 T}{D_0 t} + \frac{\partial A_1}{\partial n_0^*} \frac{D_0 n_0^*}{D_0 t}$$

$$\frac{D_0 B_1}{D_0 t} = \frac{\partial B_1}{\partial \vec{a}^2} \frac{D_0 \vec{a}^2}{D_0 t} + \frac{\partial B_1}{\partial T} \frac{D_0 T}{D_0 t} + \frac{\partial B_1}{\partial n_0^*} \frac{D_0 n_0^*}{D_0 t}$$

$$\frac{D_0 D_1}{D_0 t} = \frac{\partial D_1}{\partial \vec{a}^2} \frac{D_0 \vec{a}^2}{D_0 t} + \frac{\partial D_1}{\partial T} \frac{D_0 T}{D_0 t} + \frac{\partial D_1}{\partial n_0^*} \frac{D_0 n_0^*}{D_0 t}$$

Por analogía con Chapman y Cowling⁽⁶⁵⁾ tomamos -
 $\frac{D_0 \vec{a}^2}{D_0 t} = 0$, como además $\frac{D_0 n_0^*}{D_0 t} = 0$ (ver abajo de ec. 45) se concluye:

$$\frac{D_0 A_1}{D_0 t} = - \frac{1}{c_0 T} \Delta \frac{\partial A_1}{\partial T}$$

$$\frac{D_0 D_1}{D_0 t} = - \frac{1}{c_0 T} \Delta \frac{\partial D_1}{\partial T}$$

A.I.4)

$$\frac{D_0 B_1}{D t} = \frac{\partial B_1}{\partial T} \frac{D_0 T}{D t}$$

...(A.I.6)

Haciendo uso de las ecuaciones (44):

$$\frac{D_0 A_1}{D t} = -\frac{2}{3} T \Delta \frac{\partial A_1}{\partial T}$$

$$\frac{D_0 D_1}{D t} = -\frac{2}{3} T \Delta \frac{\partial D_1}{\partial T}$$

$$\frac{D_0 B_1}{D t} = -\frac{2}{3} T \Delta \frac{\partial B_1}{\partial T}$$

...(A.I.7)

Usando nuevamente $\frac{D_0 \vec{c}_a}{D t} = 0$ es fácil ver que:

$$\frac{D_0}{D t} (\vec{c}_1 \cdot \nabla T) = \vec{c}_1 \cdot \frac{D_0 \nabla T}{D t}$$

$$\frac{D_0}{D t} (\vec{c}_1 \vec{c}_1 : \nabla \vec{c}_1) = \vec{c}_1 \vec{c}_1 : \frac{D_0 \nabla \vec{c}_1}{D t}$$

$$\frac{D_0}{D t} (\vec{c}_1 \cdot \vec{a}_{12}) = \vec{c}_1 \cdot \frac{D_0 \vec{a}_{12}}{D t}$$

...(A.I.8)

Sustituyendo las ecuaciones (A.I.7) y (A.I.8) se concluye finalmente que:

$$\frac{D_0 f^{(1)}}{D t} = A_1 \vec{c}_1 \cdot \frac{D_0 \nabla T}{D t} - \frac{2}{3} T \Delta \vec{c}_1 \cdot \nabla T \frac{\partial A_1}{\partial T} + B_1 \vec{c}_1 \vec{c}_1 : \frac{D_0 \nabla \vec{c}_1}{D t}$$

$$- \frac{2}{3} T \Delta (\vec{c}_1 \vec{c}_1 : \nabla \vec{c}_1) \frac{\partial B_1}{\partial T} + D_1 \vec{c}_1 \cdot \frac{D_0 \vec{a}_{12}}{D t} - \frac{2}{3} T \Delta \vec{c}_1 \cdot \vec{a}_{12} \frac{\partial D_1}{\partial T}$$

...(A.I.9)

Para $\frac{D_0 f^{(1)}}{D t}$ se tiene una expresión análoga.

A.I.3) Evaluación de $(\bar{F}_x - \frac{D_0 \bar{C}}{D_+}) \cdot \nabla_{\bar{C}} f^{A(1)}$ y $(\bar{F}_0 - \frac{D_0 \bar{C}}{D_+}) \cdot \nabla_{\bar{C}} f^{A(1)}$

Evaluaremos primero $\nabla_{\bar{C}} f^{A(1)}$:

$$\begin{aligned} \nabla_{\bar{C}} f^{A(1)} = & A_1 \nabla T + 2 \bar{C}_x \frac{\partial A_1}{\partial \bar{C}_x} \bar{C}_x \cdot \nabla T + D_1 \bar{d}_{12} + 2 \bar{C}_x \frac{\partial D_1}{\partial \bar{C}_x} (\bar{C}_x \cdot \bar{d}_{12}) \\ & + 2 \bar{C}_x \frac{\partial D_1}{\partial \bar{C}_x} \bar{C}_x \cdot \nabla \bar{C} + 2 B_1 \bar{C}_x \cdot \nabla \bar{C} \end{aligned} \quad \dots(A.I.10)$$

Se ha utilizado el que si \bar{W} es un tensor de orden 2 independiente de \bar{C}_x entonces $\nabla_{\bar{C}} (\bar{W} : \bar{C}_x \bar{C}_x) = 2 \bar{W} \cdot \bar{C}_x$, donde \bar{W} es la parte simétrica del tensor sin traza.

Es conveniente transformar la cantidad $(\bar{F}_x - \frac{D_0 \bar{C}}{D_+})$ para compararla con los resultados obtenidos por Chapman y Cowling (48).

De las ecuaciones II.b.7 tenemos:

$$\bar{F}_x - \frac{D_0 \bar{C}}{D_+} = \bar{F}_x - \frac{1}{\bar{c}} (c_x \bar{F}_x + c_0 \bar{F}_0) + \frac{\nabla P}{\bar{c}} \quad \dots(A.I.11)$$

Por otro lado la expresión para \bar{d}_{12} , dada abajo de las ecuaciones (50), puede transformarse para obtener:

$$\bar{d}_{12} = n_1^2 \nabla \ln P_1 - \frac{c_x c_0}{P \bar{c}} (\bar{F}_x - \bar{F}_0) - \frac{c_x}{P \bar{c}} \nabla P \quad \dots(A.I.12)$$

donde $P_1 = n_1^2 P$. Utilizando (A.I.12). (A.I.11) queda en la forma:

$$(\bar{F}_x - \frac{D_0 \bar{C}}{D_+}) = \frac{P}{c_x} \nabla \ln P + \frac{\nabla P}{n_1 c_x} - \frac{P}{c_x} \bar{d}_{12}$$

Por tanto, al tomar en cuenta A.I.10 se tiene:

$$\begin{aligned}
(f_A - \frac{D_A \bar{C}_A}{\rho_A}) \cdot \nabla_{\mathcal{L}} f^{(A)} &= \frac{A_1 P}{n_{AA}} \nabla T \cdot \nabla n_A^* + \frac{A_1 P}{n_{AA}} \nabla T \cdot \nabla P - \frac{A_1 P}{\rho_A} \nabla T \cdot \bar{d}_{12} + \frac{2P}{\rho_A} \frac{\partial \rho_A}{\partial \bar{d}_{12}} (\bar{d}_{12} \cdot \nabla T) (\bar{d}_{12} \cdot \nabla n_A^*) \\
&+ \frac{2 \bar{d}_{12} \cdot \nabla T}{n_{AA}} \frac{\partial \rho_A}{\partial \bar{d}_{12}} \bar{d}_{12} \cdot \nabla P - \frac{2P}{\rho_A} \bar{d}_{12} \cdot \nabla T \bar{d}_{12} \cdot \bar{d}_{12} + \frac{P \rho_A}{\rho_A} \nabla n_A^* \cdot \bar{d}_{12} \\
&+ \frac{D_1}{n_{AA}} \nabla P \cdot \bar{d}_{12} - \frac{D_1 P}{\rho_A} \bar{d}_{12} \cdot \bar{d}_{12} + \frac{2P}{\rho_A} \frac{\partial \rho_A}{\partial \bar{d}_{12}} (\bar{d}_{12} \cdot \bar{d}_{12}) (\bar{d}_{12} \cdot \nabla n_A^*) \\
&+ \frac{2 \bar{d}_{12} \cdot \bar{d}_{12}}{n_{AA}} \frac{\partial \rho_A}{\partial \bar{d}_{12}} \bar{d}_{12} \cdot \nabla P - \frac{2P}{\rho_A} \frac{(\bar{d}_{12} \cdot \bar{d}_{12})^2}{\rho_A} \frac{\partial \rho_A}{\partial \bar{d}_{12}} + \frac{2P}{\rho_A} \frac{\partial \rho_A}{\partial \bar{d}_{12}} (\bar{d}_{12} \cdot \nabla \bar{d}_{12}) (\bar{d}_{12} \cdot \nabla n_A^*) \\
&+ \frac{2 (\bar{d}_{12} \cdot \nabla \bar{d}_{12}) P}{\rho_A} \frac{\partial \rho_A}{\partial \bar{d}_{12}} \bar{d}_{12} \cdot \nabla P - \frac{2P}{\rho_A} \frac{\partial \rho_A}{\partial \bar{d}_{12}} (\bar{d}_{12} \cdot \nabla \bar{d}_{12}) (\bar{d}_{12} \cdot \bar{d}_{12}) \\
&+ \frac{2P}{\rho_A} \bar{d}_{12} \cdot (\bar{d}_{12} \cdot \nabla \bar{d}_{12}) \cdot \nabla n_A^* + \frac{2 \rho_A}{n_{AA}} (\bar{d}_{12} \cdot \nabla \bar{d}_{12}) \cdot \nabla P - \frac{2P}{\rho_A} \bar{d}_{12} \cdot (\bar{d}_{12} \cdot \nabla \bar{d}_{12}) \cdot \bar{d}_{12}
\end{aligned}$$

...(A.I.13)

Es conveniente extraer la parte non en \bar{d}_{12} de la expresión anterior, teniendose:

$$\begin{aligned}
[(f_A - \frac{D_A \bar{C}_A}{\rho_A}) \cdot \nabla_{\mathcal{L}} f^{(A)}]^{non} &= \frac{2P}{\rho_A} \frac{\partial \rho_A}{\partial \bar{d}_{12}} (\bar{d}_{12} \cdot \nabla \bar{d}_{12}) (\bar{d}_{12} \cdot \nabla n_A^*) + \frac{2P}{\rho_A} \frac{\partial \rho_A}{\partial \bar{d}_{12}} (\bar{d}_{12} \cdot \nabla P) (\bar{d}_{12} \cdot \nabla \bar{d}_{12}) \\
&+ \frac{2P}{\rho_A} \bar{d}_{12} \cdot (\bar{d}_{12} \cdot \nabla \bar{d}_{12}) \cdot \nabla n_A^* + \frac{2 \rho_A}{n_{AA}} (\bar{d}_{12} \cdot \nabla \bar{d}_{12}) \cdot \nabla P \\
&- \frac{2P}{\rho_A} \frac{\partial \rho_A}{\partial \bar{d}_{12}} (\bar{d}_{12} \cdot \nabla \bar{d}_{12}) (\bar{d}_{12} \cdot \bar{d}_{12}) - \frac{2P}{\rho_A} \bar{d}_{12} \cdot (\bar{d}_{12} \cdot \nabla \bar{d}_{12}) \cdot \bar{d}_{12}
\end{aligned}$$

...(A.I.14)

Para $(f_A - \frac{D_A \bar{C}_A}{\rho_A}) \cdot \nabla_{\mathcal{L}} f^{(A)}$ se puede hacer un cálculo análogo.

A.I.4) Evaluación de $\bar{d}_{12} \cdot \nabla_{\mathcal{L}} f^{(A)}$.

Considerando r , \bar{d}_{12} y t como variables independientes, un cálculo directo muestra que:

$$\begin{aligned}
 \nabla_r f^{(1)} &= A: \underline{d}_r \cdot \nabla(\nabla T) + B: \nabla_r (\underline{d}_r \underline{d}_r : \nabla \underline{d}) + C: \underline{d}_r \cdot \nabla \underline{d}_r \\
 &+ \left(\frac{\partial A}{\partial T} \nabla T + \frac{\partial A}{\partial n_s} \nabla n_s \right) (\underline{d}_r \cdot \nabla T) \\
 &+ \left(\frac{\partial B}{\partial T} \nabla T + \frac{\partial B}{\partial n_s} \nabla n_s \right) \underline{d}_r \underline{d}_r : \nabla \underline{d} \\
 &+ \left(\frac{\partial C}{\partial T} \nabla T + \frac{\partial C}{\partial n_s} \nabla n_s \right) \underline{d}_r \cdot \underline{d}_r
 \end{aligned}$$

... (A.I.15)

De A.I.15 es inmediato obtener $\underline{d}_r \cdot \nabla_r f^{(1)}$, la parte non de esta cantidad es:

$$\begin{aligned}
 (\underline{d}_r \cdot \nabla_r f^{(1)})^{non} &= B: \nabla_r (\underline{d}_r \underline{d}_r : \nabla \underline{d}) + \frac{\partial B}{\partial T} \underline{d}_r \cdot \nabla T \underline{d}_r \underline{d}_r : \nabla \underline{d} \\
 &+ \frac{\partial B}{\partial n_s} \underline{d}_r \cdot \nabla n_s \underline{d}_r \underline{d}_r : \nabla \underline{d}
 \end{aligned}$$

... (A.I.16)

Notando que $\frac{\partial B}{\partial n_s} = \frac{\partial B}{\partial n_s} \frac{\partial n_s}{\partial n_s}$ y como $\frac{\partial n_s}{\partial n_s} = \frac{n_s}{n_s}$ A.I.16 se puede escribir como:

$$\begin{aligned}
 (\underline{d}_r \cdot \nabla_r f^{(1)})^{non} &= B: \underline{d}_r \cdot \nabla_r (\underline{d}_r \underline{d}_r : \nabla_r \underline{d}) + \frac{\partial B}{\partial T} \underline{d}_r \cdot \nabla T \underline{d}_r \underline{d}_r : \nabla \underline{d} \\
 &+ \frac{n_s}{n_s} \frac{\partial B}{\partial n_s} \underline{d}_r \cdot \nabla n_s \underline{d}_r \underline{d}_r : \nabla \underline{d}
 \end{aligned}$$

... (A.I.17)

La expresión $\underline{d}_r \cdot \nabla_r f^{(1)}$ se puede obtener de la misma forma, solo que no dá un resultado análogo a A.I.17.

