

Teoría cinética de sistemas confinados

Manuel Mayo León

Tutores: Pablo Maynar Blanco y María Isabel García de Soria Lucena



Facultad de Física, Universidad de Sevilla

18 de junio de 2020



“Muchos problemas son como la pregunta hecha a un pintor sobre qué cuadro se hallaba colgado detrás de la cortina. «La cortina es el cuadro», replicó. ¿No será tal vez el velo que nos oculta la naturaleza de las cosas esa cortina pintada?”

- Ludwig Boltzmann, 1886.

Abstract

En este trabajo se estudiará la ecuación de Boltzmann, uno de los resultados más importantes de la teoría cinética de los gases. También, se derivará una ecuación dinámica para sistemas confinados, utilizando un modelo simplificado correspondiente a un gas diluido de esferas duras confinadas entre dos placas paralelas, separadas una distancia inferior a dos veces el diámetro de las mismas. Se comprueba que las propiedades del sistema en el caso estacionario están en concordancia con los resultados de la mecánica estadística del equilibrio. A través de la ecuación de evolución propuesta, se obtendrán ecuaciones cerradas que determinen la evolución de las temperaturas horizontal y vertical, asumiendo homogeneidad y que el sistema es estrecho. Se obtienen las soluciones para las temperaturas, pudiendo determinar el tiempo de relajación del sistema.

Agradecimientos

Quería dar las gracias a mis tutores, Pablo Maynar Blanco y María Isabel García de Soria Lucena, por toda la ayuda que me han brindado para conseguir realizar este trabajo. Su atención y paciencia infinita han sido una pieza clave a la hora de recorrer este primer camino en la carrera de investigador.

Por otra parte también agradecer el apoyo recibido por mi familia y por mis amigos, en especial a Tony y Dani. Gracias por levantarme el ánimo cuando estoy de bajón. Flexy Boys forever.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. La teoría cinética de los gases	1
1.2. Objetivos	3
2. La ecuación de Boltzmann	5
2.1. La ecuación de evolución	7
2.2. Término de colisiones	10
2.2.1. Deducción de las reglas de colisión	11
2.2.2. Término de colisiones en la ecuación de Boltzmann	14
3. Ecuación de Boltzmann para sistemas ultraconfinados	20
3.1. Ecuación de Boltzmann para esferas duras ultraconfinadas	22
3.1.1. Soluciones estacionarias con perfil de densidad no homogéneo	25
3.2. Ecuación de Boltzmann para discos duros ultraconfinados	26
3.2.1. Ecuación para el perfil de densidad no homogéneo	28
3.2.2. Ecuación de evolución para las temperaturas	29
3.2.3. Resultados de simulación	34
4. Resumen y conclusiones	36
A. La ecuación para el perfil de densidad	38
A.1. Deducción de la ecuación para el perfil de densidad en dimensión 3	38
A.2. Ecuación para el perfil de densidad en dimensión genérica	39
B. Ecuación de relajación al equilibrio para las temperaturas	41
B.1. Demostración de la propiedad del término de colisiones	41
B.2. Integrales para las ecuaciones de evolución de las temperaturas	43

Capítulo 1

Introducción

1.1. Breve historia de la teoría cinética de los gases

La teoría cinética de los gases pretende explicar el comportamiento macroscópico de los gases fuera del equilibrio mediante un análisis microscópico del mismo, es decir, se busca caracterizar sus propiedades a través de la dinámica de las partículas que forman dicho gas [1]. De esta forma, la hipótesis de partida de esta teoría es que la materia se forma a partir de elementos más fundamentales y mediante la descripción mecánica de cada uno de ellos, podemos determinar el comportamiento del conjunto completo.

Desde el inicio de los tiempos el hombre ha tratado de explicar la naturaleza de la materia postulando que esta está compuesta, en su forma fundamental, por elementos más pequeños unidos entre sí, como si de una figura de Lego se tratase. La primera teoría atómica nació en la antigua Grecia, de las manos de Leucipo y Demócrito en el siglo IV a.C. Estos filósofos clásicos defendían la idea de que los átomos (partículas indivisibles) se combinaban de formas diversas, dando lugar a los distintos cuerpos existentes. De esta manera, explicaban los fenómenos naturales en términos de la cantidad, forma y tamaño de los átomos que constituían la materia. Una de las ideas que propusieron, y que puede considerarse la antesala de la teoría cinética moderna, es que las partículas indivisibles, los átomos que constituían la materia, estaban en movimiento perpetuo incluso cuando el cuerpo que forman se encuentra aparentemente en reposo [2].

Este marco conceptual acerca de la descripción de la materia pasó desapercibido durante muchos siglos, hasta que en 1738 Daniel Bernoulli propuso la hipótesis de que los gases están formados por partículas elásticas, que se desplazaban de un lado a otro a gran-

des velocidades, colisionando y rebotando, sometidas a las leyes de la mecánica clásica. Estas ideas consiguieron el principal logro de dar explicación de la presión que ejerce un gas confinado, dando nacimiento a la teoría cinética de los gases¹. A pesar de los grandes éxitos de esta teoría, llegó con demasiada antelación, ya que la hipótesis atomista era demasiado contrapuesta a las ideas aceptadas por la comunidad científica de aquel momento. De esta forma, la teoría cinética no alcanzó un grado de madurez hasta el siglo XIX, cuyo impulso inicial lo proporcionó Clausius (1822-1888) con la introducción del concepto de recorrido libre medio en 1858. En el mismo año, basándose en estos conceptos, James Clerk Maxwell (1831-1879) desarrolló una teoría primitiva de los procesos de transporte de masa, momento y energía para un gas diluido. En el mismo artículo, dedujo de forma heurística la distribución de velocidades de gases en el equilibrio, la que posteriormente se conocerá como distribución de Maxwell-Boltzmann. Posteriormente derivó, para las denominadas moléculas de Maxwell (estas interaccionan a través de fuerzas repulsivas proporcionales a la inversa de la quinta potencia de la distancia intermolecular), las expresiones de sus coeficientes de transporte, demostrando la independencia de la fricción y la conductividad con la densidad de un gas. Pese a la falta de confianza acerca de sus resultados, estos fueron corroborados experimentalmente a posteriori, aportando reconocimiento a la teoría.

El siguiente gran aporte a la teoría cinética vino de las manos de Ludwig Boltzmann (1844-1906), quien dedujo una ecuación que determinaba la evolución de la función de distribución de las partículas de un gas. Esta ecuación, conocida como *ecuación de Boltzmann*, nos aporta una descripción microscópica de los procesos que ocurren en un gas diluido fuera del equilibrio. A su vez, extrajo como consecuencia el conocido como *teorema H*. Dicho teorema demuestra que, independientemente de la distribución inicial, todos los gases evolucionan de tal manera que tienden a la función de distribución del equilibrio, obteniendo como corolario que las colisiones que se producen en el gas tienden a aumentar la entropía del sistema. La teoría fue atacada por una amplia cantidad de físicos y matemáticos de la época. Sin embargo, pocos años después del suicidio de Boltzmann, se corroboró la existencia de los átomos a través de la observación de diversos fenómenos, como por ejemplo el movimiento Browniano, proporcionando la confirmación de la hipótesis atomística y posicionando esta como marco conceptual de la física moderna.

¹Para un amplio análisis histórico, consultar las monografías de Brush [3].

Esta ecuación se convirtió en un sólido cimiento para la teoría cinética, convirtiéndose en herramienta muy práctica para el estudio de las propiedades de gases diluidos. Sus soluciones han sido ampliamente estudiadas por físicos y matemáticos, como David Hilbert [4] (1862-1943), Sidney Chapman [5] (1888-1970) o David Enskog [6] (1884-1947). Así también se han obtenido deducciones formales de esta a partir de la ecuación de Liouville, y de la jerarquía BBGKY (Bogoliubov–Born–Green–Kirkwood–Yvon).

Hoy en día la teoría cinética de gases sigue siendo objeto de amplio estudio, tanto para dar respuestas a los problemas abiertos de la teoría, como para comprender el comportamiento macroscópico de todo tipo de gases diluidos sometidos a cualquier tipo de condiciones de contorno.

1.2. Objetivos

En este trabajo se realizará una deducción de la ecuación de Boltzmann para un gas diluido de esferas duras. Aunque se puede, en general, obtener una ecuación dinámica para un gas diluido que interacciona con un potencial arbitrario de corto alcance, se busca simplificar el desarrollo teórico, considerando el caso concreto en el que las partículas del gas colisionan entre sí como si de bolas de billar se tratasen.

Para comenzar, se partirá de la definición del concepto de función de distribución, a través del cual se caracterizan las propiedades de los gases. Con el motivo de determinar la evolución en el tiempo del sistema a estudiar, se analizan que factores contribuyen a la variación de dicha función. De esta forma, mediante un estudio de la dinámica de las colisiones, así como a la realización de una serie de hipótesis, se obtiene la forma explícita de la ecuación buscada para un gas diluido.

Tras el análisis inicial, donde se caracteriza la dinámica para un gas libre, se buscará adaptar la ecuación de evolución a un gas confinado. Concretamente el sistema a estudiar será el de un gas de esferas duras confinadas entre dos placas plano-paralelas, separadas una distancia menor que dos veces su diámetro, de forma que las partículas no puedan saltar unas sobre las otras. Este tipo de sistemas son denominados cuasi-bidimensionales. Existen diversos trabajos que analizan este tipo de sistemas, en los cuales se comprueba como la teoría cinética permite determinar su dinámica [7, 8]. De esta manera, se estudiará este caso para reafirmar los resultados ya obtenidos en los artículos.

Continuando con el estudio, se busca abordar la pregunta, ¿es válida la adaptación de la teoría para el caso de gases bidimensionales en condiciones similares de confinamiento, es decir, en un régimen cuasi-monodimensional? Esta pregunta no tiene una respuesta trivial, ya que en dicho régimen las colisiones se producen entre partículas vecinas, es decir, los choques se producen siempre entre las mismas partículas. Este hecho puede dar lugar a correlaciones, lo que invalidarían las hipótesis de partida del modelo teórico.

Capítulo 2

La ecuación de Boltzmann

En su camino hacia la deducción de la ecuación, Boltzmann realizó una serie de razonamientos mecánicos y estadísticos, haciendo uso de ciertas herramientas. Es por ello, que antes de comenzar con el desarrollo de la ecuación de Boltzmann, es necesario tener claro una serie de conceptos, siendo la función de distribución uno de los más relevantes.

Se considera en primer lugar que nuestro sistema es un gas diluido monoatómico cuyas partículas colisionan entre sí como bolas de billar (un potencial de esferas duras), admitiendo por tanto que este puede describirse a través de la mecánica de Newton. Definimos entonces como *función de distribución*:

$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{v} \equiv$ Número medio de partículas en un instante t que se encuentran entre las posiciones $\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}$ con velocidades comprendidas entre $\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}$,

donde $\mathbf{r} = (r_1, r_2, \dots, r_d)$ y $\mathbf{v} = (v_1, v_2, \dots, v_d)$, siendo d la dimensión espacial de las partículas que forman el gas. Esto nos permite abordar el estudio tanto de sistemas bidimensionales (discos duros) como tridimensionales (esferas duras). De la propia definición se obtiene que:

$$\int d\mathbf{r}d\mathbf{v}f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = N, \tag{2.0.1}$$

con N correspondiendo al número de partículas que componen el gas.

Esta definición de función de distribución hace mención al concepto de valor medio. Este puede interpretarse de dos formas distintas. Por una parte, puede hacer alusión al promedio temporal de posiciones y velocidades, es decir, al número medio de partículas en el elemento de hipervolumen $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ para un intervalo de tiempo $t, t + dt$. Por otro lado,

también se puede hacer uso del concepto de promedio desde el punto de vista de los colectivos. Esto es, tomamos una gran cantidad de estados similares macroscópicamente, pero con distribuciones microscópicas distintas y realizamos el promedio de las partículas que se encuentran en $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ de entre todas las imágenes de nuestro sistema.

Si se admite que ambas definiciones son equivalentes para los sistemas a estudiar (hipótesis ergódica), podemos relacionar la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ entendida como media sobre un conjunto y la función de densidad de probabilidad N -dimensional $\rho(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N, t)$, con $x_i \equiv \{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$. Al considerar gases monoatómicos, todas las partículas del sistema son iguales, esto quiere decir que podemos intercambiar dos de ellas en el espacio fásico dando lugar a la misma imagen microscópica. Matemáticamente, esto puede expresarse como:

$$\rho(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N, t) = \rho(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N, t). \quad (2.0.2)$$

Puede definirse, por lo tanto, la probabilidad de que una partícula, por ejemplo la representada por el índice 1, se encuentre entre las posiciones $\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}$ con momento $\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}$, independientemente de las coordenadas en el espacio de fases del resto de partículas:

$$\left[\int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, t) \right] d\mathbf{r}d\mathbf{p}. \quad (2.0.3)$$

Por la simetría determinada en (2.0.2), puede verse que la probabilidad de que otra partícula cualquiera presente las mismas coordenadas en el espacio de fases viene dada por la misma expresión que la determinada arriba, sin más que realizando un cambio de coordenadas. Por tanto, el número medio de partículas que se encuentren en $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r})$, $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$ sera:

$$N \left[\int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, t) \right] d\mathbf{r}d\mathbf{p}. \quad (2.0.4)$$

Esta es la definición de función de distribución $\tilde{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Para determinar finalmente la relación entre ρ y f , se obtiene la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ mediante un cambio de variable $\mathbf{p} \leftrightarrow \mathbf{v}$:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v} = \tilde{f}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \frac{d\mathbf{p}}{d\mathbf{v}} d\mathbf{v}d\mathbf{r}, \quad (2.0.5)$$

por tanto:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = Nm^3 \left[\int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, t) \right], \quad (2.0.6)$$

donde queda establecido cómo f puede expresarse en función de la densidad de probabilidad del gas.

A partir de $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, pueden determinarse la gran mayoría de propiedades macroscópicas del gas, que son al fin y al cabo las que se miden en el laboratorio. Para ello se calculan los valores medios, para un instante t , de dichas magnitudes a través de sus variables microscópicas asociadas. Por ejemplo, considerando la función $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{v})$, la magnitud macroscópica $\chi(t)$ observada viene dada por:

$$\chi(t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}d\mathbf{v} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \quad (2.0.7)$$

Hay que resaltar un aspecto muy importante con respecto a los valores medios calculados mediante $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Al utilizar la función de distribución, determinamos las características del sistema en función de las propiedades de una sola partícula considerada independiente del resto de las que componen el gas. Esto es, f no contiene información acerca de propiedades derivadas de la interacción entre partículas del gas. Por ejemplo, no podría determinarse el valor medio del potencial entre dos partículas $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, localizadas en \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 respectivamente. Solo en el caso de admitir que no existe dependencia estadística, se puede factorizar la función de distribución conjunta como producto de las distribuciones de una sola partícula. Como se verá mas adelante, esta premisa es asumible para partículas que van a colisionar en el caso de gases monoatómicos diluidos, que son los estudiados en este trabajo.

La obtención de $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ es el objetivo central de la teoría cinética, de la misma forma que en la mecánica estadística del equilibrio se busca determinar la función de partición para caracterizar al completo el sistema. Si se conociese la densidad de probabilidad del sistema $\rho(t)$, bastaría con hacer uso de la relación (2.0.6) para determinar f , sin embargo para ello habría que resolver la ecuación de Liouville para un sistema de N partículas, lo que resulta inviable en la práctica. Esto llevó a Boltzmann a realizar, mediante una serie de argumentos lógicos, la deducción de una ecuación que determinase cómo evoluciona la función de distribución en el caso de gases monoparticulares diluidos.

2.1. Buscando la ecuación de evolución

Para estudiar la forma de la ecuación de evolución, como paso inicial a su deducción formal, se analizará como se modifica esta en el tiempo y cuales son las contribuciones

principales de su variación. Para ello se hará uso del *método de las trayectorias* [9].

Como punto de partida, se toma un elemento de hipervolumen 6d-dimensional $d\Lambda = d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ de una partícula fija centrado en (\mathbf{r}, \mathbf{v}) . Dado un instante inicial t , el número medio de partículas contenidas en $d\Lambda$ será justamente $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d\Lambda$. Considerando un tiempo infinitesimal δt , se observa la evolución de las partículas contenidas en el hipervolumen inicial (véase 2.1), que poseerán en general posiciones y velocidades dadas por:

$$\begin{cases} \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \\ \mathbf{v}' = \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}\delta t, \end{cases} \quad (2.1.1)$$

donde, al afirmar que (2.1.1) representa el movimiento de las partículas, se acepta la hipótesis de que no existen interacciones entre estas, de tal manera que solo las fuerzas externas \mathbf{F} pueden modificar el movimiento uniforme de los componentes del sistema.

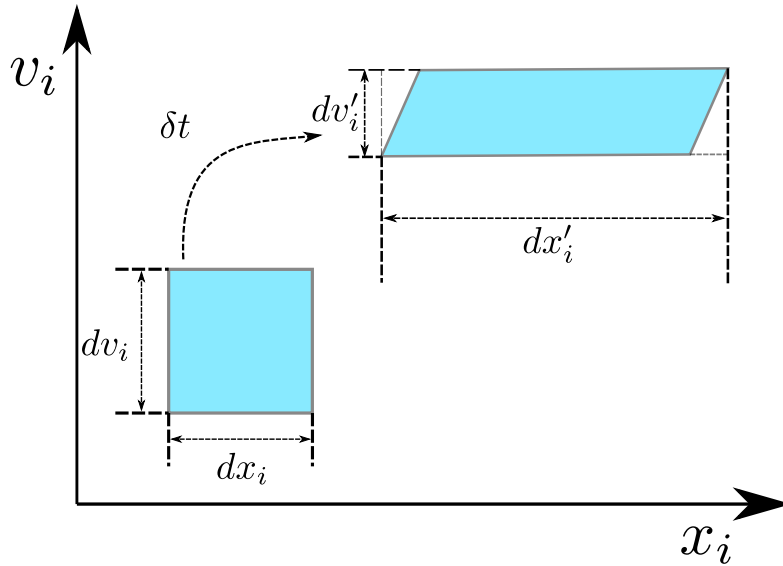


Figura 2.1. Proyección en el plano de variables x_i, v_i asociadas al sistema de partículas estudiado. Se representa la evolución de las partículas libres contenidas en $d\Lambda$ tras un tiempo δt .

Una vez transcurrido δt , las partículas que se encontraban en $d\Lambda$ pasarán a estar contenidas en un elemento de hipervolumen $d\Lambda' = d\mathbf{r}'d\mathbf{v}'$ (como se representa en la figura 2.1). ¿Cuál será la forma de $d\Lambda'$ tras haber pasado el tiempo $t + \delta t$? ¿Ocuparán más o menos hipervolumen las partículas? Matemáticamente, la respuesta a estas preguntas se puede abordar realizando una transformación de coordenadas, es decir, la relación entre los elementos hipervolumen será:

$$d\Lambda' = |\mathcal{J}|d\Lambda, \quad (2.1.2)$$

donde \mathbb{J} es el Jacobiano de la transformación $(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \rightarrow (\mathbf{r}', \mathbf{v}')$. Para calcular \mathbb{J} se reexpresará en forma matricial la ley de transformación (2.1.1):

$$\begin{pmatrix} \mathbf{r}' \\ \mathbf{v}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbb{1} & \delta t \mathbb{1} \\ 0 & \mathbb{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t \end{pmatrix}, \quad (2.1.3)$$

siendo $\mathbb{1}$ la matriz identidad 3×3 . De esta forma, nombrando la matriz que conecta las variables como T y sabiendo que la definición del Jacobiano es:

$$\mathbb{J} = \det \left(\frac{\partial(\mathbf{r}', \mathbf{v}')}{\partial(\mathbf{r}, \mathbf{v})} \right), \quad (2.1.4)$$

entonces:

$$\mathbb{J} = \det(T) = 1, \quad (2.1.5)$$

por lo tanto, de (2.1.2) se concluye que:

$$d\Lambda' = d\Lambda = d\mathbf{r}d\mathbf{v}. \quad (2.1.6)$$

Es decir, la región que contiene a las partículas puede cambiar de forma a lo largo del recorrido, sin embargo mantiene su hipervolumen constante. Este resultado, junto a que el número de partículas en $d\Lambda'$ es el mismo que la cantidad de estas que se encontraban en $d\Lambda$ lleva a que se cumpla:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d\Lambda = f(\mathbf{r}', \mathbf{v}', t + \delta t)d\Lambda \Rightarrow f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f(\mathbf{r}', \mathbf{v}', t + \delta t). \quad (2.1.7)$$

Este resultado implica que el número medio de partículas se conserva durante la evolución del sistema. Es importante remarcar que, en esta deducción, se considera que *no existen colisiones entre las partículas*. Teniendo esto en mente y haciendo uso de que f es una función suficientemente regular, se realiza el desarrollo en serie de Taylor hasta primer orden considerando que δt es muy pequeño:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}', \mathbf{v}', t + \delta t) &= f\left(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}\delta t, t + \delta t\right) \\ &= f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \delta t + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} + \frac{\partial f}{\partial t} \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2), \end{aligned} \quad (2.1.8)$$

que introducido en (2.1.7), queda:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}}\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \quad (2.1.9)$$

Esto implica que la evolución de la función de distribución *en ausencia de colisiones* viene dada por el término de la derecha de la igualdad, es decir, cómo cambia f debido exclusivamente al flujo libre de las partículas en ausencia de colisiones se corresponde con:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_f \equiv - \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \quad (2.1.10)$$

Ya tenemos uno de los términos de la ecuación de evolución de f , sin embargo falta introducir la contribución de las colisiones. Para ello, introducimos un segundo sumando en (2.1.9). De esta forma, puede escribirse que la variación total de la función de distribución es igual a:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_f + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c, \quad (2.1.11)$$

donde $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c$ es la contribución debido a las colisiones. Despejando y utilizando (2.1.10), se tiene:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c. \quad (2.1.12)$$

Con este resultado se ha obtenido lo que se buscaba, la forma de la ecuación de evolución para f . Sin embargo, falta por determinar explícitamente la forma del término asociado a las colisiones.