A.I.5) Evaluación de $\nabla_{\mathcal{L}} f^{(0)} \mathcal{L} : \nabla \mathcal{L}$

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathcal{L}} f^{(0)} &= A' \nabla \mathcal{T} + 2 \mathcal{L} (\mathcal{L} \cdot \nabla \mathcal{T}) \frac{\partial A'}{\partial \mathcal{L}^2} + D' \mathcal{J}_{12} \\ &+ 2 \mathcal{L} (\mathcal{L} \cdot \mathcal{J}_{12}) \frac{\partial D'}{\partial \mathcal{L}^2} + 2 B' \mathcal{L} \cdot \mathcal{L} : \nabla \mathcal{L} \cdot \mathcal{L} \\ &+ B' \mathcal{L} \cdot \nabla \mathcal{L} \end{aligned}$$

de donde

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathcal{L}} f^{(0)} \mathcal{L} : \nabla \mathcal{L} &= A' \nabla \mathcal{L} \mathcal{L} : \nabla \mathcal{L} + 2 \frac{\partial A'}{\partial \mathcal{L}^2} \mathcal{L} \cdot \nabla \mathcal{L} \mathcal{L} \mathcal{L} : \nabla \mathcal{L} \\ &+ D' \mathcal{J}_{12} \mathcal{L} : \nabla \mathcal{L} + 2 \frac{\partial D'}{\partial \mathcal{L}^2} \mathcal{L} \cdot \mathcal{J}_{12} \mathcal{L} \mathcal{L} : \nabla \mathcal{L} \\ &+ 2 B' (\mathcal{L} \mathcal{L} : \nabla \mathcal{L}) (\mathcal{L} \mathcal{L} : \nabla \mathcal{L}) \\ &+ B' ((\mathcal{L} \cdot \nabla \mathcal{L}) \mathcal{L}) : \nabla \mathcal{L} \end{aligned}$$

utilizando las relaciones $\nabla \mathcal{L} = \nabla \mathcal{L} + \frac{1}{3} \Delta \mathbb{1}$ y $\mathcal{L} \cdot \mathcal{L} = \mathcal{L} \mathcal{L} + \frac{1}{3} \mathcal{L}^2 \mathbb{1}$ siendo $\mathbb{1}$ la diada unidad, se encuentra:

$$\begin{aligned} (\nabla_{\mathcal{L}} f^{(0)} \mathcal{L}) : \nabla \mathcal{L} &= A' (\nabla \mathcal{L} \mathcal{L}) : \nabla \mathcal{L} + 2 \frac{\partial A'}{\partial \mathcal{L}^2} \mathcal{L} \cdot \nabla \mathcal{L} \mathcal{L} \mathcal{L} : \nabla \mathcal{L} \\ &+ \frac{2}{3} \Delta \frac{\partial A'}{\partial \mathcal{L}^2} (\mathcal{L} \cdot \nabla \mathcal{L}) \mathcal{L}^2 + 2 B' (\mathcal{L} \mathcal{L} : \nabla \mathcal{L})^2 \\ &+ \frac{2}{3} \Delta \mathcal{L}^2 B' (\mathcal{L} \mathcal{L} : \nabla \mathcal{L}) + D' \mathcal{J}_{12} \mathcal{L} : \nabla \mathcal{L} \\ &+ 2 \frac{\partial D'}{\partial \mathcal{L}^2} \mathcal{L} \cdot \mathcal{J}_{12} (\mathcal{L} \mathcal{L} : \nabla \mathcal{L}) + \frac{2}{3} \Delta \frac{\partial D'}{\partial \mathcal{L}^2} \mathcal{L} \cdot \mathcal{J}_{12} \\ &+ B' ((\mathcal{L} \cdot \nabla \mathcal{L}) \mathcal{L}) : \nabla \mathcal{L} \end{aligned}$$

...(A.I.18)

Para $(\mathcal{L} \cdot \nabla \mathcal{L}) : \nabla \mathcal{L}$ se tiene una expresión análoga.

A.I.6) Los términos de colisiones.

Tomando en cuenta las ecuaciones A.I.1 podemos es-

cribir:

$$\begin{aligned}
 & J_A(f^{ACU}, f^{ACU}) + J_{A0}(f^{ACU}, f^{ACU}) \\
 = & J_A(A_1 \bar{c}_1 \cdot \nabla T + D_1 \bar{c}_1 \cdot \bar{d}_{12}, A_1 \bar{c}_1 \cdot \nabla T + D_1 \bar{c}_1 \cdot \bar{d}_{12}) \\
 & + J_A(B_1 \bar{c}_1 \bar{c}_1 : \nabla T, A_1 \bar{c}_1 \cdot \nabla T + D_1 \bar{c}_1 \cdot \bar{d}_{12}) \\
 & + J_A(B_1 \bar{c}_1 \bar{c}_1 : \nabla \bar{c}, B_1 \bar{c}_1 \bar{c}_1 : \nabla \bar{c}) + J_A(A_1 \bar{c}_1 \cdot \nabla T + D_1 \bar{c}_1 \cdot \bar{d}_{12}, B_1 \bar{c}_1 \bar{c}_1 : \nabla \bar{c}) \\
 & + J_{A0}(A_1 \bar{c}_1 \cdot \nabla T + D_1 \bar{c}_1 \cdot \bar{d}_{12}, A_2 \bar{c}_0 \cdot \nabla T + D_2 \bar{c}_0 \cdot \bar{d}_{12} + B_2 \bar{c}_0 \bar{c}_0 : \nabla \bar{c}) \\
 & + J_{A0}(B_1 \bar{c}_1 \bar{c}_1 : \nabla \bar{c}, A_2 \bar{c}_0 \cdot \nabla T + D_2 \bar{c}_0 \cdot \bar{d}_{12} + B_2 \bar{c}_0 \bar{c}_0 : \nabla \bar{c})
 \end{aligned}$$

..(A.I.19)

De esta expresión uno puede obtener las partes non y par. Nuevamente para $J_0 + J_{0A}$ se tiene una expresión análoga.

Con todos los cálculos anteriores, es posible determinar T^A , nosotros estaremos interesados en la cantidad T^{A*} definida por:

$$\begin{aligned}
 T^{A*} = & \frac{\partial f^{ACU}}{\partial t} + \frac{D_0 f^{ACU}}{Dt} + \left(\bar{c}_1 - \frac{D_0 \bar{c}_1}{Dt} \right) \cdot \nabla \bar{c} f^{ACU} + \bar{c}_1 \cdot \nabla_r f^{ACU} \\
 & - (\nabla \bar{c} f^{ACU} \bar{c}_1) : \nabla \bar{c}
 \end{aligned}$$

es decir, solo se estudiarán los terminos de arrastre y no los de colisiones. La razón de hacer ésto es debido a que Chapman y Cowling⁽⁴⁸⁾ dan una expresión para $(T^A)^{non}$ y podemos checar si los cálculos que hemos hecho coinciden por los realizados por ellos, además las

expresiones las utilizaremos cuando estudiemos enjambres de partículas cargadas.

De las ecuaciones A.I.4, A.I.9, A.I.14, A.I.16 y A.I.18 tenemos por tanto que:

$$\begin{aligned}
 (\Gamma A^*)^{non} &= - f^{(6)} \frac{m}{e \hbar} \bar{c}_i \cdot (\bar{v} \cdot \mathbf{A}^{(i)}) + A_i \bar{c}_i \cdot \frac{\mathbf{D}_i \nabla}{c^2} - \frac{2}{3} T \Delta \frac{\partial A_i}{\partial t} \bar{c}_i \cdot \mathbf{v} \\
 &+ D_i \bar{c}_i \cdot \frac{\mathbf{D}_i \bar{c}_i}{c^2} - \frac{2}{3} T \Delta \frac{\partial D_i}{\partial t} \bar{c}_i \cdot \bar{c}_i + \frac{2P}{\hbar} \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} (\bar{c}_i \cdot \bar{c}_i : \bar{v} \bar{c}_i) (\bar{c}_i \cdot \mathbf{v} \bar{c}_i) \\
 &+ \frac{2P}{\hbar} \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} (\bar{c}_i \cdot \mathbf{v} \bar{c}_i) (\bar{c}_i \cdot \bar{c}_i : \bar{v} \bar{c}_i) + \frac{2P}{\hbar} \bar{c}_i (\bar{c}_i \cdot \bar{c}_i) \cdot \mathbf{v} \bar{c}_i \\
 &+ \frac{2}{\hbar} \frac{B_i}{\omega_A} (\bar{c}_i \cdot \bar{c}_i) \cdot \mathbf{v} \bar{c}_i - \frac{2P}{\hbar} \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} (\bar{c}_i \cdot \bar{c}_i : \bar{v} \bar{c}_i) (\bar{c}_i \cdot \bar{c}_i) \\
 &- \frac{2P}{\hbar} \bar{c}_i (\bar{c}_i \cdot \bar{c}_i) \cdot \bar{c}_i + B_i \bar{c}_i \cdot \mathbf{v} \bar{c}_i (\bar{c}_i \cdot \bar{c}_i : \bar{v} \bar{c}_i) \\
 &- A_i (\bar{c}_i \cdot \bar{c}_i) : \bar{v} \bar{c}_i - 2 \frac{\partial A_i}{\partial t} (\bar{c}_i \cdot \mathbf{v} \bar{c}_i) (\bar{c}_i \cdot \bar{c}_i : \bar{v} \bar{c}_i) \\
 &- \frac{2}{3} \Delta \frac{\partial A_i}{\partial t} \bar{c}_i^2 (\bar{c}_i \cdot \mathbf{v} \bar{c}_i) - D_i \bar{c}_i \bar{c}_i : \bar{v} \bar{c}_i \\
 &- 2 \frac{\partial D_i}{\partial t} \bar{c}_i \cdot \bar{c}_i (\bar{c}_i \cdot \bar{c}_i : \bar{v} \bar{c}_i) - \frac{2}{3} \Delta \bar{c}_i^2 \frac{\partial D_i}{\partial t} \bar{c}_i \cdot \bar{c}_i
 \end{aligned}$$

Rearreglando los términos de la ecuación anterior:

$$\begin{aligned}
 (\Gamma A^*)^{non} &= - f^{(6)} \frac{m}{e \hbar} \bar{c}_i \cdot (\bar{v} \cdot \mathbf{A}^{(i)}) - \frac{2}{3} \Delta (T \frac{\partial A_i}{\partial t} + \bar{c}_i^2 \frac{\partial D_i}{\partial t}) \bar{c}_i \cdot \mathbf{v} \bar{c}_i \\
 &- \frac{2}{3} \Delta (T \frac{\partial D_i}{\partial t} + \bar{c}_i^2 \frac{\partial D_i}{\partial t}) \bar{c}_i \cdot \bar{c}_i + A_i \bar{c}_i \cdot \left\{ \frac{\mathbf{D}_i \nabla}{c^2} - \bar{v} \bar{c}_i \cdot \mathbf{v} \bar{c}_i \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + D_1 \bar{c}_1 \cdot \left\{ \frac{D_0 \bar{c}_1}{D_1} - v \bar{c}_1 \cdot \bar{c}_2 \right\} + (\bar{c}_1 \cdot v \tau) (\bar{c}_1 \bar{c}_2 : v \bar{c}_1) \left(\frac{\partial \bar{c}_1}{\partial t} - 2 \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial \bar{c}_2} \right) \\
& + \left\{ (\bar{c}_1 \cdot v n_2) (\bar{c}_1 \bar{c}_2 : v \bar{c}_1) \left(\frac{n_2}{n_0} \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial n_2} + \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial \bar{c}_2} \right) + \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial \bar{c}_2} \bar{c}_1 \cdot v n_2 \cdot (\bar{c}_1 : \bar{c}_2) \right\} \\
& - \left\{ (\bar{c}_1 \cdot \bar{c}_2) (\bar{c}_1 \bar{c}_2 : v \bar{c}_1) \left(\frac{\partial \bar{c}_1}{\partial \bar{c}_2} \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial \bar{c}_2} + 2 \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial \bar{c}_2} \right) + \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial \bar{c}_2} \bar{c}_1 \cdot (\bar{c}_1 \cdot \bar{c}_2) \cdot \bar{c}_2 \right\} \\
& + \frac{2}{\mu_0} v p \cdot \left\{ \bar{c}_1 \bar{c}_1 (\bar{c}_1 \bar{c}_2 : v \bar{c}_1) + \bar{c}_1 \bar{c}_1 \cdot \bar{c}_2 \right\} + \bar{c}_1 \bar{c}_1 \cdot v p (\bar{c}_1 \bar{c}_2 : v \bar{c}_1)
\end{aligned}$$

... (A.I.20)

Si uno compara este resultado con el obtenido por Chapman y Cowling⁽⁴⁸⁾ es posible ver que los resultados son iguales excepto por un factor de 2 que aparece en el sexto término, ya que C_2 C_1 tienen $\left(\frac{\partial \bar{c}_1}{\partial t} - \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial \bar{c}_2} \right)$.

Hemos pues reproducido los cálculos para $(T^{**})^{non}$ sin embargo es conveniente analizar la forma en que fueron hechos éstos cálculos. La parte medular de los cálculos radica en las siguientes dos aseveraciones:

- 1) $\bar{c}_1, \bar{c}_2, \bar{c}_0$ y t son variables independientes.
- 2) $\frac{D_0 \bar{c}_1}{D_1} = 0$

La primera condición no necesita comentarse, sin embargo en la 2) como $\bar{c}_1 = \bar{c}_1 - \bar{c}_1$ uno podría tomar:

$$\frac{D_0 \bar{c}_1}{D_1} = -2 \bar{c}_1 \cdot \frac{D_0 \bar{c}_1}{D_1} = -2(\bar{c}_1 \bar{c}_2 - \bar{c}_0 \bar{c}_0 - v p) \cdot \bar{c}_1$$

que en general es distinta de cero. Es posible rastrear en donde se debería modificar las ecuaciones si se toma esta ecuación como válida. En particular el cálculo de $\frac{D_0 \bar{c}_1}{D_1}$ se vería modificado y daría una contri-

bución non en τ , dada por $(\tau \tau : \nu \tau) (\tau \frac{\partial \tau}{\partial \tau} \tau \cdot \frac{\partial \tau}{\partial \tau})$
 que no aparece en los cálculos dados por Chapma-Cowling
 para $(\tau \tau \cdot)^{001}$.

Como mencionamos anteriormente, la condición
 $\frac{\partial \tau}{\partial \tau} = 0$ es tomada implícitamente por Chapman-
 Cowling (65) en el caso del gas simple, donde el proble-
 ma mencionado aquí también aparece.

APENDICE II

El objetivo de este apéndice es evaluar la cantidad $\nabla \cdot \left(\frac{n_a n_b}{n} (\langle \vec{v}_a \rangle^{(2)} - \langle \vec{v}_b \rangle^{(1)}) \right)$ y así poder obtener predicciones en el régimen de Burnett. Como nuestro estudio está dirigido al estudio de enjambres de partículas cargadas, tomaremos temperatura y presión constantes. Para obtener expresiones útiles tenemos que evaluar cantidades como $\frac{\partial B_i}{\partial n_a}$ (ver ec. A.I.20), para lo cual es necesario saber la forma de B_i , A_i y D_i . Tomaremos la aproximación de Lorentz ya que en éste caso se conoce la forma de las cantidades anteriores.

Dado que el gas satisface la ecuación de un gas simple en el caso de enjambres (ver ec. 4), tenemos de la forma general para $f^{(e)}$ (66) que $\vec{D}_i = 0$. Tomando en cuenta éste hecho y para el caso en que la temperatura y presión son constantes, la contribución a segundo orden para la velocidad de difusión (ver ecs. (A.I.0) y (A.I.20)) está dada por:

$$\begin{aligned} \langle \vec{v}_a \rangle^{(2)} - \langle \vec{v}_b \rangle^{(1)} = & -\frac{1}{n} \left\{ \int \vec{D}_i \left(-\frac{2}{3} \Delta \left(T \frac{\partial D_i}{\partial T} + C_i^2 \frac{\partial D_i}{\partial C_i^2} \right) \vec{v}_a \cdot \vec{D}_i + \right. \right. \\ & D_i \vec{v}_a \cdot \left(\frac{D_i \partial \vec{v}_a}{\partial T} - \nabla C_i \cdot \vec{D}_i \right) + \left. \left\{ (\vec{v}_a \cdot \nabla n_a) (\vec{v}_a \cdot \nabla C_i) \left(\frac{n_a^2}{n} \frac{\partial B_i}{\partial n_a} + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{\partial P}{\partial n_a} \frac{\partial B_i}{\partial C_i^2} \right) + \frac{\partial P}{\partial n_a} B_i \left(\nabla \left(\frac{n_a}{n} \right) \vec{v}_a \cdot \nabla C_i \right) \right\} - \left\{ (\vec{v}_a \cdot \vec{D}_i) (\vec{v}_a \cdot \nabla C_i) \left(\frac{\partial P}{\partial n_a} \frac{\partial B_i}{\partial C_i^2} \right. \right. \\ & \left. \left. + 2 \frac{\partial D_i}{\partial C_i^2} \right) + \frac{\partial P}{\partial n_a} B_i (\vec{v}_a \cdot \nabla C_i) \cdot \vec{D}_i \right\} + B_i \vec{v}_a \cdot \nabla \left(\vec{v}_a \cdot \nabla C_i + \nabla n_a \right) d\vec{v}_a \} \end{aligned}$$

...(A.II.1)

A.II.2)

No se ha incluido el primer término que aparece en (A.I.20) debido a que da una contribución nula (48) y se ha despreciado.

Transformaremos cada uno de los términos que aparecen en esta ecuación con objeto de obtener expresiones más sencillas.

$$\begin{aligned} a) \alpha_1 &= -\frac{2}{3} \Delta \int \bar{D}_i \left(T \frac{\partial D_i}{\partial t} + \bar{D}_k^2 \frac{\partial D_i}{\partial \bar{D}_k} \right) \bar{D}_k \cdot \bar{d}_{12} d\bar{D}_k \\ \alpha_{1i} &= -\frac{2}{3} \Delta \int \bar{D}_i \bar{D}_{k1} \left(T \frac{\partial D_i}{\partial t} + \bar{D}_k^2 \frac{\partial D_i}{\partial \bar{D}_k} \right) \bar{D}_{k1} \bar{d}_{12j} d\bar{D}_k \\ &= -\frac{2}{3} \Delta \int \left(\int \bar{D}_i \bar{D}_{k1} \bar{D}_{k1} \left(T \frac{\partial D_i}{\partial t} + \bar{D}_k^2 \frac{\partial D_i}{\partial \bar{D}_k} \right) d\bar{D}_k \right) \bar{d}_{12j} \\ &= -\frac{2}{3} \Delta \left(\int \bar{D}_i \bar{D}_{k1} \bar{D}_k \left(T \frac{\partial D_i}{\partial t} + \bar{D}_k^2 \frac{\partial D_i}{\partial \bar{D}_k} \right) d\bar{D}_k \right) \cdot \bar{d}_{12} \end{aligned}$$

esto es:

$$\alpha_1 = -\frac{2}{3} \Delta W_1 \cdot \bar{d}_{12}$$

...(A.II.2)

donde:

$$W_1 = \int d\bar{D}_k \bar{D}_i \bar{D}_k \left(T \frac{\partial D_i}{\partial \bar{D}_k} + \bar{D}_k^2 \frac{\partial D_i}{\partial \bar{D}_k} \right)$$

y el producto del tensor de segundo orden W_1 , con el vector \bar{d}_{12} está definido por

$$(W_1 \cdot \bar{d}_{12})_i = \sum_j W_{1ij} \bar{d}_{12j}$$

$$b) \alpha_2 = \int d\bar{D}_k \bar{D}_i \bar{D}_i \bar{D}_k \cdot \left(\frac{D_i \bar{d}_{12}}{\partial t} - \nabla \bar{D}_k \cdot \bar{d}_{12} \right)$$

$$\alpha_{2i} = \sum_j \int d\bar{D}_k \bar{D}_i \bar{D}_i \bar{D}_{k1} \bar{D}_{k1} \left(\frac{D_i \bar{d}_{12j}}{\partial t} - (\nabla \bar{D}_k \cdot \bar{d}_{12})_j \right)$$

$$= \sum_j \left(\int d\vec{r}_i D_i D_i \vec{r}_{i,j} \vec{r}_{i,j} \right) \left(\frac{D_i \vec{d}_{i,j}}{D_i} - (\nabla \vec{r}_i \cdot \vec{d}_{i,j})_j \right)$$

esto es:

$$\alpha_z = W_2 \cdot \left(\frac{D_i \vec{d}_{i,j}}{D_i} - \nabla \vec{r}_i \cdot \vec{d}_{i,j} \right)$$

...(A.II.3)

donde:

$$W_2 = \int d\vec{r}_i D_i D_i \vec{r}_i \vec{r}_i$$

$$c) \alpha_3 = \int d\vec{r}_i D_i \left\{ \vec{r}_i \cdot \nabla \left(\frac{D_i}{n} \right) (\vec{r}_i \vec{r}_i \cdot \nabla \vec{r}_i) \left(\frac{n}{n_0} \frac{\partial B_i}{\partial n_0} + \frac{ZP}{e} \frac{\partial B_i}{\partial \vec{r}_i} \right) + \frac{ZP}{e} B_i (\nabla \left(\frac{D_i}{n} \right) \vec{r}_i) \cdot \nabla \vec{r}_i \right\}$$

$$\alpha_{3z} = \int d\vec{r}_i D_i \vec{r}_{i,z} \left\{ \sum_{j,y,\lambda} \vec{r}_{i,j} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{D_i}{n} \right) \vec{r}_{i,y} \vec{r}_{i,\lambda} (\nabla \vec{r}_i)_{\lambda y} \left(\frac{n}{n_0} \frac{\partial B_i}{\partial n_0} + \frac{ZP}{e} \frac{\partial B_i}{\partial \vec{r}_i} \right) \right\} + \frac{ZP}{e} \int d\vec{r}_i D_i \vec{r}_{i,z} B_i \left\{ \sum_{j,y,\lambda} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{D_i}{n} \right) (\nabla \vec{r}_i)_{\lambda y} \vec{r}_{i,\lambda} \right\}$$

$$= \sum_{j,y,\lambda} (\Pi_1)_{zj,\lambda y} \frac{n}{n_0} (\nabla n_0 \nabla \vec{r}_i)_{j,\lambda y} + \sum_{j,y,\lambda} (\Pi_2)_{zj,\lambda y} \frac{ZP}{n_0 e} (\nabla n_0 \nabla \vec{r}_i)_{j,\lambda y} + \sum_{\lambda} \frac{ZP}{n_0 e} (W_2)_{z\lambda} (\nabla \vec{r}_i \cdot \nabla n_0)_{\lambda}$$

donde:

$$\Pi_1 = \int d\vec{r}_i D_i \frac{\partial B_i}{\partial n_0} \vec{r}_i \vec{r}_i \vec{r}_i \vec{r}_i$$

$$\Pi_2 = \int d\vec{r}_i D_i \frac{\partial B_i}{\partial \vec{r}_i} \vec{r}_i \vec{r}_i \vec{r}_i \vec{r}_i$$

$$W_3 = \int d\vec{r}_i D_i B_i \vec{r}_i \vec{r}_i$$

Definiendo el producto de un tensor de cuarto orden (Π) con uno de tercero T como $(\Pi \cdot T)_i = \sum_{j,k,\lambda} \Pi_{ijkl} T_{jkl}$, tenemos para α_3 la expresión:

$$\alpha_3 = \frac{\rho}{\rho_0} \Pi_1 \cdot (\nabla n_A \cdot \nabla \vec{c}) + \frac{\rho P}{\rho_0 c_A} \Pi_2 \cdot (\nabla n_A \cdot \nabla \vec{c}) + \frac{\rho P}{\rho_0 c_A} W_3 \cdot (\nabla \vec{c} \cdot \nabla n_A) \quad \dots (A.II.4)$$

$$d) \alpha_4 = - \int d\vec{c} \, D_i \cdot \left\{ \vec{c}_i \cdot \vec{c}_{12} (\vec{c}_1 \vec{c}_2 \cdot \nabla \vec{c}) \left(\frac{\rho P}{\rho_0} \frac{\partial \rho_i}{\partial \vec{c}_2} + 2 \frac{\partial \rho_i}{\partial \vec{c}_1} \right) + \frac{\rho P}{\rho_0} \epsilon_i (\vec{c}_1 \cdot \nabla \vec{c}) \cdot \vec{c}_{12} \right\}$$

$$\alpha_{4i} = - \int d\vec{c} \, D_i \cdot \vec{c}_i \cdot \left\{ \sum_{j,k,\lambda} \vec{c}_{kj} \vec{c}_{12} \vec{c}_{1\lambda} \vec{c}_{2\lambda} (\nabla \vec{c})_{\lambda\eta} \left(\frac{\rho P}{\rho_0} \frac{\partial \rho_i}{\partial \vec{c}_2} + 2 \frac{\partial \rho_i}{\partial \vec{c}_1} \right) + \frac{\rho P}{\rho_0} \epsilon_i \sum_{j,\eta} \vec{c}_{kj} (\nabla \vec{c})_{j\eta} \vec{c}_{12\eta} \right\}$$

$$\begin{aligned} &= - \sum_{j,k,\lambda} \frac{\rho P}{\rho_0} \left(\int d\vec{c} \, D_i \cdot \vec{c}_i \cdot \vec{c}_{kj} \vec{c}_{1\lambda} \vec{c}_{2\lambda} \frac{\partial \rho_i}{\partial \vec{c}_2} \right) \vec{c}_{12j} (\nabla \vec{c})_{\lambda\eta} \\ &\quad - 2 \sum_{j,k,\lambda} \left(\int d\vec{c} \, D_i \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial \vec{c}_2} \vec{c}_i (\vec{c}_{kj} \vec{c}_{1\lambda} \vec{c}_{2\lambda}) \vec{c}_{12j} (\nabla \vec{c})_{\lambda\eta} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\rho P}{\rho_0} \sum_j \left(\int d\vec{c} \, D_i \cdot \epsilon_i \vec{c}_i \vec{c}_{kj} \right) (\nabla \vec{c} \cdot \vec{c}_{12})_j \right) \\ &= - \frac{\rho P}{\rho_0} (\Pi_2 \cdot (\vec{c}_{12} \cdot \nabla \vec{c}))_i - 2 (\Pi_3 \cdot (\vec{c}_{12} \cdot \nabla \vec{c}))_i \\ &\quad - \frac{\rho P}{\rho_0} (W_3 \cdot (\vec{c}_{12} \cdot \nabla \vec{c}))_i \end{aligned}$$

donde:

$$\pi_3 = \int d\vec{r} \, D_1 \frac{\partial D_1}{\partial \vec{r}_2} \vec{r}_1 \vec{r}_2 \vec{r}_3$$

$$W_3 = \int d\vec{r} \, D_1 B_1 \vec{r}_1 \vec{r}_2$$

esto es:

$$\begin{aligned} \alpha_4 = & - \frac{2P}{e_A} \pi_2 \cdot (\vec{d}_{12} \cdot \nabla \vec{r}_2) - 2 \pi_3 \cdot (\vec{d}_{12} \cdot \nabla \vec{r}_2) \\ & - \frac{2P}{e_A} (W_3 \cdot (\nabla \vec{r}_2 \cdot \vec{d}_{12})) \end{aligned}$$

...(A.II.5)

$$e) \alpha_5 = \int d\vec{r} \, B_1 B_2 \vec{r}_1 \cdot \nabla (\vec{r}_1 \vec{r}_2 \cdot \nabla \vec{r}_2)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{5i} = & \sum_{j, k, l} \int d\vec{r} \, D_1 B_1 \vec{r}_1 \vec{r}_j \vec{r}_k \vec{r}_l \frac{\partial}{\partial x_j} (\nabla \vec{r}_2)_i \\ = & (\pi_4 \cdot (\nabla (\nabla \vec{r}_2)))_i \end{aligned}$$

donde

$$\pi_4 = \int d\vec{r} \, D_1 B_1 \vec{r}_1 \vec{r}_2 \vec{r}_3$$

esto es:

$$\alpha_5 = \pi_4 \cdot (\nabla (\nabla \vec{r}_2))$$

...(A.II.6)

Para la obtención de (A.II.6) se ha utilizado que \vec{r} y \vec{r}_1 son variables independientes (ver Apéndice I).

f) el operador de colisiones $J = \int B_1 J_{12} d\vec{r}$

Dado que:

$$J_{AO} = J_{AO} (f^{(n)}, f^{(n)})$$

es necesario dar las formas de $f^{(n)}$ y $f^{(n)}$. En el caso en que la temperatura y presión son constantes tenemos para la primera (ver apéndice I):

$$f^{(n)} = D_i \bar{c}_i \cdot \bar{c}_i + B_i \bar{c}_i \bar{c}_i \cdot \nabla \bar{c}$$

Para $f^{(n)}$ tomamos la primera aproximación en el método de Enskog, es decir (\bar{c}_i) :

$$f^{(n)} = B_i \bar{c}_i \bar{c}_i \cdot \nabla \bar{c} = - \frac{2\sigma}{kT} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \exp(-\bar{c}_i^2) \bar{c}_i \bar{c}_i \cdot \nabla \bar{c}$$

donde σ es la viscosidad del gas de la especie e .