2.2. Término de colisiones para un gas de esferas duras

Tras obtener en el apartado anterior la forma de la ecuación de Boltzmann, falta por explicitar la parte correspondiente al término de colisiones para poder trabajar con ella. Con esto en mente, se procederá a su deducción siguiendo un razonamiento similar al que utilizó Boltzmann [10], haciendo uso de argumentos cinéticos y admitiendo una serie de hipótesis con el fin de obtener una ecuación cerrada para la función de distribución monoparticular. La deducción se realizará para el caso de esferas duras (hiperesferas en este caso para generalizar el resultado) que colisionan elásticamente. Como primer paso, se estudiarán las reglas de colisión asociadas a este tipo de choques, siendo la antesala para establecer finalmente el término de colisiones y obtener la denominada *ecuación integrodiferencial de Boltzmann*.

2.2.1. Deducción de las reglas de colisión

Consideremos un sistema formado por N esferas duras que colisionan elásticamente, es decir, que al chocar conservan tanto la cantidad de movimiento como la energía cinética (véase figura 2.2). Todas ellas presentan un mismo diámetro σ y la misma masa (sistema monoparticular). De esta forma, si solo se tienen en cuenta las colisiones binarias, las leyes de conservación en la colisión serán:

$$\begin{cases} \mathbf{v} + \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}' + \mathbf{v}'_1, \\ v^2 + v_1^2 = v'^2 + v_1'^2, \end{cases} \quad (2.2.1)$$

siendo $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ las velocidades de las dos partículas que van a colisionar y $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$ las velocidades tras la colisión.

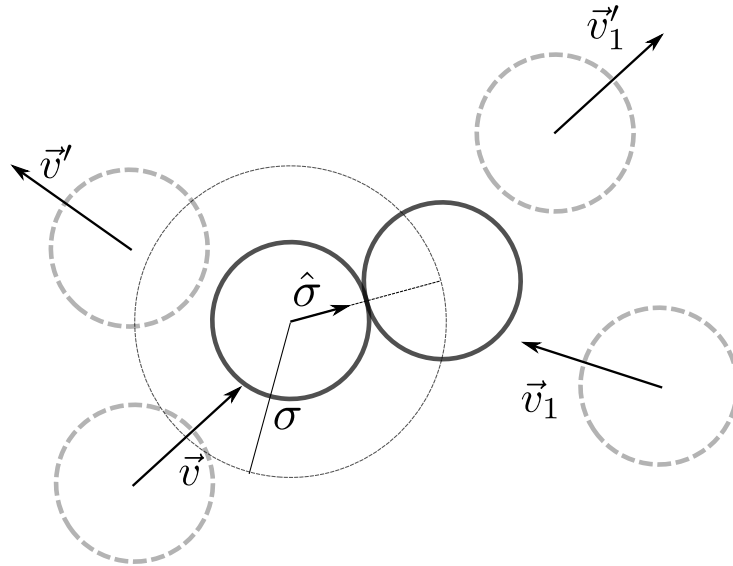


Figura 2.2. Representación de colisiones binarias entre dos esferas duras con velocidades iniciales $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$.

A continuación se define $\hat{\sigma}$ como el vector unitario que une los centros de las partículas en el momento de la colisión, con sentido hacia fuera la partícula que posee velocidad inicial \mathbf{v} . Considerando que las partículas son esferas duras lisas, es decir, no presentan rugosidades en la superficie exterior, establecemos como hipótesis que estas al colisionar solo varían su cantidad de movimiento en la dirección de $\hat{\sigma}$. De esta manera, la velocidad \mathbf{v}'_1 tras la colisión se relaciona con \mathbf{v}_1 de la forma:

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 + c\hat{\sigma}, \quad (2.2.2)$$

con c una constante a determinar.

Por otra parte, haciendo uso de la conservación del momento lineal (2.2.1), se establece la relación entre los vectores \mathbf{v} y \mathbf{v}' :

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}' + c\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \quad (2.2.3)$$

a través de estos dos resultados y utilizando la conservación de la energía cinética en las colisiones, se puede obtener el valor de la constante c :

$$v'^2 + v_1'^2 + 2c^2 - 2c\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}') = v'^2 + v_1'^2 \Rightarrow c[c - \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}')] = 0. \quad (2.2.4)$$

el caso $c = 0$ no nos interesa, puesto que se corresponde con la solución trivial para las ecuaciones de conservación (ausencia de interacciones). Se tiene, por tanto, que:

$$c = \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{g}', \quad (2.2.5)$$

donde se ha definido $\mathbf{g}' \equiv \mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'$. Si queremos conocer la ley de transformación para las velocidades poscolisionales en función de las velocidades iniciales, es necesario determinar c en función de \mathbf{v} y \mathbf{v}_1 . Para ello, se sustituye el valor de c en (2.2.2) y (2.2.3) y se realiza la diferencia. De esta manera, se obtiene:

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v} = \mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}' + 2(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{g}'). \quad (2.2.6)$$

Multiplicando a continuación escalarmente por $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$:

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{g} = -\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{g}', \quad (2.2.7)$$

siendo $\mathbf{g} \equiv \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}$. Con este último resultado, ya estamos en disposición de obtener las reglas de colisiones del tipo $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightarrow (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$:

$$\begin{cases} \mathbf{v}' \equiv b_\sigma \mathbf{v} = \mathbf{v} + \hat{\boldsymbol{\sigma}}[\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{g}], \\ \mathbf{v}'_1 \equiv b_\sigma \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_1 - \hat{\boldsymbol{\sigma}}[\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{g}]. \end{cases} \quad (2.2.8)$$

Con b_σ definido como el operador que transforma las velocidades antes de la colisión en las velocidades poscolisionales. Podemos observar que estas ecuaciones son reversibles, es decir, las transformaciones dadas por (2.2.8) son iguales a las asociadas a colisiones que permutan las velocidades finales con las iniciales $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$. Este resultado puede comprobarse, sin más que haciendo uso de la relación (2.2.7). De esta manera, las leyes

para las colisiones $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ vendrán regidas por las ecuaciones:

$$\begin{cases} \mathbf{v} \equiv b_\sigma^{-1} \mathbf{v}' = \mathbf{v}' + \hat{\boldsymbol{\sigma}}[\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{g}'], \\ \mathbf{v}_1 \equiv b_\sigma^{-1} \mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}'_1 - \hat{\boldsymbol{\sigma}}[\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{g}']. \end{cases} \quad (2.2.9)$$

Cabe remarcar que la relación entre las velocidades poscolisionales y precolisionales es lineal, por lo tanto, esta puede escribirse de forma matricial (por una matriz A), cuyos elementos dependan de $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$. Al existir una simetría entre las leyes de colisión asociadas a $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightarrow (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$ y las transformaciones inversas $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$, se cumplirá que $A^{-1} = A$. Lo que implica que A^2 sea igual a la identidad, esto es $A^2 = \mathbb{1}$, y en consecuencia $\det(A) = \pm 1$ ¹. Puesto que para una transformación lineal se cumple que la matriz de transformación (A en este caso) es equivalente a la matriz Jacobiana J_A , entonces:

$$\mathbb{J}_A \equiv \det(J_A) = \det(A) = \pm 1, \quad (2.2.10)$$

y por tanto, se tendrá que $|\mathbb{J}_A| = 1$.

Dicho resultado nos expresa que en el espacio de velocidades se conserva el volumen a lo largo de la interacción, ya que realizando la transformación:

$$d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1 = |\mathbb{J}_A| d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \Rightarrow d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1 = d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1. \quad (2.2.11)$$

Este resultado será relevante a la hora de obtener una expresión compacta del término de colisiones.

Para concluir este estudio de la cinemática de esferas duras, se determinará la regla de colisión para partículas que colisionen con elementos que limiten el volumen en el que se encuentran, como por ejemplo paredes. En el caso de que las colisiones con la pared sean elásticas, considerando $\hat{\mathbf{n}}$ el vector unitario perpendicular a la superficie con la que incide la partícula, la colisión invertirá el signo de la componente normal a la velocidad. Si se considera \mathbf{v} la velocidad inicial y \mathbf{v}'' la velocidad tras el impacto, entonces estas se relacionan por:

$$\mathbf{v}'' \equiv b_W \mathbf{v} = \mathbf{v} - 2\hat{\mathbf{n}}[\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}], \quad (2.2.12)$$

donde se ha definido el operador b_W , que transforma la velocidad inicial de la partícula en la velocidad tras la colisión con la pared.

¹Ver discusión en la página 17 del primer capítulo en [11].

2.2.2. Término de colisiones en la ecuación de Boltzmann

Tras establecer las leyes de colisión correspondientes, pasamos a determinar el término de colisiones en la ecuación de Boltzmann para el caso de esferas duras d -dimensionales (con el motivo de particularizar posteriormente a $d = 2, 3$). Esto nos llevará, como se ha dicho anteriormente, a obtener una ecuación cerrada para la función de distribución monoparticular del sistema que nos permita caracterizar su dinámica.