Para J_{AO}^{non} se tiene por consiguiente:

$$J_{AO}^{non} = J_{AO} (D_i \bar{c}_i \cdot \bar{c}_i, - \frac{2\sigma}{kT} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \exp(-\bar{c}_i^2) \bar{c}_i \bar{c}_i \cdot \nabla \bar{c}) \\ = - \frac{2\sigma}{kT} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \sum_{j,k,l} J_{AO} (D_i \bar{c}_i, \exp(-\bar{c}_i^2) \bar{c}_i \bar{c}_i)_{ijkl} (\nabla \bar{c})_{jkl}$$

Para evaluar $J_{AO}(D_i \bar{c}_i, \bar{c}_i \bar{c}_i \exp(-\bar{c}_i^2))$ consideramos la aproximación de Lorentz y tomamos (de acuerdo con Chapman y Cowling⁽⁶⁷⁾) $\bar{c}_i = \bar{c}_0$, $g = |\bar{c}_i|$, $\int (\bar{c}_i' - \bar{c}_i) b \bar{b} d\bar{c} = -\bar{c}_i \phi_{12}^{(1)}$ y $|\bar{c}_i| = |\bar{c}_i|$ teniéndose:

$$J_{AO}(D_i \bar{c}_i, \bar{c}_i \bar{c}_i \exp(-\bar{c}_i^2)) = \int (D_i \bar{c}_i \bar{c}_i \bar{c}_i - D_i \bar{c}_i \bar{c}_i \bar{c}_i) g b \bar{b} d\bar{c} \exp(-\bar{c}_i^2) d\bar{c} \\ = \int d\bar{c} D_i |\bar{c}_i| (\bar{c}_i' - \bar{c}_i) \bar{c}_i \bar{c}_i b \bar{b} \bar{c} \exp(-\bar{c}_i^2) \\ = \int d\bar{c} D_i |\bar{c}_i| \int (\bar{c}_i' - \bar{c}_i) b \bar{b} d\bar{c} \bar{c}_i \bar{c}_i \exp(-\bar{c}_i^2)$$

A.II.7)

$$= \int d\vec{r}_0 \, D_1 |D_1| \int (r_0 - r_0) \, d\vec{r}_0 \, \vec{e}_0 \vec{e}_0 \exp(-\vec{e}_0^2)$$

$$= D_1 |D_1| r_0 \phi_{12}^{(1)} \int d\vec{r}_0 \, \vec{e}_0 \vec{e}_0 \exp(-\vec{e}_0^2)$$

Por tanto J está dado por:

$$J = - \frac{zU}{kT} \left(\frac{u_0}{2nkT} \right)^{3/2} \left(\sum_{j,y,1} \int D_1 |D_1| r_0 \, \vec{e}_j \phi_{12}^{(1)} d\vec{r}_0 \int d\vec{r}_0 (\vec{e}_0 \vec{e}_0)_{j,1} \exp(-\vec{e}_0^2) \right. \\ \left. (d_{1,j} (\nabla \vec{e}_0)_{j,1}) \right)$$

$$= - \frac{zU}{kT} \left(\frac{u_0}{2nkT} \right)^{3/2} (W_4 W_5 \cdot (\vec{d}_{12} \nabla \vec{e}_0))$$

...(A.II.7)

donde:

$$W_4 = \int D_1 |D_1| r_0 \, \vec{e}_j \phi_{12}^{(1)} d\vec{r}_0$$

$$W_5 = \int \vec{e}_0 \vec{e}_0 \exp(-\vec{e}_0^2) d\vec{r}_0$$

Tomando en cuenta las ecuaciones (A.II.2) a (A.II.7) podemos reescribir la ecuación (A.II.1) en la forma:

$$\langle \vec{r}_0 \rangle^{(1)} - \langle \vec{r}_0 \rangle^{(0)} = - \frac{1}{n} \left\{ - \frac{2}{3} \Delta W_1 \vec{d}_{12} + W_2 \cdot \left(\frac{D_0 \vec{d}_{12}}{Dt} - \nabla \vec{e}_0 \cdot \vec{d}_{12} \right) + \frac{n}{n_0} \Pi_1 \cdot (\nabla n_0 \nabla \vec{e}_0) \right. \\ \left. + \frac{zU}{n e_a} \Pi_2 \cdot (\nabla n_0 \nabla \vec{e}_0) + \frac{zU}{n e_a} W_3 \cdot (\nabla n_0 \cdot \nabla \vec{e}_0) - \frac{zU}{e_a} \Pi_2 \cdot (\vec{d}_{12} \nabla \vec{e}_0) \right. \\ \left. - 2 \Pi_3 \cdot (\vec{d}_{12} \nabla \vec{e}_0) - \frac{zU}{e_a} W_3 \cdot (\vec{d}_{12} \cdot \nabla \vec{e}_0) + \Pi_4 \cdot (\nabla (\nabla \vec{e}_0)) \right. \\ \left. + J \right\}$$

...(A.II.8)

donde J está dado por la ecuación (A.II.7) y:

A.II.8)

$$W_1 = \int d\vec{x} \, D_1 \cdot \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 \left(\pi \frac{\partial \phi_1}{\partial x_1} + \vec{r}_1 \cdot \frac{\partial \phi_2}{\partial \vec{x}_2} \right)$$

$$W_2 = \int d\vec{x} \, D_2 \cdot \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2$$

$$W_3 = \int d\vec{x} \, D_3 \cdot \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2$$

$$\Pi_1 = \int d\vec{x} \, D_1 \cdot \frac{\partial \phi_1}{\partial x_1} \cdot \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2$$

$$\Pi_2 = \int d\vec{x} \, D_2 \cdot \frac{\partial \phi_2}{\partial x_2} \cdot \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2$$

$$\Pi_3 = \int d\vec{x} \, D_3 \cdot \frac{\partial \phi_1}{\partial x_1} \cdot \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2$$

$$\Pi_4 = \int d\vec{x} \, D_4 \cdot \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2$$

...(A.II.9)

Notando que:

$$\frac{\Pi_1}{n} \cdot (\nabla n \cdot \vec{v} \vec{C}) - \Pi_2 \cdot (\vec{d}_{12} \cdot \vec{v} \vec{C}) = \Pi_2 \cdot ((\nabla n/n - \vec{d}_{12}) \cdot \vec{v} \vec{C})$$

$$W_3 \cdot \left(\frac{\nabla n}{n} \cdot \vec{v} \vec{C} \right) - W_3 \cdot (\vec{d}_{12} \cdot \vec{v} \vec{C}) = W_3 \cdot ((\nabla n/n - \vec{d}_{12}) \cdot \vec{v} \vec{C})$$

y como

$$\vec{d}_{12} = \nabla \frac{n_2}{n} - \frac{n_2 \nabla n}{n^2} - \frac{\mu_2 \vec{C}}{F} \vec{E}$$

...(A.II.10)

La ecuación (A.II.8) se puede reescribir como:

$$\langle \vec{r}_1 \rangle^{(1)} - \langle \vec{r}_0 \rangle^{(1)} = -\frac{1}{n} \left\{ -\frac{2}{3} \Delta W_1 \cdot \vec{d}_{12} + W_2 \cdot \left(\frac{D_2 \vec{d}_{12}}{D_2} - \nabla \vec{C} \cdot \vec{d}_{12} \right) \right. \\ \left. + \frac{n}{n_2} \Pi_1 \cdot (\nabla n \cdot \vec{v} \vec{C}) + \frac{2P}{\epsilon_0} \left(\frac{n_2 \nabla n}{n^2} \right) \left(\frac{\mu_2 \vec{C}}{F} \right) \Pi_1 \cdot (\vec{E} \cdot \vec{v} \vec{C}) \right\}$$

A.II.9)

$$+ \frac{2P}{\epsilon_0} \left(\frac{u_A n_A}{\epsilon} \right) \left(\frac{u_A S}{P} \right) W_3 \cdot (\vec{E} \cdot \nabla \vec{E}) - 2 \pi_3 \cdot (\vec{J}_A \cdot \nabla \vec{E}) + \pi_4 \cdot (\nabla (\nabla \vec{E}))$$

$$+ J \left\{ \right.$$

...(A.II.11)

Si uno utiliza la aproximación de Lorentz se tienen las siguientes relaciones para A_1 , D_1 y B_1 (68):

$$A_1 = \frac{\vec{E}_A^2 - S/2}{n_0 |\vec{E}_A| \phi_{12}^{(1)}} \equiv \frac{1}{n_0} \gamma_1$$

$$D_1 = - \frac{n}{n_0 n_0 |\vec{E}_A| \phi_{12}^{(1)}} \equiv \frac{n}{n_0 n_0} \gamma_2$$

$$B_1 = \frac{u_A}{3 n_0 k T |\vec{E}_A| \phi_{12}^{(1)}} \equiv \frac{1}{n_0} \gamma_3$$

...(A.II.12)

Siendo las cantidades γ_1, γ_2 y γ_3 funciones solamente de $|\vec{E}_A|$ y T ya que esto es cierto para $\phi_{12}^{(1)}$ y $\phi_{12}^{(2)}$.

Recordando las ecuaciones (A.I.1) tenemos:

$$A_1' = - \frac{f^{A(1)}}{T} A_1 = \frac{n_A}{n_0} \gamma_1'$$

$$D_1' = - \frac{f^{A(1)}}{T} D_1 = \frac{n}{n_0} \gamma_2'$$

$$B_1' = 2 f^{A(1)} B_1 = \frac{n_A}{n_0} \gamma_3'$$

....(A.II.13)

donde:

$$\gamma_1' = - \left(\frac{u_A}{2 n k T} \right)^{3/2} \frac{(\vec{E}_A^2 - S/2)}{T |\vec{E}_A| \phi_{12}^{(1)}} \exp(-\vec{E}_A^2)$$

$$\gamma_2' = \left(\frac{u_A}{2 n k T} \right)^{3/2} \frac{\exp(-\vec{E}_A^2)}{|\vec{E}_A| \phi_{12}^{(1)}}$$

$$\gamma_3' = - \left(\frac{w_A}{2k_B T} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \frac{w_A \exp(-\frac{E_A}{k_B T})}{k_B T \phi_{12}^{(1)}}$$

... (A.II.14)

Tomando en cuenta las ecuaciones A.II.12 y A.II.13 los tensores w_i y π_j dados por (A.II.9) se pueden escribir como

$$w_1 = \left(\frac{n}{n_A n_0} \right) \left(\frac{n}{n_0} \right) \int d\vec{r}_2 \gamma_2 \left(T \frac{\partial \gamma_2'}{\partial T} + T^2 \frac{\partial \gamma_2'}{\partial T^2} \right) \vec{r}_2 \vec{r}_2 = \frac{n^2}{n_A n_0^2} \tilde{w}_1$$

$$w_2 = \left(\frac{n}{n_A n_0} \right) \left(\frac{n}{n_0} \right) \int d\vec{r}_2 \gamma_2 \gamma_2' \vec{r}_2 \vec{r}_2 = \frac{n^2}{n_A n_0^2} \tilde{w}_2$$

$$w_3 = \left(\frac{n}{n_A n_0} \right) \left(\frac{n}{n_0} \right) \int d\vec{r}_2 \gamma_2 \gamma_3' \vec{r}_2 \vec{r}_2 = \frac{n}{n_0^2} \tilde{w}_3$$

$$\pi_1 = \left(\frac{n}{n_A n_0} \right) \left(\frac{1}{n_0} \right) \int d\vec{r}_2 \gamma_2 \gamma_3' \vec{r}_2 \vec{r}_2 \vec{r}_2 = \frac{n}{n_A n_0^2} \tilde{\pi}_1$$

$$\pi_2 = \left(\frac{n}{n_A n_0} \right) \left(\frac{n_A}{n_0} \right) \int d\vec{r}_2 \gamma_2 \frac{\partial \gamma_3'}{\partial T^2} \vec{r}_2 \vec{r}_2 \vec{r}_2 = \frac{n}{n_0^2} \tilde{\pi}_2$$

$$\pi_3 = \left(\frac{n}{n_A n_0} \right) \left(\frac{n}{n_0} \right) \int d\vec{r}_2 \gamma_2 \frac{\partial \gamma_3'}{\partial T^2} \vec{r}_2 \vec{r}_2 \vec{r}_2 = \frac{n^2}{n_A n_0^2} \tilde{\pi}_3$$

$$\pi_4 = \left(\frac{n}{n_A n_0} \right) \left(\frac{n_A}{n_0} \right) \int d\vec{r}_2 \gamma_2 \gamma_3' \vec{r}_2 \vec{r}_2 \vec{r}_2 = \frac{n}{n_0^2} \tilde{\pi}_4$$

... (A.II.15)

Notamos que $\tilde{\pi}_1 = \tilde{\pi}_4$. La dependencia explícita en las densidades para la cantidad $\langle \vec{r}_2 \rangle^{(2)} - \langle \vec{r}_0 \rangle^{(2)}$ aparece cuando se consideran los tensores \tilde{w}_i y $\tilde{\pi}_j$, teniendo en cuenta al substituir (A.II.15) en (A.II.11) que:

$$\begin{aligned}
 \langle \bar{\sigma}_i \rangle^{(1)} - \langle \bar{\sigma}_i \rangle^{(2)} = & -\frac{1}{n} \left\{ -\frac{2}{3} \nabla \cdot \bar{\sigma} \left(\frac{n^2}{n_0 n_0} \right) \bar{W}_1 \cdot \bar{d}_{12} + \left(\frac{n^2}{n_0 n_0} \right) \bar{W}_2 \cdot \left(\frac{\partial \bar{d}_{12}}{\partial t} - \nabla \bar{\sigma} \cdot \bar{d}_{12} \right) \right. \\
 & + \frac{n^2}{n_0 n_0} \bar{\Pi}_1 \cdot (\nabla n_0 \nabla \bar{\sigma}) + 2 \frac{m_0}{n_0} \frac{e_0}{c} \frac{n}{n_0} \bar{\Pi}_2 \cdot (\nabla \bar{\sigma} \bar{E}) \\
 & + 2 \frac{m_0}{n_0} \frac{e_0}{c} \frac{n}{n_0} \bar{W}_3 \cdot (\nabla \bar{\sigma} \cdot \bar{E}) - 2 \frac{n^2}{n_0 n_0} \bar{\Pi}_3 \cdot (\bar{d}_{12} \nabla \bar{\sigma}) \\
 & \left. + \frac{n}{n_0} \bar{\Pi}_4 \cdot (\nabla (\nabla \bar{\sigma})) + J \right\} \\
 & \dots (\text{A.II.16})
 \end{aligned}$$

En el apéndice III se obtiene la forma general de los tensores \bar{W}_i ($i=1,2,3$) y $\bar{\Pi}_j$ ($j=1,2,3,4$) teniendo en cuenta que:

$$\bar{W}_i = \frac{2}{3} \bar{W}_i \quad \bar{W} = \frac{2}{3} \bar{W}_i (\bar{e}_i \bar{e}_i + \bar{e}_j \bar{e}_j + \bar{e}_k \bar{e}_k) \quad i=1,2,3$$

$$\begin{aligned}
 \bar{\Pi}_j = & \frac{4}{15} \pi \delta_j \left(\sum_{i=1,2,3,4} \bar{e}_i \bar{e}_i \bar{e}_i \bar{e}_i + \sum_{i=1,2,3,4} \bar{e}_i \bar{e}_i \bar{e}_j \bar{e}_j + \sum_{i=1,2,3,4} \bar{e}_i \bar{e}_i \bar{e}_k \bar{e}_k + \sum_{i=1,2,3,4} \bar{e}_i \bar{e}_j \bar{e}_i \bar{e}_j \right. \\
 & + \sum_{i=1,2,3,4} \bar{e}_i \bar{e}_j \bar{e}_k \bar{e}_l + \sum_{i=1,2,3,4} \bar{e}_i \bar{e}_j \bar{e}_k \bar{e}_l + \sum_{i=1,2,3,4} \bar{e}_i \bar{e}_j \bar{e}_k \bar{e}_l + \sum_{i=1,2,3,4} \bar{e}_i \bar{e}_j \bar{e}_k \bar{e}_l \\
 & \left. + \sum_{i=1,2,3,4} \bar{e}_i \bar{e}_j \bar{e}_k \bar{e}_l + \sum_{i=1,2,3,4} \bar{e}_i \bar{e}_j \bar{e}_k \bar{e}_l + \sum_{i=1,2,3,4} \bar{e}_i \bar{e}_j \bar{e}_k \bar{e}_l + \sum_{i=1,2,3,4} \bar{e}_i \bar{e}_j \bar{e}_k \bar{e}_l \right) \\
 & j=1,2,3,4
 \end{aligned}$$

... (A.II.16)

donde

$$\omega_1 = \int_0^{\infty} d\alpha \alpha^4 \gamma_2 \left(T \frac{\partial \bar{W}_1}{\partial t} + \bar{d}_{12} \frac{\partial \bar{W}_1}{\partial \bar{d}_{12}} \right)$$

$$\omega_2 = \int_0^{\infty} d\alpha \alpha^4 \gamma_2 \bar{d}_{12}$$

$$\omega_3 = \int_0^{\infty} d\alpha \alpha^4 \gamma_2 \bar{d}_{12}$$

$$\delta_1 = \delta_4 = \int_0^{\infty} d\alpha \alpha^6 \gamma_2 \bar{d}_{12}$$

$$\delta_2 = \int_0^{\infty} d\alpha \alpha^6 \gamma_2 \frac{\partial \bar{W}_1}{\partial \bar{d}_{12}}$$

$$S_3 = \int_0^{\infty} d\alpha_1 d\alpha_2 \delta_2 \frac{\partial \delta_2}{\partial \alpha_2}$$

... (A.II.17)

Estas integrales pueden evaluarse para un potencial de interacción proporcional a r^{-v} ($v \geq 4$) como se muestra en el apéndice III.

La expresión para el término de colisiones dado por la ecuación (A.II.7) está dada en términos del tensor \tilde{W} (ver ec. A.II.10' y apéndice III) por:

$$J = - \frac{v}{9kT} \frac{n^2}{n_A n_B^2} \omega_4 (\tilde{W} \tilde{W} \cdot \mathbf{J}_{12} \nabla \tilde{c})$$

donde:

$$\omega_4 = \int_0^{\infty} d\alpha_1 |\alpha_1|^{-5} \phi_2^{(v)} \delta_2 \delta_2'$$

... (A.II.18)

Con objeto de simplificar los cálculos consideramos el caso unidimensional definido por las relaciones $\nabla \alpha = \frac{\partial \alpha}{\partial z} \hat{z}$ y $\nabla \tilde{c} = \frac{\partial \tilde{c}}{\partial z} \hat{z}$. Recordando que si n es constante entonces $\nabla(n \cdot \tilde{c}) = 0$, es posible evaluar las siguientes cantidades que aparecen en la ecuación (A.II.):

$$\begin{aligned} \tilde{W}_1 \cdot \mathbf{J}_{12} &= \frac{4\pi}{3} \omega_1 (zz + jj + 2kk) - \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial z} \hat{z} - \frac{n \alpha_0}{e} \frac{m_0 c_0 E}{F} \hat{z} \right) \\ &= \left[\frac{4\pi}{3} \frac{\omega_1}{n} \frac{\partial n}{\partial z} - \frac{8\pi}{3} \omega_1 \frac{n \alpha_0}{e} \frac{m_0 c_0 E}{F} \right] \hat{z} \end{aligned}$$

... (A.II.19)

ver ec. (A.II.)

$$\begin{aligned}
\vec{\Pi}_1 \cdot (\nabla n_1 \nabla \vec{c}_1) &= \Pi_1 \cdot \left(\frac{\partial n_1}{\partial x} \hat{x} \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} \hat{x} \hat{x} - \frac{1}{3} \frac{\partial c_1}{\partial x} \mathbb{1} \right) \right) \\
&= \frac{4\pi}{15} S_1 (32222 + 2233 + 2244 + 2332 + 2323 + 2422 + 2442 \\
&\quad + 3322 + 3333 + 3344 + 3223 + 3232 + 3242 + 3443 \\
&\quad + 4422 + 4433 + 3444 + 4222 + 4242 + 4332 + 4323) \\
&\quad \left(\frac{\partial n_1}{\partial x} \frac{\partial c_1}{\partial x} \hat{x} \hat{x} - \frac{1}{3} \frac{\partial n_1}{\partial x} \frac{\partial c_1}{\partial x} (\hat{x} \hat{x} + \hat{x} \hat{y} + \hat{x} \hat{z}) \right) \\
&= \frac{4\pi}{15} S_1 \left[3 \frac{\partial n_1}{\partial x} \frac{\partial c_1}{\partial x} \hat{x} - \frac{1}{3} \frac{\partial n_1}{\partial x} \frac{\partial c_1}{\partial x} (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \right] \\
&= \frac{4\pi}{15} S_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} \frac{\partial c_1}{\partial x} \left[3 - \frac{5}{3} \right] \hat{x} \\
&= \frac{16}{45} \pi S_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} \frac{\partial c_1}{\partial x}
\end{aligned}$$

... (A.II.20)

Analogamente:

$$\begin{aligned}
\vec{\Pi}_2 \cdot (\nabla \vec{c}_2 \cdot \vec{E}) &= \vec{\Pi}_2 \cdot \left(\frac{\partial c_2}{\partial x} \hat{x} \hat{x} \hat{x} - \frac{\partial c_2}{\partial x} \frac{\partial c_2}{\partial x} (\hat{x} \hat{x} + \hat{y} \hat{y} + \hat{z} \hat{z}) \right) \\
&= \frac{4\pi}{15} S_2 \left(3 \frac{\partial c_2}{\partial x} \hat{x} - \frac{1}{3} \frac{\partial c_2}{\partial x} (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \right) \\
&= \frac{16}{45} \pi S_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \hat{x}
\end{aligned}$$

... (A.II.21)

Como $\nabla(\nabla \vec{c}_1) = 0$ tenemos que:

$$\vec{\Pi}_4 \cdot (\nabla(\nabla \vec{c}_1)) = 0$$

... (A.II.22)

Tomando en cuenta la ecuación (A.II.10) se obtiene:

$$\begin{aligned} \vec{\Pi}_3 \cdot (\vec{d}_1 \cdot \vec{v}_c) &= \vec{\Pi}_3 \cdot \left[\left(\frac{1}{h} \frac{\partial \Omega_1}{\partial \vec{z}} - \frac{n_1 n_0}{e} \frac{u_0 c_0}{F} E \right) \left(\frac{\partial C}{\partial \vec{z}} \frac{1}{2} E \vec{z} - \frac{1}{3} \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} E \hat{1} \right) \right] \\ &= \left(\frac{1}{h} \frac{\partial \Omega_1}{\partial \vec{z}} - \frac{n_1 n_0}{e} \frac{u_0 c_0}{F} E \right) \vec{\Pi}_3 \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial \vec{z}} \frac{1}{2} E \vec{z} - \frac{1}{3} \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} E \hat{1} \right) \\ &= \frac{16}{45} \pi \delta_3 \left(\frac{1}{h} \frac{\partial \Omega_1}{\partial \vec{z}} - \frac{n_1 n_0}{e} \frac{u_0 c_0}{F} E \right) \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} \frac{1}{2} E^2 \end{aligned}$$

...(A.II.23)

Dado que:

$$\vec{v}_c \cdot \vec{E} = \vec{v}_c \cdot \vec{E}$$

se obtiene la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \vec{W}_3 \cdot (\vec{v}_c \cdot \vec{E}) &= \vec{W}_3 \cdot (\vec{v}_c \cdot \vec{E}) = \vec{W}_3 \cdot \left(\left(\frac{\partial C}{\partial \vec{z}} \frac{1}{2} E \vec{z} - \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} \frac{1}{3} E \right) \cdot \vec{E} \right) \\ &= \vec{W}_3 \cdot \left(\left(\frac{\partial C}{\partial \vec{z}} E - \frac{E}{3} \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} \right) \hat{z} \right) = \frac{2}{3} \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} E \left(\frac{1}{3} \delta_3 \right) \\ &= \frac{8}{9} \pi \delta_3 \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} E \end{aligned}$$

...(A.II.24)

Falta por evaluar el segundo término de (A.II.16) y la parte correspondiente a las colisiones (3). Para el primero es necesario evaluar la cantidad $\frac{D_0 \vec{d}_1}{D_0} \cdot \vec{v}_c \cdot \vec{d}_2$, dado que $\frac{D_0}{D_0} \nabla(\Omega_1) = \nabla(\frac{\Omega_1}{h}) \cdot \vec{v}_c$ (ver ec. 45) tenemos:

$$\frac{D_0 \vec{d}_1}{D_0} = - \frac{u_0 c_0}{F} E \frac{D_0}{D_0} \left(\frac{n_1 n_0}{e} \right) + \frac{D_0}{D_0} \nabla \left(\frac{\Omega_1}{h} \right) = \left(\frac{u_0 c_0}{F} E \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} \frac{n_1 n_0}{e} - \frac{1}{h} \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} \frac{\partial \Omega_1}{\partial \vec{z}} \right) \hat{z}$$

por lo cual:

$$\begin{aligned} \vec{W}_2 \cdot \left(\frac{D_0 \vec{d}_1}{D_0} \cdot \vec{v}_c \cdot \vec{d}_2 \right) &= \vec{W}_2 \cdot \left(\left(\frac{u_0 c_0}{F} E \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} \frac{n_1 n_0}{e} - \frac{1}{h} \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} \frac{\partial \Omega_1}{\partial \vec{z}} \right) \hat{z} \cdot \left(-2 \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} \frac{1}{h} \frac{\partial \Omega_1}{\partial \vec{z}} + 2 \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} \frac{n_1 n_0}{e} \frac{u_0 c_0}{F} E \right) \hat{z} \right) \\ &= \left[- \frac{8 \pi}{9} \frac{u_0}{F} \frac{\partial \Omega_1}{\partial \vec{z}} \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} + \frac{8 \pi}{9} \frac{n_1 n_0}{e} \frac{u_0 c_0}{F} \frac{\partial C}{\partial \vec{z}} \omega_2 \right] \hat{z} \end{aligned}$$

...(A.II.24)

Finalmente para la cantidad J dada por la ecuación (A.II.18), utilizando la definición de \bar{d}_{12} dada por la ecuación (A.II.10), obtenemos:

$$\begin{aligned}
 J &= -\frac{\sqrt{\pi} \Omega^2}{4 \cdot kT n_a n_0} \omega_4 \left((ii+jj+2kk)(ii+jj+2kk) \cdot \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n_a}{\partial z} - \frac{n_a n_0}{e} \frac{\omega_0 e E}{P} \right) \right. \\
 &\quad \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} (kkk - \frac{1}{3} \Omega^2) \right) \\
 &= -\frac{\sqrt{\pi} \omega_4}{4 kT} \left(\frac{n}{n_a n_0} \frac{\partial n_a}{\partial z} - \frac{n^2}{n_0 e} \frac{\omega_0 e E}{P} \right) \frac{\partial \phi}{\partial z} (iiii+iiij+2ikk+jjii+jjjj) \\
 &\quad + 2jjkk + 2kkii + 2kkjj + 4kkkk) \cdot \left(kkk - \frac{1}{3} \Omega^2 \right) \\
 &= -\frac{\sqrt{\pi}}{27} \frac{\omega_4}{kT} \frac{\partial \phi}{\partial z} \left(\frac{n}{n_a n_0} \frac{\partial n_a}{\partial z} - \frac{n^2}{n_0 e} \frac{\omega_0 e E}{P} \right) \dots (A.II.25)
 \end{aligned}$$

Llevando las ecuaciones (A.II.19) - (A.II.25) a la ecuación (A.II.16) se concluye:

$$\begin{aligned}
 \langle \tau_0 \rangle^{(1)} - \langle \tau_0 \rangle^{(2)} &= -\frac{E}{n} \left\{ -\frac{2}{3} \Delta \left(\frac{n^2}{n_a n_0} \right) \left(\frac{8}{3} \pi \frac{\omega_1}{n} \frac{\partial n_a}{\partial z} - \frac{8}{3} \pi \omega_1 \frac{n_a n_0}{e} \frac{\omega_0 e E}{P} \right) \right. \\
 &\quad + \left(\frac{n^2}{n_a n_0} \right) \left(-\frac{8}{3} \pi \frac{\omega_2}{n} \frac{\partial n_a}{\partial z} \Delta + \frac{8}{3} \pi \omega_2 \Delta \frac{n_a n_0}{e} \frac{\omega_0 e E}{P} \right) \\
 &\quad + \left(\frac{n^2}{n_a n_0} \right) \left(\frac{16}{45} \pi \delta_1 \Delta \frac{\partial n_a}{\partial z} \right) + \frac{32}{45} \pi \delta_2 \Delta \frac{\omega_0}{\omega_a} \frac{E_0}{e} \frac{n}{n_0} \\
 &\quad + \frac{16}{9} \pi \omega_3 \Delta \frac{\omega_0}{\omega_a} \frac{E_0}{e} \frac{n}{n_0} - \frac{32}{45} \pi \delta_3 \Delta \left(\frac{n^2}{n_a n_0} \right) \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n_a}{\partial z} \right. \\
 &\quad \left. - \frac{n_a n_0}{e} \frac{\omega_0 e E}{P} \right) - \frac{9}{81} \omega_4 \Delta \left(\frac{n}{n_a n_0} \frac{\partial n_a}{\partial z} - \frac{n^2}{n_0 e} \frac{\omega_0 e E}{P} \right)
 \end{aligned}$$

... (A.II.26)

Esta ecuación se puede reescribir como:

$$\langle \dot{r}^2 \rangle^{(2)} - \langle \dot{r}_0^2 \rangle^{(2)} = - \frac{\Delta}{s} \left\{ \frac{n}{2c_0} \Gamma_1 \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{n^2}{2c_0} \Gamma_1 E \right\} \dots (A.II.27)$$

donde:

$$\Gamma_1 = - \frac{16}{45} \pi \omega_1 - \frac{8}{9} \pi \omega_2 + \frac{16}{45} \pi \delta_1 \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{22}{45} \pi \delta_2 - \frac{4}{3} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \omega_4$$

$$\Gamma_2 = \frac{4}{3} \pi \frac{\partial \rho}{\partial t} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{8}{9} \pi \frac{\partial \rho}{\partial t} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{16}{45} \pi \frac{\partial \rho}{\partial t} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{16}{45} \pi \frac{\partial \rho}{\partial t} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{16}{45} \pi \frac{\partial \rho}{\partial t} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{16}{45} \pi \frac{\partial \rho}{\partial t} \frac{\partial \rho}{\partial t} \dots (A.II.28)$$

Las ecuaciones (A.II.27) y (A.II.28) son de gran utilidad para el cálculo de la movilidad.