Como se vió en la sección 2.1, la ecuación de Boltzmann tiene dos términos asociados a la evolución de f , es decir, dos partes que hacen que las partículas salgan o entren de un elemento de hipervolumen $d\Lambda = d\mathbf{r}d\mathbf{v}$: uno se corresponde con el flujo neto de partículas en el cual se excluyen las interacciones y otro debido exclusivamente a estas interacciones que, en el caso de esferas duras, se corresponden con colisiones. La primera contribución quedó explicitada en (2.1.10), de tal manera que nos centraremos en el otro término. Dicho esto, por definición se tiene que la variación en un intervalo temporal δt del número de partículas en $d\Lambda$ debido a las colisiones entre partículas será:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c d\Lambda \delta t = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c d\mathbf{r}d\mathbf{v} \delta t. \quad (2.2.13)$$

Al considerar solo las colisiones entre partículas, podemos establecer que la variación de la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ debido a estas se corresponderá con la diferencia entre las partículas que entran en $d\Lambda$ debido a colisiones y las que salgan del elemento diferencial por el mismo motivo. Definimos entonces:

$$\Rightarrow \Gamma^+ d\Lambda \delta t \equiv \text{Número de partículas que entran en } d\Lambda \text{ debido a colisiones} \quad (2.2.14)$$

dado un intervalo δt .

$$\Rightarrow \Gamma^- d\Lambda \delta t \equiv \text{Número de partículas que salen de } d\Lambda \text{ debido a colisiones} \quad (2.2.15)$$

dado un intervalo δt .

De esta forma, podemos reexpresar (2.2.13) como:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c d\mathbf{r}d\mathbf{v} \delta t = (\Gamma^+ - \Gamma^-) d\mathbf{r}d\mathbf{v} \delta t. \quad (2.2.16)$$

Notemos que vamos a obtener estos términos para el caso específico de colisiones elásticas entre esferas duras, por lo que las transformaciones entre velocidades precolisionales y poscolisionales vendrán dadas por (2.2.8) y (2.2.9).

Para comenzar, determinaremos el término de salida Γ^- . Consideremos una partícula que se encuentra en el elemento de hipervolumen $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ centrado en (\mathbf{r}, \mathbf{v}) y que colisiona con otra partícula dentro del elemento de volumen $d\mathbf{v}_1$ centrado en \mathbf{v}_1 y con una orientación dada por el elemento de ángulo sólido $d\hat{\sigma}$ centrado en $\hat{\sigma}$. Tras la colisión, ambas poseerán una velocidad distinta $(\mathbf{v}'$ y $\mathbf{v}'_1)$, por lo que la que se encontraba dentro de $d\Lambda$ habrá salido del mismo.

Si realizamos el análisis de las colisiones en el sistema propio de la partícula con velocidad \mathbf{v} , esto es movernos al sistema de referencia en el cuál esta partícula está en reposo (denominado \mathcal{S}' en la figura 2.3), se pueden estudiar como la interacción de una masa puntual con velocidad \mathbf{g} con una partícula en reposo centrada en el origen de radio igual al diámetro de las partículas σ . De este modo, la velocidad de la partícula puntual tras la colisión será \mathbf{g}' (ver figura 2.3).

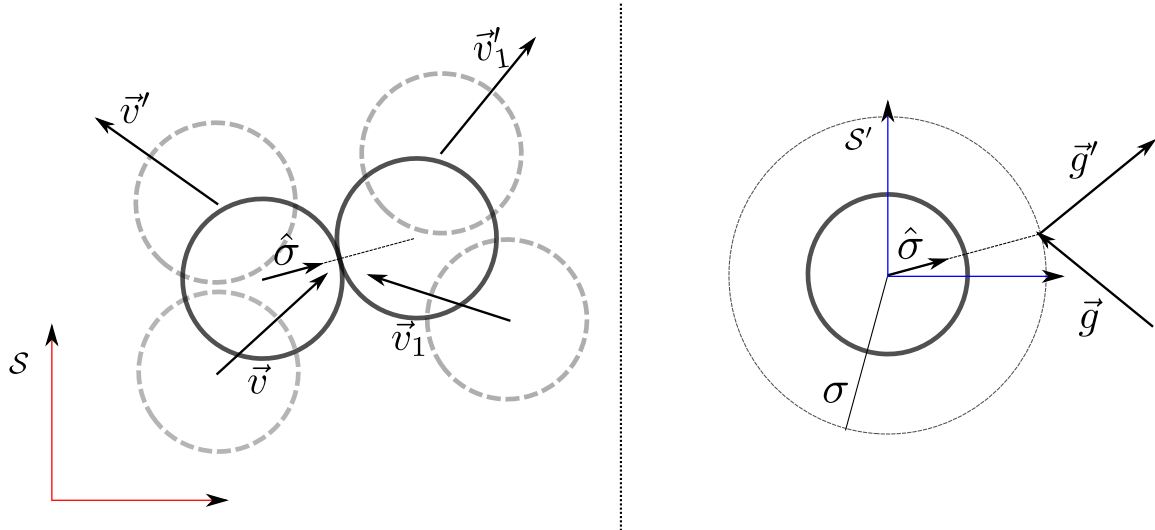


Figura 2.3. Esquema de cómo se ven las colisiones desde un sistema de referencia externos \mathcal{S} y desde el sistema propio de la partícula con velocidad \mathbf{v} , \mathcal{S}' . Notemos que se considera una proyección en $d = 2$.

Para que la colisión tenga lugar en un tiempo δt , la partícula puntual con velocidad \mathbf{g} ha de encontrarse dentro del denominado *cilindro de colisión* d -dimensional de superficie lateral $\sigma^{d-1}d\hat{\sigma}$ y altura $|\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}|\delta t$ (ver figura 2.4). De esta manera, tendremos que el número de colisiones del tipo $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightarrow (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$ que se produzcan se corresponderá con el promedio de partículas en $d\mathbf{r}$ con velocidades en el elemento de volumen $d\mathbf{v}$ centrado en \mathbf{v} que “contengan” en el interior de su cilindro de colisión una partícula con velocidad en el elemento de volumen $d\mathbf{v}_1$ centrado en \mathbf{v}_1 . Matemáticamente, esto se expresa como:

$$f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t)\sigma^{d-1}|\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}|d\hat{\sigma}d\mathbf{r}d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1\delta t, \quad (2.2.17)$$

donde $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} + \sigma$ y $f^{(2)}$ es la función de distribución para dos partículas. Notemos que la función de distribución no es la monoparticular, ya que, a priori, puede existir correlación entre las partículas que colisionan. El no tener este término en función de f (depende de la función de distribución de las dos partículas $f^{(2)}$), impide obtener una ecuación cerrada para la función de distribución.

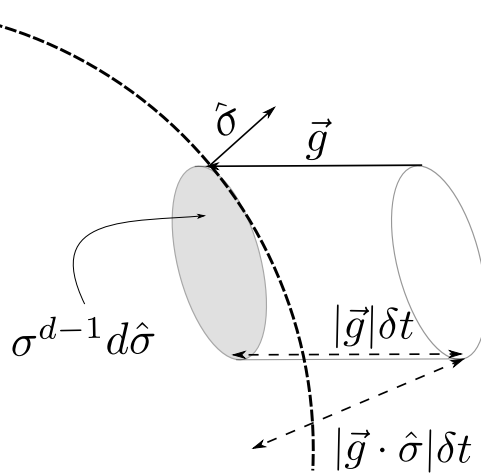


Figura 2.4. Representación del cilindro de colisión. Se ha hecho uso de un diagrama en $d = 3$.

Es por ello por lo que es necesario realizar una hipótesis acerca de cómo se relacionan las variables de las partículas que interactúan. De esta forma, se supondrá que el número de partículas que colisionan contra la partícula de velocidad \mathbf{v} no dependen de la presencia de esta última, es decir, no existe correlación entre las partículas que van a colisionar. Esto no debería ser así en principio, ya que las colisiones “ajustan” las velocidades, transmitiendo información acerca de las partículas de las que está rodeada y permitiendo que se alcance el equilibrio para tiempos lo suficientemente largos. Sin embargo, esta hipótesis es plausible a la hora de considerar gases muy diluidos, ya que se considera altamente improbable que dos partículas que colisionen hayan colisionado previamente. De esta manera, admitiendo esta suposición, podemos factorizar $f^{(2)}$:

$$f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) \simeq f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t), \quad (2.2.18)$$

permitiendo, por tanto, expresar el término de colisión en función de f . Esta conjetura tiene el nombre de *hipótesis de caos molecular* (o *Stosszahlansatz* en alemán) y resulta imprescindible para poder determinar la ecuación de Boltzmann. Por tanto, representa una limitación a la validez de dicha ecuación. Sin embargo, se observa mediante la experiencia que, en rangos de baja densidad, la hipótesis es una muy buena aproximación.

Cabe resaltar que no estamos diciendo que no haya correlación estadística entre las partículas del gas (ya que se producen colisiones), si no que no hay correlaciones entre partículas que van a colisionar [9].

Retomando el problema, podemos finalmente determinar el número de partículas que abandonan $d\Lambda$ debido a las colisiones en un tiempo δt . Admitida la hipótesis de caos molecular, se establece el término de salida integrando (2.2.17) para todas las posibles velocidades \mathbf{v}_1 que puedan tener las partículas contenidas en el cilindro de colisión, es decir, que cumplan la condición $(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) < 0$ y para todo ángulo sólido Ω , ya que consideramos el gas no confinado:

$$\begin{aligned} \Gamma^- &= \sigma^{d-1} \int_{\{\mathbf{v}_1; \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} < 0\}} d\mathbf{v}_1 \int_{\Omega} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \\ &= \sigma^{d-1} \int d\mathbf{v}_1 \int_{\Omega} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \end{aligned} \quad (2.2.19)$$

donde $\Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})$ es la función de Heaviside.

una vez obtenido Γ^- , se prosigue con la determinación del término de colisiones buscando la forma del término de entrada Γ^+ . Dicho término, por definición, se corresponde con las colisiones del tipo $(\mathbf{v}^*, \mathbf{v}_1^*) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$, es decir, se estudian colisiones en las que una de las partículas finales presente una velocidad comprendida entre $\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}$. En este caso, la ley de colisión para las velocidades será, por tanto, la dada por la ecuación (2.2.9).