Para obtener la ecuación de evolución, en el régimen de Burnett, para Ω es necesario evaluar $\nabla \cdot \left(\frac{n \Omega \rho}{s} \right) (\langle \dot{r}^2 \rangle^{(2)} - \langle \dot{r}_0^2 \rangle^{(2)})$ (ver eq. 72) y es lo que hacemos a continuación. De (A.II.27) se sigue que:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left(\frac{n \Omega \rho}{s} (\langle \dot{r}^2 \rangle^{(2)} - \langle \dot{r}_0^2 \rangle^{(2)}) \right) &= - \frac{\Delta}{s} \left\{ \frac{1}{2c_0} \Gamma_1 \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)^2 \right. \\ &+ \Gamma_1 \frac{\partial \rho}{\partial t} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{s} \frac{\partial \rho}{\partial t} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{s} \Gamma_1 E \frac{\partial \rho}{\partial t} \\ &+ \left. n \Omega E \Gamma_2 (\Omega - \Omega_0) \left(- \frac{\partial \rho}{\partial t} \right) \right\} \end{aligned}$$

En el caso de enjambres ($\frac{\partial \rho}{\partial t} \ll 1$) esta ecuación toma la forma:

$$\nabla \cdot \left(\frac{n \Omega \rho}{s} (\langle \dot{r}^2 \rangle^{(2)} - \langle \dot{r}_0^2 \rangle^{(2)}) \right) = - \frac{\Delta}{s} \left\{ \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)^2 \left(\frac{\Gamma_1}{2c_0} + \frac{16}{45} \pi \frac{\delta_1}{s} \right) \right\}$$

$$+ n_A \frac{\partial n_A}{\partial t} E \Theta_0 + \Theta_0 \frac{\partial^2 n_A}{\partial t^2} + n \Theta_0 E \frac{\partial n_A}{\partial t} \} \quad \dots (A.II.29)$$

donde:

$$\Theta_0 = \lim_{\frac{n_A}{n} \rightarrow 0} \frac{I_1}{I_1} = \frac{1}{n} \left\{ -\frac{16}{9} \pi \omega_1 - \frac{8}{3} \pi \omega_2 + \frac{16}{45} \pi \delta_1 - \frac{8\pi}{45} \pi \delta_2 - \frac{4}{27} \frac{\sigma \pi}{\epsilon \tau} \omega_4 \right\}$$

y

$$\Theta_1 = \lim_{\frac{n_A}{n} \rightarrow 0} \frac{I_1}{I_1} = \left\{ \frac{16}{9} \frac{\pi \omega_1}{n} + \frac{8}{3} \frac{\pi \omega_2}{n} + \frac{32}{45} \frac{\pi \delta_1}{n} \frac{kT}{L_A} + \frac{16 \pi \omega_2}{9} \frac{kT}{L_A} + \frac{8\pi}{45} \frac{\pi \delta_2}{n} + \frac{4}{27} \frac{\sigma \pi}{\epsilon \tau} \frac{\omega_4}{n} \right\} e_A / \rho$$

... (A.II.30)

Notamos que en la ecuación (A.II.30) aparecen términos no lineales ($n_A \frac{\partial n_A}{\partial t}$ y $(\frac{\partial n_A}{\partial t})^2$), comparamos la magnitud de éstos con respecto a los lineales. Procediendo de manera análoga, para estimar la magnitud de los términos de la ecuación A.II.29, a la realizada en el capítulo II tenemos:

$$\left| \frac{n_A \frac{\partial n_A}{\partial t} E \Theta_0}{n \frac{\partial n_A}{\partial t} E \Theta_0} \right| = \frac{n_A}{n}$$

esto es es posible despreciar el término no lineal, además:

$$\left| \frac{(\frac{\partial n_A}{\partial t})^2 \left(\frac{\Theta_0}{n} + \frac{8}{3} \frac{\pi \delta_1}{n^2} \right)}{\Theta_0 \frac{\partial^2 n_A}{\partial t^2}} \right| \vee \left| \frac{\frac{n_A^2}{L^2} \left(\frac{\Theta_0}{n} + \frac{8}{3} \frac{\pi \delta_1}{n^2} \right)}{\Theta_0 \frac{n_A}{L^2}} \right| \leq \frac{n_A}{n} \left(1 + \frac{8 \pi \delta_1}{n, 1 \Theta_0} \right)$$

Dado que $\delta_1 \leq n |\Theta_0|$ vemos que el término no lineal es despreciable. Por tanto en el caso de enjambres tenemos que:

(A.II.18)

$$\nabla \cdot \left(\frac{n \Delta n_0}{\pi} (\langle \sigma_x \rangle^{(1)} - \langle \sigma_x \rangle^{(2)}) \right) = - \frac{\Delta}{\pi} \left\{ \Theta_0 \frac{\partial^2 n_0}{\partial z^2} + \Theta_2 E \frac{\partial n_0}{\partial z} \right\}$$

...(A.II.31)

donde Θ_0 está dado por la ec. A.II.30 y Θ_2 por:

$$\Theta_2 = \left(\frac{16}{9} \pi \omega_1 + \frac{8}{9} \pi \omega_2 + \frac{32}{45} \pi \omega_3 \frac{kT}{\mu_A} + \frac{4}{9} \pi \omega_4 \frac{kT}{\mu_A} \right)$$

$$+ \frac{32}{45} \pi \omega_5 \frac{kT}{\mu_A} + \frac{4}{9} \frac{\sigma \pi}{\mu_T} \omega_6 \quad e_2/p$$

...(A.II.32)

APENDICE III.

Los cálculos del apéndice anterior se expresaron - en términos de tensores de segundo orden de la forma - $\tilde{w} = \int f(\vec{r}^2) \vec{r} \vec{r} d\vec{r}$ y tensores de cuarto orden de la forma $\tilde{\pi} = \int g(\vec{r}^2) \vec{r} \vec{r} \vec{r} \vec{r} d\vec{r}$ siendo f y g funciones de la magnitud de \vec{r} . En este apéndice - llevamos a cabo la integración angular obteniendo que pa ra éstos tensores sólo una integral es relevante. Posteriormente utilizamos un modelo de potencial para evaluar estas integrales.

Para el tensor \tilde{w} notamos que sólo los elementos de la diagonal son no nulos, utilizamos coordenadas esféricas para realizar las integrales angulares, teniendo que en términos de coordenadas cartesianas para las componente se tiene que:

$$\begin{aligned} \tilde{w}_{xx} &= \int_0^{\infty} \vec{r}^4 f(\vec{r}^2) d|\vec{r}| \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \sin\theta d\phi \cos^2\theta \cos^2\phi \\ &= \frac{2}{3} \pi \int_0^{\infty} \vec{r}^4 f(\vec{r}^2) d|\vec{r}| \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{w}_{yy} &= \int_0^{\infty} \vec{r}^4 f(\vec{r}^2) d|\vec{r}| \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \sin\theta d\phi \cos^2\theta \sin^2\phi \\ &= \frac{2}{3} \pi \int_0^{\infty} \vec{r}^4 f(\vec{r}^2) d|\vec{r}| \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{w}_{zz} &= \int_0^{\infty} \vec{r}^4 f(\vec{r}^2) d|\vec{r}| \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \sin\theta d\phi \cos^2\theta \\ &= \frac{4}{3} \pi \int_0^{\infty} \vec{r}^4 f(\vec{r}^2) d|\vec{r}| \end{aligned}$$

esto es:

$$\tilde{W} = \frac{2\pi}{3} \gamma [11 + 33 + 2 \text{ } 33] \quad \dots(\text{A.III.1})$$

donde $\gamma = \int_{\mathcal{C}} \alpha^4 f(\alpha^2) d\alpha^2$

Un procedimiento análogo se puede seguir para el tensor $\tilde{\Pi}$. Notando que si alguno de los cuatro índices que caracterizan al tensor es distinto de los tres restantes, entonces la integral es cero, lo cual implica que la componente correspondiente es nula. Las únicas componentes distintas de cero son por tanto las siguientes:

$\tilde{\Pi}_{1111}$	$\tilde{\Pi}_{2222}$	$\tilde{\Pi}_{3333}$
$\tilde{\Pi}_{1122}$	$\tilde{\Pi}_{2211}$	$\tilde{\Pi}_{3311}$
$\tilde{\Pi}_{1133}$	$\tilde{\Pi}_{2233}$	$\tilde{\Pi}_{3333}$
$\tilde{\Pi}_{1221}$	$\tilde{\Pi}_{2112}$	$\tilde{\Pi}_{3113}$
$\tilde{\Pi}_{1212}$	$\tilde{\Pi}_{2121}$	$\tilde{\Pi}_{3131}$
$\tilde{\Pi}_{1313}$	$\tilde{\Pi}_{2323}$	$\tilde{\Pi}_{3223}$
$\tilde{\Pi}_{1331}$	$\tilde{\Pi}_{2332}$	$\tilde{\Pi}_{3232}$

De éstos, no son todos independientes como veremos.

Utilizaremos la notación $\delta = \int_{\mathcal{C}} \alpha^6 g(\alpha^2) d\alpha^2$,

tenemos que:

$$\begin{aligned} \tilde{\Pi}_{1111} &= \int_{\mathcal{C}} \alpha^2 g(\alpha^2) d\alpha^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^4 \phi \, d\phi \, d\alpha^2 \\ &= \delta \int_0^{2\pi} \cos^4 \phi \, d\phi \\ &= \delta \left(\frac{16}{15} \right) \left(\frac{3}{4} \pi \right) \\ &= \frac{4}{5} \pi \delta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Pi_{111} &= \int_0^{\infty} d^2 z g(\alpha^2) \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \alpha \cos \theta d\phi \alpha^2 \alpha^2 \\ &= S \int_0^{\pi} d\theta \alpha \cos \theta \int_0^{2\pi} \alpha \cos^2 \phi \cos^2 \phi d\phi \\ &= S \left(\frac{16}{15}\right) (\pi/4) = \frac{4}{15} \pi S \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Pi_{133} &= \int_0^{\infty} d|\alpha| \alpha^2 g(\alpha^2) \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \alpha \cos \theta d\phi \alpha^2 \alpha^2 \\ &= S \int_0^{\pi} d\theta \alpha \cos^3 \theta \cos^2 \theta \int_0^{2\pi} \cos^2 \phi d\phi \\ &= S \left(\frac{4}{15}\right) (\pi) = \frac{4}{15} \pi S \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Pi_{121} &= \int_0^{\infty} d|\alpha| g(\alpha^2) \alpha^2 \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \alpha \cos \theta d\phi \alpha^2 \alpha^2 \\ &= \Pi_{122} = \Pi_{1212} = \Pi_{1221} = \Pi_{2121} = \Pi_{2112} = \Pi_{2211} \end{aligned}$$

$$\Pi_{1313} = \Pi_{1321} = \Pi_{3113} = \Pi_{3131} = \Pi_{3113} = \Pi_{1133} = \Pi_{3311}$$

$$\begin{aligned} \Pi_{2222} &= S \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \alpha \cos \theta d\phi \alpha^4 \cos^4 \theta \\ &= \frac{4}{15} \pi S \end{aligned}$$

$$\Pi_{2323} = \Pi_{2332} = \Pi_{3223} = \Pi_{3232} = \Pi_{2233} = \Pi_{3322}$$

$$\begin{aligned} \Pi_{3333} &= \int_0^{\infty} d^2 z g(\alpha^2) d|\alpha| \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \alpha \cos \theta d\theta d\phi \cos^4 \theta \\ &= 2\pi S \left(\frac{16}{15}\right) \left(\frac{\pi}{4}\right) = \frac{4}{15} \pi S \end{aligned}$$

Utilizando estos resultados vemos que Π tiene la forma:

$$\begin{aligned} \Pi = \frac{4}{15} \pi S & \left[3\tau\tau\tau + \tau\tau\tau + 12\tau\tau\tau + 12\tau\tau\tau + 12\tau\tau\tau + 12\tau\tau\tau + 12\tau\tau\tau + 12\tau\tau\tau \right. \\ & + 3\tau\tau\tau + 3\tau\tau\tau + 3\tau\tau\tau + 3\tau\tau\tau + 3\tau\tau\tau + 3\tau\tau\tau + 3\tau\tau\tau \\ & \left. + 3\tau\tau\tau + 3\tau\tau\tau + 3\tau\tau\tau + 3\tau\tau\tau + 3\tau\tau\tau + 3\tau\tau\tau + 3\tau\tau\tau \right] \end{aligned}$$

... (A.III.2)