Haciendo uso de argumentos análogos al caso anterior, podemos establecer el número medio de colisiones $(\mathbf{v}^*, \mathbf{v}_1^*) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ que ocurren en un elemento de hipervolumen $d\mathbf{r}d\mathbf{v}^*$ para un tiempo δt de la siguiente forma:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}^*, t) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1^*, t) \sigma^{d-1} |\mathbf{g}^* \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| d\hat{\boldsymbol{\sigma}} d\mathbf{r} d\mathbf{v}^* d\mathbf{v}_1^* \delta t, \quad (2.2.20)$$

donde se ha admitido la hipótesis de caos molecular desde el inicio. Para obtener el número de partículas que entran en $d\Lambda$ debido a las colisiones, debemos integrar para todas las velocidades $(\mathbf{v}^*, \mathbf{v}_1^*)$ tales que $(\mathbf{g}^* \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) < 0$ (condición de colisión) y que $(\mathbf{v}^*)'$ pertenezca a $d\mathbf{v}$ centrado en \mathbf{v} , esto es, que tras aplicarle la ley de colisión a \mathbf{v}^* , o sea una vez se produzca la colisión, se obtenga una velocidad que pertenezca al elemento $d\Lambda$. De esta manera, obtenemos para Γ^+ la expresión:

$$\Gamma^+ d\mathbf{r}d\mathbf{v}\delta t = \sigma^{d-1} d\mathbf{r}\delta t \int_{\Sigma} d\mathbf{v}^* \int_{\Omega} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} \Theta(-\mathbf{g}^* \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) |\mathbf{g}^* \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1^*, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}^*, t), \quad (2.2.21)$$

con $\Sigma \equiv \{(\mathbf{v}^*, \mathbf{v}_1^*) \mid (\mathbf{v}^*)' \in \text{elemento de volumen } d\mathbf{v} \text{ centrado en } \mathbf{v}, (\mathbf{v}_1^*)' \text{ arbitrario}\}$. Cabe notar que, por la definición del dominio Σ , este dependerá de $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ (a través de la regla

de colisión). Es por ello que se realizará un cambio de variables a $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$. Para realizar la transformación, debemos determinar el Jacobiano asociado, que como se demostró en (2.2.10), se corresponde con la unidad. De esta manera, podemos aseverar que se cumple:

$$d\mathbf{v}^* d\mathbf{v}_1^* = d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1. \quad (2.2.22)$$

Realizando el cambio de variable en la integral dada ecuación (2.2.21), Γ^+ expresará como:

$$\Gamma^+ = \sigma^{d-1} \int d\mathbf{v}_1 \int_{\Omega} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1^*, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}^*, t), \quad (2.2.23)$$

donde hemos usado la igualdad $\mathbf{g}^* \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} = -\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$. Estamos ya en disposición de explicitar el término de colisiones al completo:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c = \sigma^{d-1} \int d\mathbf{v}_1 \int_{\Omega} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| [\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) b_{\sigma}^{-1} - \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})] f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (2.2.24)$$

con b_{σ}^{-1} el operador lineal de la transformación de velocidades $(\mathbf{v}^*, \mathbf{v}_1^*) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$. A su vez, puede determinarse finalmente la *ecuación integrodiferencial de Boltzmann* completa para esferas duras:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \sigma^{d-1} \int d\mathbf{v}_1 \int_{\Omega} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| [\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) b_{\sigma}^{-1} - \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})] \times \\ \times f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \end{aligned} \quad (2.2.25)$$

Esta ecuación describe la dinámica de la función de distribución monoparticular de un gas de esferas duras diluido. Hay que resolverla dentro de un cierto dominio:

$$W = \{(\mathbf{r}, \mathbf{v}) | \mathbf{r} \in V, \forall \mathbf{v}\}, \quad (2.2.26)$$

donde V es la región del espacio donde se encuentra contenido el gas y con las condiciones de contorno apropiadas. Dada una condición inicial, $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, 0)$, existen teoremas que garantizan la existencia y unicidad de las soluciones en cierto intervalo temporal [2]. En cuanto a las condiciones de contorno, si el sistema está contenido en una región con paredes reflectantes, las condiciones a imponer son:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f(\mathbf{r}, b_W \mathbf{v}, t), \quad \forall \mathbf{r} \in \partial V, \quad (2.2.27)$$

siendo ∂V la frontera de V . Estas condiciones imponen que el flujo incidente de partículas cerca de la pared y en la dirección de $\hat{\mathbf{n}}$ es igual al reflejado. Además se puede demostrar

que la dinámica de la ecuación es tal que, para cualquier condición inicial, tiende a alcanzar el equilibrio, i.e. $\lim_{t \rightarrow \infty} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v})$, siendo f_e la distribución de equilibrio de Maxwell-Boltzmann. Para ello hay que admitir que no existen flujos en el contorno del sistema. Este es el conocido como *Teorema H* de Boltzmann.

Hay que remarcar también que, aunque la derivación de la ecuación se ha realizado para esferas duras, la ecuación puede derivarse para partículas que interaccionan a través de un potencial arbitrario. Para ello hay que admitir que el potencial sea de corto alcance y que puede entenderse la dinámica del sistema como una sucesión de colisiones binarias. Esto podrá admitirse en el caso de gases muy diluidos.

Capítulo 3

Ecuación de Boltzmann para sistemas ultraconfinados

La ecuación de Boltzmann para el caso libre (2.2.25) ha sido ampliamente analizada y corroborada experimentalmente, siempre dentro de su cota de validez dadas las hipótesis de partida. Sin embargo, aún existen distintos sistemas de gran interés en los cuales es previsible que sea aplicable una ecuación de este tipo. En los últimos años, ha surgido una gran atracción por los sistemas confinados. Los gases diluidos en confinamiento presentan un cambio drástico en su comportamiento y propiedades. Hay diversos artículos que estudian estos sistemas, sobretodo centrados en el equilibrio y las transiciones de fase [12]. Sin embargo, se conocen pocos resultados acerca de su comportamiento fuera del equilibrio. Es por ello que cabe preguntarse si se puede estudiar su dinámica mediante una ecuación para la evolución de la función de distribución monoparticular, dadas las condiciones de confinamiento concretas.

Con este objetivo en mente, se procederá al estudio de gases diluidos ultraconfinados. El modelo simplificado a estudiar, se corresponde con un gas diluido de esferas duras confinadas entre dos placas paralelas. Tendremos por tanto, N partículas confinadas entre dos paneles paralelos, separados entre sí una distancia $H < 2\sigma$, siendo σ el diámetro de las esferas. De esta manera las partículas no pueden saltar unas sobre otras (ver figura 3.1). El sistema de coordenadas se establece de tal manera que el eje z sea perpendicular a las placas paralelas (eje vertical) y que el plano xy se corresponda con las direcciones tangentes. Por simplicidad, se considera despreciable la acción de la gravedad, la fricción con las paredes y la inelasticidad de las colisiones. De este modo, las colisiones que se

produzcan con las paredes serán totalmente elásticas, por lo que se conserva la energía cinética y se invierte la velocidad en la dirección normal al plano, según la ley de colisión establecida en (2.2.12). Por otro lado admitimos que el sistema no está sometido a fuerzas externas (e.g. campos eléctricos), lo cual implica que el término \mathbf{F} será nulo en la ecuación cinética que obtengamos.

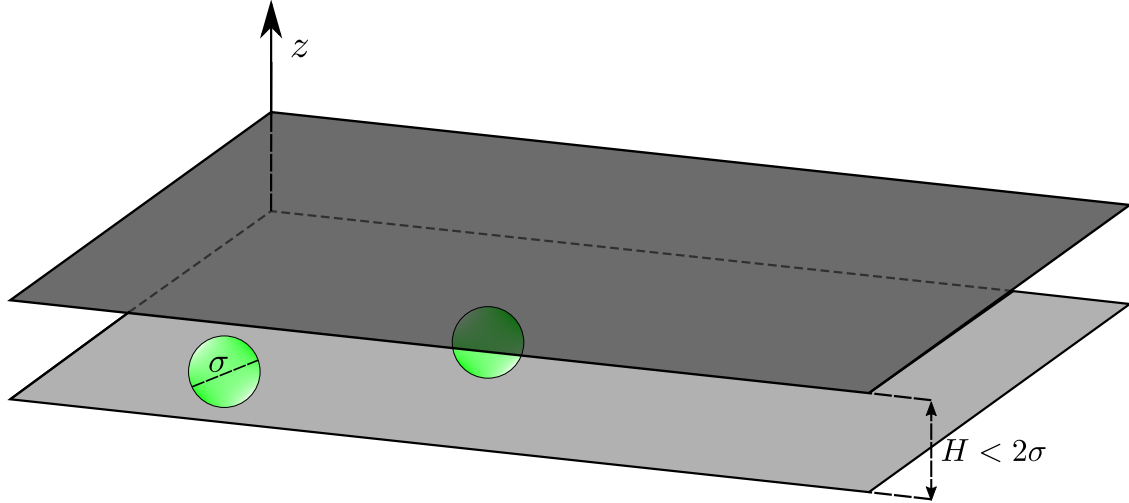


Figura 3.1. Representación del gas de esferas duras ultraconfinadas entre dos placas planoparalelas de altura $H < 2\sigma$.

Notemos que, para el caso cuasi-bidimensional, se ha propuesto una ecuación dinámica tipo Boltzmann para este modelo [7, 8], obteniéndose un acuerdo muy bueno entre las predicciones teóricas y resultados de simulación de Dinámica Molecular (MD por sus siglas en inglés). Además, la teoría predice un estado estacionario que coincide con el estado de equilibrio de la mecánica estadística. Estos dos puntos confirman la validez de la ecuación dinámica para dimensión 3.

Bajo esta motivación inicial, surge la pregunta de si este tipo de análisis puede realizarse en el caso de dimensiones inferiores, es decir, modelar gases diluidos bidimensionales como partículas de tipo discos duros elásticos, sometidos a ultraconfinamiento. En este caso se tiene que el gas diluido bidimensional se encuentra limitado por dos secciones paralelas y se colocara el sistema de coordenadas de tal manera que el eje vertical siga coincidiendo con el eje z y el eje horizontal sea el y (ver figura 3.2). Se buscará, por lo tanto, extender la teoría dinámica desarrollada en dimensiones superiores y comprobar que ésta describe la evolución del sistema de forma correcta. La confirmación de su validez no es algo trivial, ya que en este caso las partículas colisionan siempre con las mismas,

por lo que pueden formarse correlaciones que invalidarían la asunción de la hipótesis de caos molecular.

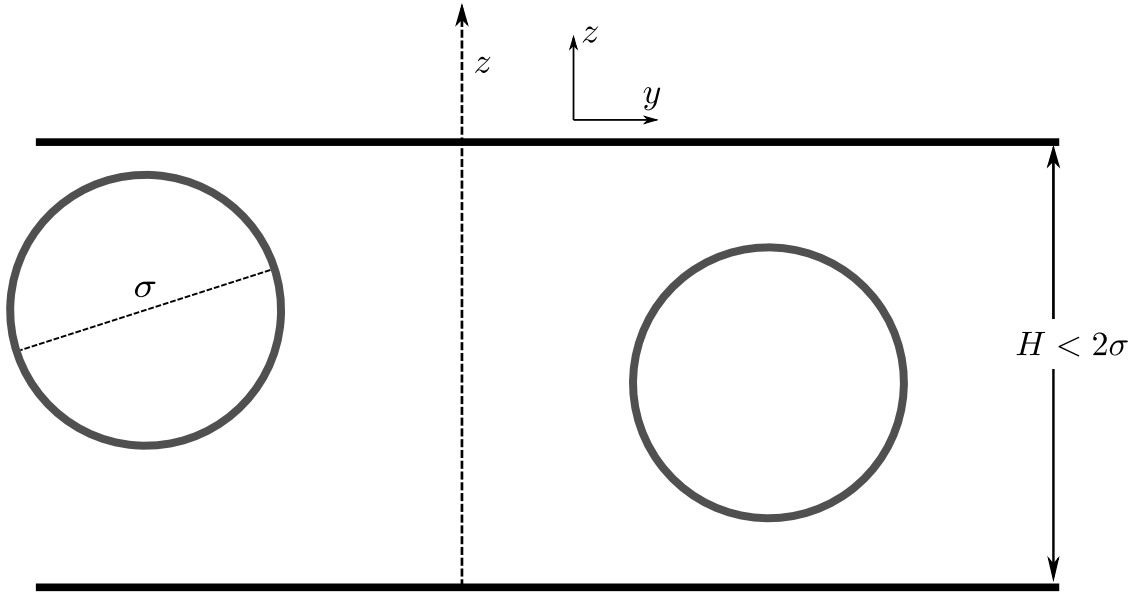


Figura 3.2. Representación del sistema de discos duros ultraconfinados.

3.1. Ecuación de Boltzmann para esferas duras ultraconfinadas

A continuación, nos centraremos en obtener la ecuación cinética para el modelo de esferas duras ultraconfinadas, definido al principio de este capítulo. Se recuerda brevemente que tenemos esferas duras, que se encuentran confinadas entre dos placas plano-paralelas separadas entre sí una distancia $H < 2\sigma$, de tal manera que pueda considerarse un sistema cuasi-bidimensional.

La deducción de la ecuación es análoga al caso correspondiente a un gas libre salvo que, debido al confinamiento, las partículas no podrán colisionar con cualquier orientación. Esto se traduce en que el dominio de integración de $\hat{\sigma}$ dependerá de la posición vertical de las partículas $\Omega(z)$. Otra diferencia con respecto al caso libre, es que la función de distribución podrá variar en el orden de distancias de σ . Tendremos por tanto una ecuación dinámica de tipo Boltzmann (2.2.25):

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \mathcal{J}_z^{(3)}[f|f], \quad (3.1.1)$$

donde $\mathcal{J}_z^{(3)}[f|f]$ es el término de colisiones para el caso tridimensional:

$$\mathcal{J}_z^{(3)}[f|f] = \sigma^2 \int d\mathbf{v}_1 \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| [\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) b_\sigma^{-1} - \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})] f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (3.1.2)$$

y $\mathbf{r}_1 \equiv (x_1, y_1, z_1)$. Por otro lado, es necesario imponer las condiciones de contorno para la resolución de la ecuación. Dado el modelo teórico y recordando la relación (2.2.27), se tendrá:

$$\begin{cases} f(x, y, z = \sigma/2, \mathbf{v}, t) = f(x, y, z = \sigma/2, b_W \mathbf{v}, t), \\ f(x, y, z = H - \sigma/2, \mathbf{v}, t) = f(x, y, z = H - \sigma/2, b_W \mathbf{v}, t). \end{cases} \quad (3.1.3)$$

Es importante notar que la condición de confinamiento puede introducirse a través de la ecuación de Boltzmann, contando el número de colisiones con la pared y añadiendo un término extra a la contribución de las colisiones en la evolución de f . Sin embargo estas dos formas de introducir el confinamiento en la ecuación son equivalentes ¹.

A continuación, pasamos a parametrizar el dominio del ángulo sólido $\Omega(z)$ con motivo de explicitar la ecuación. En $d = 3$ el elemento de ángulo sólido es $d\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \sin \theta d\theta d\phi$, donde θ y ϕ son los ángulos polar y azimutal respectivamente (coordenadas esféricas). Puesto que existe simetría azimutal, basta con analizar las colisiones en la proyección sobre un plano (véase figura 3.3). Para obtener la relación entre θ y z y así poder parametrizar el dominio $\Omega(z)$, se hará uso del ángulo auxiliar φ representado en la figura 3.3. Teniendo en cuenta esto se tiene:

$$\sin \varphi = \sin(\pi/2 - \theta) = \frac{z_1 - z}{\sigma}. \quad (3.1.4)$$

Por otro lado, sabemos que el dominio de la coordenada de la partícula proyectil es $z_1 \in (\sigma/2, H - \sigma/2)$. Ya tenemos todos los ingredientes para definir $\Omega(z)$:

$$\Omega(z) = \{(\theta, \phi) \mid \theta \in [\pi/2 - b_1(z), \pi/2 + b_2(z)], \phi \in [0, 2\pi)\}, \quad (3.1.5)$$

con $b_1(z)$ y $b_2(z)$:

$$\begin{cases} b_1(z) = \sin^{-1} \left(\frac{H - \sigma/2 - z}{\sigma} \right), \\ b_2(z) = \sin^{-1} \left(\frac{z - \sigma/2}{\sigma} \right). \end{cases} \quad (3.1.6)$$

¹La demostración de esta igualdad se encuentra desarrollada en [8].

3.1.1. Soluciones estacionarias con perfil de densidad no homogéneo

Una vez establecida la ecuación, estudiaremos el perfil de densidad de las soluciones estacionarias asociadas a la ecuación (3.1.1). La forma de la solución expresada es la única válida para la ecuación de Boltzmann confinada con las condiciones de contorno dadas²:

$$f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n(z) \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) = n(z) \varphi_{MB}(v), \quad (3.1.10)$$

donde T es la temperatura y k_B se corresponde con la constante de Boltzmann. Notemos que el perfil de densidad solo varía a lo largo del eje vertical (eje z), ya que la inhomogeneidad en este caso es una consecuencia directa del confinamiento. Para demostrar la validez de dichas soluciones, se introducen en (3.1.1) y se establece qué forma ha de tener $n(z)$ para que se cumpla la ecuación. Tras una serie de cálculos (desarrollados en el apéndice A.1), se llega finalmente a una ecuación para el perfil de densidad de la forma:

$$\frac{d}{dz} [\ln n(z)] = 2\pi \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz_1 n(z_1) (z - z_1). \quad (3.1.11)$$

Esta ecuación integrodiferencial tiene como solución:

$$n(z) = \frac{N}{Ab} \exp\left[a(z - H/2)^2 \right], \quad (3.1.12)$$

siendo A el área de las placas paralelas, $a \equiv \pi N/A$ y b :

$$b \equiv \sqrt{\frac{\pi}{a}} \operatorname{erfi} \left[\frac{\sqrt{a}}{2} (H - \sigma) \right], \quad (3.1.13)$$

donde $\operatorname{erfi}(x)$ es la función error imaginaria definida como:

$$\operatorname{erfi}(x) \equiv \pi^{-1/2} \int_{-x}^x dy e^{y^2}. \quad (3.1.14)$$

La predicción para el perfil de densidad ha sido corroborada en [7] a través de simulaciones de MD. Analizando la solución (3.1.12) podemos ver que la concavidad de $n(z)$ es proporcional a la densidad superficial N/A . Esto indica que para gases poco densos, es decir, para N/A pequeño se obtiene una densidad aproximadamente homogénea en z (ver figura 3.4).

La expresión (3.1.11) es equivalente a la que se obtiene a través de la ecuación de Born-Green [13, cap.4, pág.110], al considerar un gas de esferas duras confinadas en el

²La demostración de unicidad para las soluciones estacionarias se encuentra en [8].

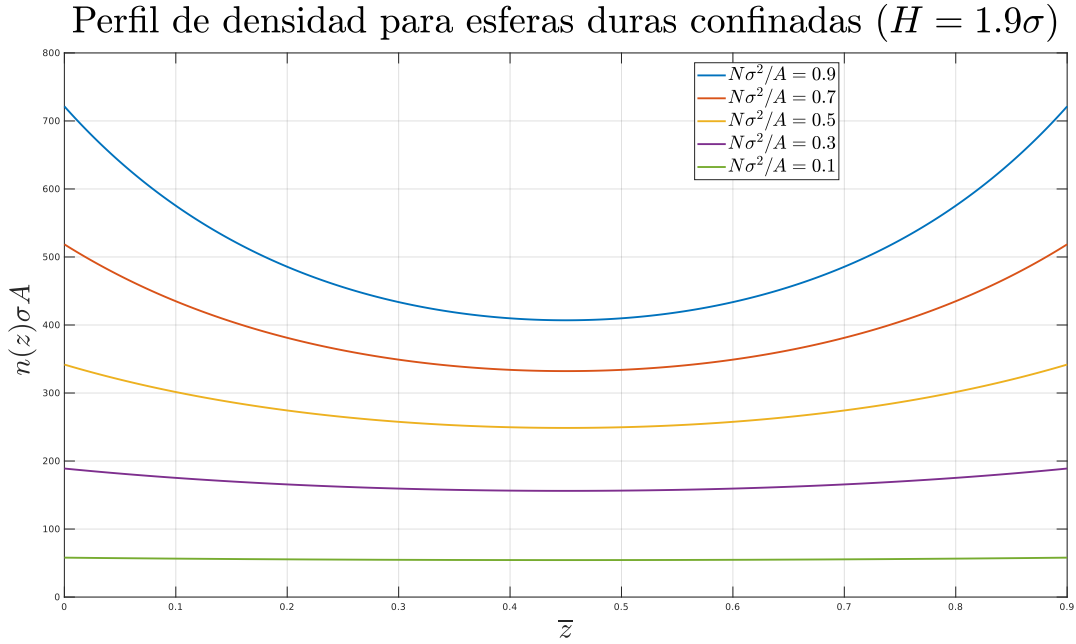


Figura 3.4. Representación gráfica del perfil de densidad para distintas densidades superficiales N/A . La gráfica se obtiene a través del software MATLAB. Se dibujan las variables adimensionales $n(z)\sigma A$ y $\bar{z} \equiv (2z - \sigma)/2\sigma$. Se considera $\sigma = 1$.

límite de bajas densidades³. Dicha ecuación permite determinar el perfil de densidad de un sistema que se encuentra en el equilibrio.

En los trabajos [7, 8], se alcanzan resultados equivalentes, siguiendo los mismos pasos que en esta sección. Por otra parte, dentro de los artículos citados, se estudia la relajación al equilibrio del sistema ultraconfinado, midiendo las temperaturas en las direcciones vertical y horizontales, obteniendo una concordancia excelente con resultados de simulaciones de MD. Estos dos puntos, tanto la obtención en el límite estacionario de las ecuaciones para el perfil de densidad, como la descripción dinámica de las temperaturas, muestran la validez de la ecuación de evolución (3.1.1).