Definamos $\Pi^+ = \Pi / \frac{4}{15} \pi S$ entonces, en base a A.III.1 y A.III.2, los tensores \tilde{w}_i , $i=1,2,3,4$ definidos despues por la ecuación, toman la forma:

$$\tilde{w}_1 = \frac{2\pi}{3} w_1, \quad w_1 = \frac{2\pi}{3} w_1, \quad [\tau\tau + \tau\tau + 2\tau\tau]$$

$$\tilde{w}_2 = \frac{2\pi}{3} w_2, \quad w_2 = \frac{2\pi}{3} w_2$$

$$\tilde{w}_3 = \frac{2\pi}{3} w_3, \quad w_3 = \frac{2\pi}{3} w_3$$

$$\tilde{\Pi}_1 = \frac{4}{15} \pi S_1 \Pi^+$$

$$\tilde{\Pi}_2 = \frac{4}{15} \pi S_2 \Pi^+$$

$$\tilde{\Pi}_3 = \frac{4}{15} \pi S_3 \Pi^+$$

$$\tilde{\Pi}_4 = \frac{4}{15} \pi S_4 \Pi^+$$

donde:

$$w = \tau\tau + \tau\tau + 2\tau\tau$$

$$\omega_1 = \int_0^\infty d|\vec{c}_1| c_1^4 \tau_2 \tau_2' \left(T \frac{\partial \tau_2'}{\partial T} + c_1^2 \frac{\partial \tau_2'}{\partial c_1^2} \right)$$

$$\omega_2 = \int_0^\infty d|\vec{c}_1| c_1^4 \tau_2 \tau_2'$$

$$\omega_3 = \int_0^\infty d|\vec{c}_1| \tau_2 \tau_3' c_1^4$$

$$S_1 = \int_0^\infty d|\vec{c}_1| c_1^6 \tau_2 \tau_3'$$

$$S_2 = \int_0^\infty d|\vec{c}_1| c_1^6 \tau_2 \frac{\partial \tau_3'}{\partial c_1^2}$$

$$S_3 = \int_0^\infty d|\vec{c}_1| c_1^6 \tau_2 \frac{\partial \tau_2'}{\partial c_1^2}$$

$$S_4 = \int_0^\infty d|\vec{c}_1| c_1^6 \tau_2 \tau_3'$$

Vemos que $S_4 = S_1$ de tal forma que solo es necesario evaluar 6 integrales. Evaluaremos estas para el caso en que el potencial de interacción es proporcional a r^{-v} para el cual $\phi_{12}^{(1)}$ y $\phi_{12}^{(2)}$ están dadas por:

$$\phi_{12}^{(1)} = 2\pi \left(\frac{k_{12}}{2kT c_1^2} \right)^{3/2-1} \lambda_1(v) \left(\frac{m_1}{2kT} \right)^{-3/2-1}$$

$$\phi_{12}^{(2)} = 2\pi \left(\frac{k_{12}}{2kT c_1^2} \right)^{3/2-1} \lambda_2(v) \left(\frac{m_1}{2kT} \right)^{-3/2-1}$$

...(A.III.3)

donde $\lambda_1(v)$ y $\lambda_2(v)$ son números que se encuentran tabulados para distintos valores de v (). Sustituyendo A.III.3 en A.II.13 y A.II.11 se obtiene:

$$\gamma_1' = - \left(\frac{m_1}{2kT} \right)^{3/2} \frac{(\vec{c}_1^2 - S_2)}{T |\vec{c}_1| 2\pi \lambda_1(v) \left(\frac{2kT c_1^2}{k_{12}} \right)^{3/2-1} \exp(-\vec{c}_1^2) \left(\frac{2kT}{m_1} \right)^{-3/2-1}}$$

$$\gamma_2' = \left(\frac{uA}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT C_A^2}{k_{12}}\right)^{3/2-1} \frac{\exp(-\tilde{E}_A^2)}{2\pi |C_A| A_2(v)} \left(\frac{2kT}{uA}\right)^{-3/2-1}$$

$$\gamma_3' = -\frac{2}{3} \left(\frac{uA}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT C_A^2}{k_{12}}\right)^{3/2-1} \frac{\exp(-\tilde{E}_A^2) uA}{2\pi kT |C_A| A_2(v)} \left(\frac{2kT}{uA}\right)^{-3/2-1}$$

$$\gamma_4 = \frac{(\tilde{E}_A^2 - 5/2)}{|C_A|} \left(\frac{2kT C_A^2}{k_{12}}\right)^{3/2-1} \left(\frac{2kT}{uA}\right)^{-3/2-1} \frac{1}{2\pi A_2(v)}$$

$$\gamma_5 = -\frac{1}{2\pi A_2(v) |C_A|} \left(\frac{2kT C_A^2}{k_{12}}\right)^{3/2-1} \left(\frac{2kT}{uA}\right)^{-3/2-1}$$

$$\gamma_6 = \frac{uA}{6\pi kT A_2(v) |C_A|} \left(\frac{2kT C_A^2}{k_{12}}\right)^{3/2-1} \left(\frac{2kT}{uA}\right)^{-3/2-1}$$

... (A.III.4)

por tanto:

$$\omega_2 = -\left(\frac{uA}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{1}{(2\pi A_2(v))^2} \int_0^{\infty} d|C_A| \left(\frac{2kT C_A^2}{k_{12}}\right)^{3/2-1} \tilde{C}_A^2 \left(\frac{2kT}{uA}\right)^{-3/2-1} \exp(-\tilde{E}_A^2)$$

$$= -\left(\frac{uA}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{k_{12}}\right)^{3/2-1} \frac{1}{(2\pi A_2(v))^2} \int_0^{\infty} \tilde{C}_A^{3/2+2} \left(\frac{2kT}{uA}\right)^{-3/2-1} \exp(-\tilde{E}_A^2) d|C_A|$$

la integral puede evaluarse haciendo el cambio de variable $\tilde{C}_A = \left(\frac{uA}{2kT}\right)^{1/2} \tilde{E}_A$ teniendose:

$$\int_0^{\infty} \tilde{C}_A^{3/2+2} \exp(-\tilde{E}_A^2) d|C_A| = \left(\frac{uA}{2kT}\right)^{3/2} \left(\frac{uA}{2kT}\right)^{-3/2-1} \int_0^{\infty} d\tilde{E}_A \tilde{E}_A^{3/2+2} \exp(-\tilde{E}_A^2)$$

si $2z-1 = \frac{6+3/2}{v-1} \Rightarrow z = \frac{3+1/2}{v-1} + \frac{1}{2}$ por lo que:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \tilde{C}_A^{3/2+2} \exp(-\tilde{E}_A^2) d|C_A| &= \left(\frac{uA}{2kT}\right)^{-z} \int_0^{\infty} d\tilde{E}_A \tilde{E}_A^{2z-1} \exp(-\tilde{E}_A^2) \\ &= \left(\frac{uA}{2kT}\right)^{-z} \frac{\Gamma(z)}{2} \end{aligned}$$

donde Γ es la función gamma.

Finalmente para ω_2 tenemos el resultado:

$$\omega_2 = - \left(\frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{m_A}{2kT} \right)^2 \left(\frac{2kT}{K_{1,2}} \right)^{1/2} \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{-1/2} \frac{T(z)}{(2\pi A_1(v))^2} \quad \dots (A.III.5)$$

con $z = \frac{3+v}{v-1} + \frac{1}{2}$.

La expresión para ω_3 puede obtenerse de una forma análoga:

$$\begin{aligned} \omega_3 &= \frac{2}{3} \left(\frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{m_A}{2\pi kT A_2(v)} \frac{1}{2\pi A_1(v)} \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{-1/2} \int_0^\infty d|c| \frac{d^4}{c^2} \left(\frac{2kT d^2}{K_{1,2}} \right)^{1/2} \left(\frac{2kT c^2}{K_{1,2}} \right)^{3/4} \exp(-\tilde{e}_A^2) \\ &= \frac{2}{3} \left(\frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{m_A}{(2\pi)^2 kT A_1(v) A_2(v)} \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{-1/2} \left(\frac{2kT}{K_{1,2}} \right)^{1/2} \int_0^\infty d|c| c^{3/2+2} \exp(-\tilde{e}_A^2) \\ &= \frac{2}{3} \left(\frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{T(z) m_A}{2 (2\pi)^2 kT A_1(v) A_2(v)} \left(\frac{m_A}{2kT} \right)^{-2} \left(\frac{2kT}{K_{1,2}} \right)^{1/2} \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{-1/2} \quad \dots (A.III.6) \end{aligned}$$

Para δ_1 se tiene:

$$\begin{aligned} \delta_1 &= \frac{2}{3} \left(\frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{m_A}{(2\pi)^2 kT A_1(v) A_2(v)} \left(\frac{2kT}{K_{1,2}} \right)^{1/2} \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{-1/2} \int_0^\infty d|c| c^2 c^2 \exp(-\tilde{e}_A^2) \\ &= \frac{2}{3} \left(\frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{m_A}{(2\pi)^2 kT A_1(v) A_2(v)} \left(\frac{2kT}{K_{1,2}} \right)^{1/2} \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{-1/2} \int_0^\infty d|c| |c|^{3/2+4} \exp(-\tilde{e}_A^2) \end{aligned}$$

Utilizando el cambio de variable $\tilde{e}_A = \left(\frac{m_A}{2kT} \right)^{1/2} c$ y definiendo $z_1 = \frac{3(v+1)}{v-1} + \frac{1}{2}$ de tal forma que

$$2z_1 - 1 = \frac{4(v+1)}{(v-1)}, \quad \text{tenemos:}$$

$$\int_0^\infty c^{3/2+4} \exp(-\tilde{e}_A^2) dc = \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{-2} \int_0^\infty \tilde{e}_A^{2z_1-1} \exp(-\tilde{e}_A^2) d\tilde{e}_A = \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{-2} T(z_1)$$

por lo cual:

$$\delta_1 = \frac{2}{3} \left(\frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{m_A \left(\frac{2kT}{K_{1,2}} \right)^{1/2} \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{-1/2}}{(2\pi)^2 kT A_1(v) A_2(v)} \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{-2} \frac{T(z_1)}{2} \quad \dots (A.III.7)$$

Es necesario calcular las derivadas $\frac{\partial \delta_2^1}{\partial T}$, $\frac{\partial \delta_2^1}{\partial d_A^2}$ y $\frac{\partial \delta_3^1}{\partial d_A^2}$ para evaluar las integrales ω_1 , δ_2 y δ_3 lo cual hacemos a continuación.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \delta_2^1}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{u_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{K_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{\exp(-\tilde{\epsilon}_A^1)}{2\pi |d_A| A_1(v)} \left(\frac{u_A}{2kT} \right)^{3/2-1} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{u_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{u_A d_A^2}{K_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{\exp(-\tilde{\epsilon}_A^1)}{2\pi |d_A| A_1(v)} \right] \\
 &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{u_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{u_A d_A^2}{K_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{1}{2\pi |d_A| A_1(v)} \frac{\partial}{\partial T} \left[T^{-3/2} \exp\left(-\frac{\tilde{\epsilon}_A^1 u_A}{2kT}\right) \right] \right] \\
 &= \left(\frac{u_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{u_A d_A^2}{K_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{1}{2\pi |d_A| A_1(v)} \left[-\frac{3}{2} T^{-5/2} \exp\left(-\frac{\tilde{\epsilon}_A^1 u_A}{2kT}\right) + T^{-3/2} \left(\frac{d_A^2 u_A}{2kT^2} \right) \exp\left(-\frac{\tilde{\epsilon}_A^1 u_A}{2kT}\right) \right] \\
 &= \left(\frac{u_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{u_A d_A^2}{K_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{\exp(-\tilde{\epsilon}_A^1)}{2\pi |d_A| A_1(v)} \left[\tilde{\epsilon}_A^1 - \frac{3}{2} \right] T^{-5/2} \\
 &= \left(\frac{u_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{u_A d_A^2}{K_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{\exp(-\tilde{\epsilon}_A^1)}{2\pi |d_A| A_1(v)} \frac{(\tilde{\epsilon}_A^1 - \frac{3}{2})}{T}
 \end{aligned}$$

... (A.III.8)

$$\frac{\partial \delta_2^1}{\partial d_A^2} = \frac{\partial \delta_2^1}{\partial K_{12}} \frac{\partial K_{12}}{\partial d_A^2} = \frac{1}{2K_{12}} \frac{\partial \delta_2^1}{\partial K_{12}}$$

... (A.III.9)

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \delta_2^1}{\partial d_A^2} &= \left(\frac{u_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{K_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{1}{2\pi A_1(v)} \left(\frac{u_A}{2kT} \right)^{3/2-1} \frac{\partial}{\partial d_A^2} \left[\exp\left(-\frac{\tilde{\epsilon}_A^1 u_A}{2kT}\right) d_A^{4/2-1} \right] \\
 &= \left(\frac{u_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{K_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{1}{2\pi A_1(v)} \left(\frac{u_A}{2kT} \right)^{3/2-1} \exp(-\tilde{\epsilon}_A^1) \left[\frac{4}{2-1} - 1 \right] d_A^{4/2-2} - d_A^{4/2-1} \frac{u_A d_A^2}{kT} \\
 &= \left(\frac{u_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{K_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{1}{2\pi A_1(v)} \left(\frac{u_A}{2kT} \right)^{3/2-1} \exp(-\tilde{\epsilon}_A^1) \left[\frac{4}{2-1} - 1 \right] - d_A^2 \frac{u_A}{kT} \left] d_A^{4/2-2}
 \end{aligned}$$

por tanto de (A.III.9)

$$\frac{\partial \delta_2^1}{\partial d_A^2} = \frac{1}{4\pi A_1(v)} \left(\frac{u_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{K_{12}} \right)^{3/2-1} \left[\frac{4}{2-1} - 1 - 2 \tilde{\epsilon}_A^1 \right] d_A^{4/2-3} \exp(-\tilde{\epsilon}_A^1) \left(\frac{u_A}{2kT} \right)^{3/2-1}$$

... (A.III.10)

De (A.III.8) y (A.III.10) se sigue que:

$$\begin{aligned}
 T \frac{\partial \delta_2'}{\partial T} + c_A^2 \frac{\partial \delta_2'}{\partial c_A^2} &= \left(\frac{\mu_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{\mu_A d^2}{k_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{\exp(-\tilde{e}_A^2)}{2\pi |c_A| A_1(v)} (\tilde{e}_A^2 - 3/2) \\
 &\quad + \left(\frac{\mu_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{\mu_A d^2}{k_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{\exp(-\tilde{e}_A^2)}{4\pi A_1(v) |c_A|} \left(\frac{4}{v-1} - 1 - 2\tilde{e}_A^2 \right) \\
 &= \left(\frac{\mu_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{\mu_A d^2}{k_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{\exp(-\tilde{e}_A^2)}{2\pi |c_A| A_1(v)} \left\{ \tilde{e}_A^2 - \frac{3}{2} + \frac{2}{v-1} - \frac{1}{2} - 2\tilde{e}_A^2 \right\} \\
 &= \left(\frac{2}{v-1} - 2 \right) \left(\frac{\mu_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{\mu_A d^2}{k_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{\exp(-\tilde{e}_A^2)}{2\pi |c_A| A_1(v)} \\
 &= \frac{4-2v}{v-1} \left(\frac{\mu_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{\mu_A d^2}{k_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{\exp(-\tilde{e}_A^2)}{2\pi |c_A| A_1(v)} \quad \dots (A.III.11)
 \end{aligned}$$

Analogamente:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \delta_3'}{\partial c_A^2} &= \frac{1}{2c_A} \frac{\partial \delta_3'}{\partial c_A} \\
 \frac{\partial \delta_3'}{\partial c_A} &= -\frac{2}{3} \left(\frac{\mu_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{k_{12}} \right)^{3/2-1} \left(\frac{2kT}{\mu_A} \right)^{3/2-1} \frac{\mu_A}{2kT A_2(v)} \frac{\partial}{\partial c_A} \left(c_A^{3/2-1} \exp(-\tilde{e}_A^2) \right) \\
 &= -\frac{1}{3} \left(\frac{\mu_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{k_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{\mu_A}{\pi kT A_2(v)} \left[\frac{4}{v-1} - 1 - 2\tilde{e}_A^2 \right] c_A^{3/2-2} \exp(-\tilde{e}_A^2) \\
 &\Rightarrow \\
 \frac{\partial \delta_3'}{\partial c_A^2} &= -\frac{\mu_A}{6} \left(\frac{\mu_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{k_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{(4-1-2\tilde{e}_A^2)}{\pi kT A_2(v) c_A^3} \exp(-\tilde{e}_A^2) \left(\frac{2kT}{\mu_A} \right)^{-3/2-1} \\
 &\quad \dots (A.III.12)
 \end{aligned}$$

Utilizando A.III.11 se tiene para ω_1 :

$$\begin{aligned}
 \omega_1 &= -\left(\frac{\mu_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{4\pi^2 A_1^2(v)} \left(\frac{4-2v}{v-1} \right) \int_0^\infty dc_A c_A^4 \left(\frac{\mu_A d^2}{k_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{1}{|c_A|} \left(\frac{\mu_A d^2}{k_{12}} \right)^{3/2-1} \frac{1}{|c_A|} \exp(-\tilde{e}_A^2) \\
 &= -\left(\frac{4-2v}{v-1} \right) \left(\frac{\mu_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{4\pi^2 A_1^2(v)} \left(\frac{\mu_A}{k_{12}} \right)^{3/2-1} \int_0^\infty dc_A c_A^{3/2-2} \exp(-\tilde{e}_A^2) \\
 &= -\left(\frac{4-2v}{v-1} \right) \left(\frac{\mu_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{4\pi^2 A_1^2(v)} \left(\frac{\mu_A}{k_{12}} \right)^{3/2-1} \left(\frac{\mu_A}{2kT} \right)^{-2} \frac{\Gamma(2)}{2} \\
 &\quad \dots (A.III.13)
 \end{aligned}$$

Para S_2 tenemos de (A.III.12)

$$\begin{aligned}
 S_2 &= - \left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{\nu_{12}-1} \frac{M_{12}}{2\pi^2 A_1(\nu)} \left(-\frac{1}{6} \left(\frac{M_{12}}{2kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{\nu_{12}-1} \left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{-\nu_{12}-1} \right) \int_0^\infty C_A^{\nu_{12}+2} \exp(-\tilde{\epsilon}_A^2) \left(\frac{4}{\nu_{12}} - 1 - 2\tilde{\epsilon}_A^2 \right) dC_A \\
 &= \frac{\left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{\nu_{12}-1}}{12\pi^2 A_1(\nu) A_2(\nu)} \frac{M_{12}}{kT} \left(\frac{M_{12}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{-\nu_{12}-1} \left(\frac{M_{12}}{2kT} \right)^{-2} \frac{T(\nu)}{2} \left(\frac{4}{\nu_{12}} - 1 \right) \\
 &\quad - \frac{2 \left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{\nu_{12}-1}}{12\pi^2 A_1(\nu) A_2(\nu)} \frac{M_{12}}{kT} \left(\frac{M_{12}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{-\nu_{12}-1} \int_0^\infty C_A^{\nu_{12}+2} \tilde{\epsilon}_A^2 \exp(-\tilde{\epsilon}_A^2) \\
 &= \frac{\left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{\nu_{12}-1} \left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{-\nu_{12}-1}}{12\pi^2 A_1(\nu) A_2(\nu) kT} \frac{M_{12}}{kT} \left(\frac{M_{12}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{-2\nu_{12}-1} \frac{T(\nu)}{2} \left(\frac{4}{\nu_{12}} - 1 \right) \\
 &\quad - \frac{1}{6} \frac{\left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{\nu_{12}-1} \left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{-\nu_{12}-1}}{\pi^2 A_1(\nu) A_2(\nu) kT} M_{12} \left(\frac{M_{12}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{M_{12}}{2kT} \right)^{-2} \frac{T(\nu)}{2} \\
 &= \frac{\left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{\nu_{12}-1}}{\pi^2 A_1(\nu) A_2(\nu) kT} \left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{-\nu_{12}-1} \left(\frac{M_{12}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{M_{12}}{2kT} \right)^{-2} \left\{ \frac{\left(\frac{4}{\nu_{12}} - 1 \right) T(\nu)}{2 \cdot 12} - \frac{T(\nu)}{2 \cdot 6} \right\} \\
 &\quad \dots \text{(A.III.14)}
 \end{aligned}$$

por último:

$$\begin{aligned}
 S_3 &= - \left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{\nu_{12}-1} \left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{-\nu_{12}-1} \frac{\left(\frac{M_{12}}{2\pi kT} \right)^{3/2}}{2\pi A_1(\nu) 4\pi A_2(\nu)} \int_0^\infty C_A^{\nu_{12}-3+\nu_{12}-1+6} \left(\frac{4}{\nu_{12}} - 1 - 2\tilde{\epsilon}_A^2 \right) \exp(-\tilde{\epsilon}_A^2) \\
 &= - \frac{\left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{\nu_{12}-1}}{8\pi^2 A_1(\nu)} \left(\frac{M_{12}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{-\nu_{12}-1} \left\{ \left(\frac{4}{\nu_{12}} - 1 \right) \int_0^\infty C_A^{\nu_{12}+2} \exp(-\tilde{\epsilon}_A^2) dC_A - 2 \int_0^\infty C_A^{\nu_{12}+2} \tilde{\epsilon}_A^2 \exp(-\tilde{\epsilon}_A^2) dC_A \right\} \\
 &= - \frac{\left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{\nu_{12}-1}}{8\pi^2 A_1(\nu)} \left(\frac{M_{12}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{M_{12}} \right)^{-\nu_{12}-1} \left\{ \left(\frac{4}{\nu_{12}} - 1 \right) \left(\frac{M_{12}}{2\pi kT} \right)^{-2} \frac{T(\nu)}{2} - \left(\frac{M_{12}}{2kT} \right)^{-2} T(\nu) \right\} \\
 &\quad \dots \text{(A.III.15)}
 \end{aligned}$$

En el caso del modelo de Maxwell ($\nu=5$) las integrales se reducen a:

$$\omega_2 = - \left(\frac{M_{12}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{T(S/2)}{2 (C_{MA}(S))^2} \left(\frac{M_{12}}{2kT} \right)^{-5/2} \frac{2kT}{M_{12}} \frac{M_{12}}{2kT}$$

A.III.11)

$$= -\frac{T(S_2)}{8\pi^2 A_1^2(S)} \frac{2kT}{\mu_A} \frac{\mu_A}{K_{12}} \frac{1}{\pi^{3/2}}$$

$$= -\left(\frac{3}{4}\sqrt{\pi}\right) \left(\frac{1}{4\pi^2 A_1^2(S)}\right) \left(\frac{kT}{K_{12}}\right) \left(\frac{1}{\pi^{3/2}}\right)$$

$$\omega_2 = -\frac{3}{16} \frac{kT}{K_{12}} \frac{1}{\pi^3 A_1^2(S)}$$

...(A.III.16)

$$\omega_3 = \frac{2}{3} \left(\frac{\mu_A}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{T(S_2) \mu_A}{2(2\pi)^2 kT A_1(S) A_2(S)} \left(\frac{\mu_A}{2kT}\right)^{-5/2} \left(\frac{2kT}{K_{12}}\right) \left(\frac{\mu_A}{2kT}\right)$$

$$= \left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{3}{4}\sqrt{\pi}\right) \left(\frac{1}{8\pi^2}\right) \frac{\mu_A}{\pi^{3/2}} \frac{2kT}{\mu_A} \frac{\mu_A}{K_{12}} \frac{1}{kT} \frac{1}{A_1(S) A_2(S)}$$

$$\omega_3 = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\mu_A}{K_{12}} \frac{1}{A_1(S) A_2(S)}$$

...(A.III.17)

$$S_1 = \frac{\mu_A}{3} \left(\frac{\mu_A}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{K_{12}}\right) \left(\frac{\mu_A}{2kT}\right) \left(\frac{2kT}{\mu_A}\right)^{3/2} \frac{T(\frac{3}{2})}{4\pi^2 kT A_1(S) A_2(S)}$$

$$= \left(\frac{\mu_A}{3}\right) \left(\frac{1}{4\pi^2}\right) \left(\frac{\mu_A}{K_{12}}\right) \left(\frac{2kT}{\mu_A}\right)^2 \left(\frac{15\sqrt{\pi}}{8}\right) \frac{1}{kT A_1(S) A_2(S) \pi^{3/2}}$$

$$= \frac{5}{8} \frac{kT}{K_{12}} \frac{1}{\pi^3 A_1(S) A_2(S)}$$

$$S_1 = \frac{5}{8} \frac{kT}{K_{12}} \frac{1}{\pi^3 A_1(S) A_2(S)} = S_4$$

...(A.III.18)

$$S_2 = -\frac{T(S_2)}{12} \left(\frac{2kT}{K_{12}}\right) \left(\frac{\mu_A}{2kT}\right) \left(\frac{\mu_A}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{\mu_A}{2kT}\right)^{-5/2} \frac{1}{\pi^2 A_1(S) A_2(S)} \frac{\mu_A}{kT}$$

$$= -\left(\frac{15\sqrt{\pi}}{8}\right) \left(\frac{1}{12\pi^2 A_1(S) A_2(S)}\right) \left(\frac{\mu_A}{2kT}\right)^{-1} \frac{1}{\pi^{3/2}} \left(\frac{\mu_A}{K_{12}}\right) \left(\frac{\mu_A}{kT}\right)$$

$$S_2 = -\frac{15}{48} \frac{\mu_A}{K_{12}} \frac{1}{\pi^3 A_1(S) A_2(S)}$$

...(A.III.19)

$$S_3 = -\left(\frac{2kT}{K_{12}}\right) \left(\frac{2kT}{\mu_A}\right)^{-1} \left(\frac{\mu_A}{2kT}\right)^{3/2} \frac{1}{8\pi^2 A_1(S)} \left(-\left(\frac{\mu_A}{2kT}\right)^{-5/2} T(\frac{3}{2})\right)$$

A.III.12)

$$= \frac{1}{8\pi^2 A_1^2(\psi)} \frac{\mu A}{K_{12}} \frac{1}{\pi^{3/2}} \left(\frac{\mu A}{2kT} \right)^{-1} \left(\frac{15}{8} \sqrt{\pi} \right)$$

$$= \frac{15}{32} \frac{kT}{K_{12}} \frac{1}{\pi^3 A_1^2(\psi)}$$

$$\delta_3 = \frac{15}{32} \frac{kT}{K_{12}} \frac{1}{\pi^3 A_1^2(\psi)}$$

...(A.III.20)

$$\omega_1 = - \left(-\frac{3}{2} \right) \left(\frac{\mu A}{2kT} \right)^{3/2} \frac{1}{4\pi^2 K_1(\psi)} \left(\frac{\mu A}{K_{12}} \right) \left(\frac{\mu A}{2kT} \right)^{-3/2} T \left(\frac{3}{2} \right)$$

$$= \frac{1}{8\pi^2 A_1^2(\psi)} \frac{\mu A}{K_{12}} \frac{1}{\pi^{3/2}} \left(\frac{3}{8} \sqrt{\pi} \right) \left(\frac{3}{2} \right) \left(\frac{\mu A}{2kT} \right)^{-1}$$

$$\omega_1 = \frac{9}{64} \frac{kT}{K_{12}} \frac{1}{\pi^3 A_1^2(\psi)}$$

...(A.III.21)

Terminamos este apéndice evaluando la integral

ω_4 de A.II.18 :

$$\omega_4 = \int_0^\infty d|\vec{r}_A| |\vec{r}_A|^3 \phi_{12}^{(1)} \delta_2 \delta_2'$$

$$= - \int_0^\infty d|\vec{r}_A| |\vec{r}_A|^5 \phi_{12}^{(1)} \left(\frac{1}{|\vec{r}_A|} \phi_{12}^{(1)} \right) \delta_2'$$

$$= - \int_0^\infty d|\vec{r}_A| |\vec{r}_A|^4 \delta_2'$$

$$= - \int_0^\infty d|\vec{r}_A| |\vec{r}_A|^3 \left(\frac{\mu A}{2kT} \right)^{3/2} \exp(-\vec{r}_A^2) / \phi_{12}^{(1)}$$

$$= - \left(\frac{\mu A}{2kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{\mu A} \right)^{-3/2} \left(\frac{K_{12}}{2\pi A_2(\psi)} \right)^{-3/2} \frac{1}{2\pi A_2(\psi)} \int_0^\infty |\vec{r}_A|^{3/2+3} \exp(-\vec{r}_A^2) d|\vec{r}_A|$$

$$= - \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{k_{12}}{2kT} \right)^{2\alpha-1} \frac{1}{2\pi A_2(\omega)} \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^{2\alpha} \int_0^\infty z^{2\alpha-1} \exp(-z^2) dz$$

donde $z_0 = \frac{z}{v_{-1}} + z$

por lo que:

$$\omega_4 = - \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^{-2\alpha-1} \left(\frac{k_{12}}{2kT} \right)^{-2\alpha-1} \frac{1}{2\pi A_2(\omega)} \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^{2\alpha} \frac{T^2(z)}{z}$$

para el modelo de Maxwell

$$\omega_4 = - \frac{1}{4\pi A_2(s)} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^{-3/2} \left(\frac{k_{12}}{2kT} \right)^{-3/2} \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{3}{2} \sqrt{\pi} \right)$$

$$= - \frac{3}{16} \frac{1}{\pi^2 A_2(s)} \frac{kT}{(m_0 k_{12})^{3/2}}$$

... (A.III.21)