3.2. Ecuación de Boltzmann para discos duros ultraconfinados

Tras concluir el estudio del modelo cuasi-monodimensional, pasamos a establecer una ecuación dinámica para una dimensión inferior. Partiendo de la descripción del modelo para discos duros ultraconfinados entre dos secciones paralelas dada a comienzos del

³Dicho resultado aparece en el artículo de Schdmit and Löwen [12].

capítulo, se procederá a obtener la ecuación de evolución de f . Para la deducción de la misma, se seguirán pasos análogos a los dados en la sección 3.1. En este caso, la ecuación de Boltzmann correspondiente al problema planteado tendrá una forma similar al caso tridimensional:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \mathcal{J}_z^{(2)}[f|f], \quad (3.2.1)$$

variando en la expresión del término de colisiones $\mathcal{J}_z^{(2)}[f|f]$ como:

$$\mathcal{J}_z^{(2)}[f|f] = \sigma \int d\mathbf{v}_1 \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| [\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) b_\sigma^{-1} - \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})] f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (3.2.2)$$

donde $\mathbf{r}_1 \equiv (y_1, z_1)$. Por otra parte, las condiciones de contorno impuestas en los extremos serán:

$$\begin{cases} f(y, z = \sigma/2, \mathbf{v}, t) = f(y, z = \sigma/2, b_W \mathbf{v}, t), \\ f(y, z = H - \sigma/2, \mathbf{v}, t) = f(y, z = H - \sigma/2, b_W \mathbf{v}, t). \end{cases} \quad (3.2.3)$$

Como puede observarse en (3.2.2), existe de nuevo una dependencia en z que limita los ángulos de dispersión permitidos $\Omega(z)$. De esta forma, será necesario parametrizar el dominio en función de la coordenada vertical. Este recinto de integración debe estar en acuerdo con las ligaduras impuestas en el sistema a través de las secciones paralelas separadas una distancia $H < 2\sigma$.

Puesto que se coloca el sistema en el plano yz , se describirá el término de colisiones en función del ángulo polar θ , siendo el elemento de ángulo sólido $d\hat{\boldsymbol{\sigma}} = d\theta$. Esto implica que la parametrización del dominio $\Omega(z)$ será equivalente a la determinada para el gas de esferas duras ultraconfinadas, es decir:

$$\Omega(z) = \{\theta \mid \theta \in [\pi/2 - b_1(z), \pi/2 + b_2(z)]\} \cup \{-\theta \mid \theta \in [\pi/2 - b_1(z), \pi/2 + b_2(z)]\}, \quad (3.2.4)$$

con $b_1(z)$ y $b_2(z)$ definidos en (3.1.6). A diferencia del caso tridimensional, hay que tener en cuenta que es necesario integrar en los dos conjuntos dados para cubrir todas las colisiones (ver figura 3.5).

Con todo en mente, se establece el término de colisiones en función de z_1 , recordando que la relación entre esta coordenada y θ sigue siendo (3.1.7):

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_z^{(2)}[f|f] = \int d\mathbf{v}_1 \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} \frac{dz_1}{\sqrt{1 - \left(\frac{z_1 - z}{\sigma}\right)^2}} & \left\{ |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| [\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) b_\sigma^{-1} - \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})] + \right. \\ & \left. + |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}'| [\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}') b_\sigma^{-1} - \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}')] \right\} \times f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

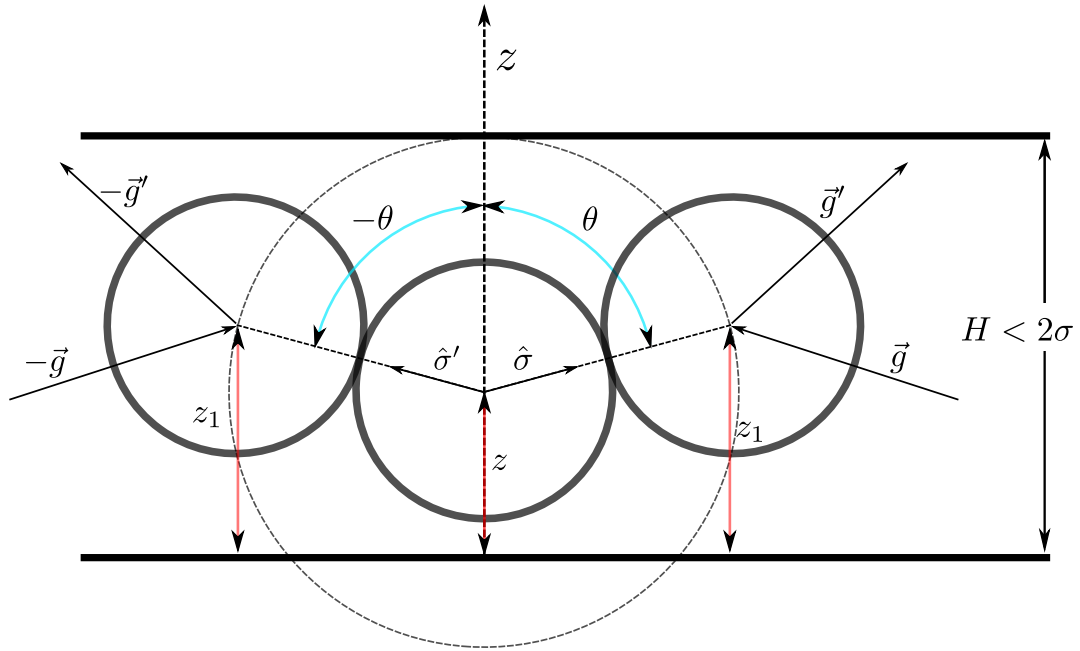


Figura 3.5. Esquema de las colisiones en el sistema de discos duros ultraconfinados. Puede observarse que al estudiar una colisión y su imagen especular, tanto θ como $\hat{\sigma}$ cambian.

donde:

$$\begin{cases} \hat{\sigma} = \sqrt{1 - \left(\frac{z_1 - z}{\sigma}\right)^2} \hat{\mathbf{u}}_y + \frac{z_1 - z}{\sigma} \hat{\mathbf{u}}_z = \sigma_y \hat{\mathbf{u}}_y + \sigma_z \hat{\mathbf{u}}_z, \\ \hat{\sigma}' = -\sqrt{1 - \left(\frac{z_1 - z}{\sigma}\right)^2} \hat{\mathbf{u}}_y + \frac{z_1 - z}{\sigma} \hat{\mathbf{u}}_z = -\sigma_y \hat{\mathbf{u}}_y + \sigma_z \hat{\mathbf{u}}_z. \end{cases} \quad (3.2.6)$$

En este caso, al contrario que en el caso cuasi-bidimensional, la dependencia de z sigue presente en el integrando, no solo de forma no trivial a través de $\hat{\sigma}$ y $\hat{\sigma}'$.

3.2.1. Ecuación para el perfil de densidad no homogéneo

Buscando corroborar la validez de la ecuación (3.2.1), se procederá del mismo modo que en el caso anterior. De este modo, vamos a determinar la ecuación para el perfil de densidad en el límite estacionario, es decir, para $t \rightarrow \infty$. Suponemos que las soluciones estacionarias son análogas al caso tridimensional, es decir, tomamos:

$$f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n(z) \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = n(z) \varphi_{MB}(v), \quad (3.2.7)$$

con $v^2 = v_y^2 + v_z^2$. Esta afirmación es plausible, ya que la inhomogeneidad en el perfil de densidad es consecuencia del confinamiento, y por tanto esta aparecerá en la dirección en las que se imponen las ligaduras. De este modo, introduciendo f_e en el término de

colisiones y tras una serie de cálculos, se obtiene:

$$\mathcal{J}_z^{(2)}[f|f] = -2v_z n(z) \varphi_{MB}(v) \int d\mathbf{v}_1 \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} \frac{dz_1}{\sqrt{1 - \left(\frac{z_1-z}{\sigma}\right)^2}} \left(\frac{z_1-z}{\sigma}\right) n(z_1). \quad (3.2.8)$$

Insertando finalmente este resultado en (3.2.1), se tiene:

$$\frac{d}{dz}[\ln n(z)] = -2 \int d\mathbf{v}_1 \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} \frac{dz_1}{\sqrt{1 - \left(\frac{z_1-z}{\sigma}\right)^2}} \left(\frac{z_1-z}{\sigma}\right) n(z_1). \quad (3.2.9)$$

Esta ecuación integrodiferencial obtenida para $n(z)$ puede determinarse a través de la ecuación de Born-Green, considerando un sistema de discos duros en el límite de bajas densidades. La concordancia de ambos resultados corrobora que en el límite estacionario, la ecuación recupera los resultados obtenidos a través de la mecánica estadística del equilibrio [13, 14]. Por otra parte, es conveniente notar que, al contrario que en el caso tridimensional, no se conoce la solución explícita de la ecuación (3.2.9).

Finalmente cabe comentar que, a través de la generalización de la ecuación para $n(z)$ que se desarrolla en el apéndice A.2:

$$\frac{d}{dz}[\ln n(z)] + \sigma^{d-1} \int_{\Omega(z)} d\hat{\sigma} \sigma_z n(z_1) = 0, \quad (3.2.10)$$

cambiando de variable a z_1 , también se obtiene como resultado (3.2.9) concretando para dimensión $d = 2$.

3.2.2. Ecuación de evolución para las temperaturas

En la sección anterior hemos visto que la ecuación propuesta (3.2.1), es consistente con la mecánica estadística del equilibrio. A lo largo de este apartado buscaremos comprobar si dicha ecuación describe bien la dinámica del sistema. Para ello, se buscará determinar a través de esta, las ecuaciones de evolución de las temperaturas para cada grado de libertad del sistema, es decir, en z e y .

Tomamos el sistema bidimensional de discos duros confinados entre dos barras separadas una distancia $H < 2\sigma$ en el eje vertical. Consideraremos que el sistema no depende de la dirección horizontal, de tal manera que $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \equiv f(z, \mathbf{v}, t)$. Esta hipótesis de trabajo es plausible ya que, como hemos visto, en el régimen estacionario la función de distribución solo presenta dependencia espacial en dicha dirección. A continuación, buscamos determinar cómo es la relajación al equilibrio del sistema. En particular, queremos saber

cómo varían las temperaturas horizontal y vertical, definidas de la forma:

$$\begin{cases} \frac{n}{2}T_y(t) \equiv \frac{m}{2} \frac{1}{(H-\sigma)} \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int d\mathbf{v}v_y^2 f(z, \mathbf{v}, t), \\ \frac{n}{2}T_z(t) \equiv \frac{m}{2} \frac{1}{(H-\sigma)} \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int d\mathbf{v}v_z^2 f(z, \mathbf{v}, t), \end{cases} \quad (3.2.11)$$

donde $n \equiv N/(H-\sigma)L$. Para establecer la dinámica de las temperaturas dadas por las ecuaciones (3.2.11), buscamos obtener ecuaciones cerradas para la temperatura en cada dirección del espacio, ya que existen diferencias en la transferencia de energía debido al confinamiento. Atendiendo a la definición, vemos que la evolución de las temperaturas pueden determinarse a partir del promedio en la dirección vertical de las colisiones $\mathcal{J}_z^{(2)}[f|f]$:

$$\mathcal{J}^{(2)}[f|f] \equiv \frac{1}{(H-\sigma)} \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \mathcal{J}_z^{(2)}[f|f]. \quad (3.2.12)$$

Dada esta definición, la ecuación que determina la variación de las temperaturas vendrá dada por:

$$\begin{cases} \frac{n}{2} \frac{dT_y}{dt} = \frac{m}{2} \int d\mathbf{v}v_y^2 \frac{1}{(H-\sigma)} \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{m}{2} \int d\mathbf{v}v_y^2 \mathcal{J}^{(2)}[f|f], \\ \frac{n}{2} \frac{dT_z}{dt} = \frac{m}{2} \int d\mathbf{v}v_z^2 \frac{1}{(H-\sigma)} \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{m}{2} \int d\mathbf{v}v_z^2 \mathcal{J}^{(2)}[f|f]. \end{cases} \quad (3.2.13)$$

Notamos que se ha hecho uso de la ecuación (3.2.1) para sistemas homogéneos en la dirección horizontal. Puede observarse que la evolución de la temperatura en ambas direcciones es proporcional al término de colisiones. Esto es lógico, ya que la transferencia de energía entre las distintas direcciones del plano se debe exclusivamente a las colisiones.

Para establecer una ecuación cerrada a partir de (3.2.13), debemos proponer una expresión para la función de distribución que dependa de $T_y(t)$ y $T_z(t)$. Asumimos que la función de distribución es espacialmente homogénea tiene forma Maxwelliana, caracterizada por dichas temperaturas:

$$f(\mathbf{v}, t) = \frac{n}{\pi w_y(t)w_z(t)} \exp \left[- \left(\frac{v_y}{w_y(t)} \right)^2 - \left(\frac{v_z}{w_z(t)} \right)^2 \right]. \quad (3.2.14)$$

La validez de esta aproximación homogénea se confirmará a través de simulaciones de MD (en el caso tridimensional se ha visto que la aproximación es válida si la función de distribución presenta este perfil). Cabe resaltar que considerar el sistema homogéneo es plausible para gases muy diluidos, ya que como se ha visto en el caso estacionario, el perfil de densidad en la dirección vertical es casi homogéneo en el límite diluido. Por otra parte,

aclaremos que se introduce en (3.2.14) la dependencia con la temperatura a través de las *velocidades térmicas*:

$$\begin{cases} \frac{m}{2}w_y^2(t) \equiv T_y(t), \\ \frac{m}{2}w_z^2(t) \equiv T_z(t). \end{cases} \quad (3.2.15)$$

De esta manera, podemos establecer ecuaciones para estas velocidades análogamente:

$$\begin{cases} \frac{n}{2} \frac{dw_y^2}{dt} = \int d\mathbf{v} v_y^2 \mathcal{J}^{(2)}[f|f], \\ \frac{n}{2} \frac{dw_z^2}{dt} = \int d\mathbf{v} v_z^2 \mathcal{J}^{(2)}[f|f]. \end{cases} \quad (3.2.16)$$

Con el objetivo de resolver las integrales, demostraremos en el apéndice B.1 una propiedad fundamental del término de colisiones [15]:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{v} \psi(\mathbf{v}) \mathcal{J}^{(2)}[f|f] &= \frac{\sigma^{d-1}}{2(H-\sigma)} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| \times \\ &\quad \times \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) (b_\sigma - 1) (\psi(\mathbf{v}) + \psi(\mathbf{v}_1)), \end{aligned} \quad (3.2.17)$$

donde $\psi(\mathbf{v})$ es una función arbitraria de la velocidad. Notemos que el término a la izquierda de la igualdad en (3.2.17) se corresponde con la tasa de variación de $\langle \psi \rangle$ debido a colisiones.

En nuestro caso, buscamos el ritmo de variación de la temperatura en cada dirección del espacio, es decir, cómo cambian los valores medios de v_y^2 y v_z^2 . De esta forma, haciendo uso de (3.2.17), se obtiene como resultado para cada una de las integrales de (3.2.16):

$$\int d\mathbf{v} v_y^2 \mathcal{J}^{(2)}[f|f] = \frac{4\sqrt{2}n^2\sigma w_y^3}{\sqrt{\pi}\varepsilon} \int_0^\varepsilon dy \frac{(\varepsilon - y)}{\sqrt{1 - y^2}} y^2 \left\{ (1 + \alpha y^2)^{3/2} - \sqrt{1 + \alpha y^2} \right\}, \quad (3.2.18)$$

$$\int d\mathbf{v} v_z^2 \mathcal{J}^{(2)}[f|f] = \frac{4\sqrt{2}n^2\sigma w_y^3}{\sqrt{\pi}\varepsilon} \int_0^\varepsilon dy (\varepsilon - y) \sqrt{1 - y^2} \left\{ (1 + \alpha y^2)^{3/2} - \sqrt{1 + \alpha y^2} \right\}, \quad (3.2.19)$$

donde $\alpha \equiv (w_z^2 - w_y^2)/w_y^2$ y se define el parámetro sin dimensiones $\varepsilon \equiv \frac{H-\sigma}{\sigma}$. En el apéndice B.2 se explicitan los cálculos realizados para obtener (3.2.18) y (3.2.19). Para la determinación de la solución de ambas integrales, se realizará una expansión del integrando en serie de Taylor, considerando que ε es pequeño. De esta forma, desarrollando hasta el orden no trivial (este es ε^3) haciendo uso del software MATLAB, podemos finalmente establecer las

ecuaciones cerradas para las temperaturas en direcciones vertical y horizontal:

$$\begin{cases} \frac{dT_y}{dt} = \frac{2\sqrt{2}\sigma n \varepsilon^3 w_y(t)}{3\sqrt{\pi}} [T_z(t) - T_y(t)], \\ \frac{dT_z}{dt} = \frac{2\sqrt{2}\sigma n \varepsilon^3 w_y(t)}{3\sqrt{\pi}} [T_y(t) - T_z(t)]. \end{cases} \quad (3.2.20)$$

De este resultado cabe resaltar que, al ser la ecuación obtenida en un desarrollo para potencias de ε , será válida solo para sistemas con poca separación entre las secciones paralelas. Por otra parte, puede verse que, (3.2.20) está en concordancia con la conservación de la energía cinética K , ya que:

$$\frac{dK}{dt} \propto \frac{dT}{dt} = \frac{d}{dt}(T_y + T_z) = 0 \Rightarrow T_y(t) + T_z(t) = 2T \equiv cte. \quad (3.2.21)$$

El hecho de que la temperatura total del sistema permanezca constante, para todo instante de tiempo, pone de manifiesto el carácter elástico de las colisiones, ya que en estos choques se conserva de la energía cinética.

Tras la determinación de las ecuaciones de evolución de las temperaturas horizontal y vertical, se procede a su resolución para establecer la forma en que el sistema alcanza el equilibrio térmico. Las ecuaciones (3.2.20) son un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales. Sin embargo, definiendo una escala adimensional de tiempo:

$$s(t) = \frac{n\sigma\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^t w_y(t) dt, \quad (3.2.22)$$

que es proporcional al número de colisiones por partícula en el intervalo $(0, t)$, de esta forma el sistema (3.2.20) se transforma en un sistema de ecuaciones diferenciales lineales acopladas:

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{T}_y}{ds} = \frac{2}{3}\varepsilon^3 [\tilde{T}_z(s) - \tilde{T}_y(s)], \\ \frac{d\tilde{T}_z}{ds} = \frac{2}{3}\varepsilon^3 [\tilde{T}_y(s) - \tilde{T}_z(s)]. \end{cases} \quad (3.2.23)$$

Aquí se ha introducido la temperatura sin dimensiones:

$$\begin{cases} \tilde{T}_y \equiv \frac{T_y}{T}, \\ \tilde{T}_z \equiv \frac{T_z}{T}, \end{cases} \quad (3.2.24)$$

con $T \equiv (T_z + T_y)/2 = cte$, correspondiente a la suma de las temperaturas horizontal y vertical en cualquier instante t . Para resolver (3.2.23), se hace uso de esta relación entre T_y y T_z , para despejar \tilde{T}_y :

$$\tilde{T}_y = 2 - \tilde{T}_z. \quad (3.2.25)$$

Sustituyendo \tilde{T}_y por la diferencia (3.2.25) en la segunda ecuación de (3.2.23), se tiene:

$$\frac{d\tilde{T}_z}{ds} = \frac{4}{3}\varepsilon^3 \left[1 - \tilde{T}_z(s)\right]. \quad (3.2.26)$$

Esta ecuación diferencial tiene como solución general:

$$\tilde{T}_z = 1 - \alpha \exp\left(-\frac{4}{3}\varepsilon^3 s\right), \quad (3.2.27)$$

con α como parámetro a determinar a través de las condiciones iniciales. Para establecer finalmente \tilde{T}_y , se hace uso de (3.2.25):

$$\tilde{T}_y = 1 + \alpha \exp\left(-\frac{4}{3}\varepsilon^3 s\right). \quad (3.2.28)$$

Finalmente expresamos las ecuaciones de las temperaturas:

$$\begin{cases} T_y = T \left[1 + \alpha \exp\left(-\frac{4}{3}\varepsilon^3 s\right)\right], \\ T_z = T \left[1 - \alpha \exp\left(-\frac{4}{3}\varepsilon^3 s\right)\right]. \end{cases} \quad (3.2.29)$$

Vemos a través de (3.2.29) que las temperaturas para un número de colisiones por partícula lo suficientemente grande (es análogo a considerar tiempos $t \rightarrow \infty$, ya que el número de colisiones por partícula aumenta al considerar intervalos de tiempo mayores), tienden a igualarse, siendo finalmente $T_z = T_y = T$. Esta consecuencia es la esperada en el equilibrio termodinámico, ya que dicha condición implica que la temperatura de un sistema sea homogénea e independiente de las condiciones iniciales. Además hemos logrado identificar el tiempo de relajación al equilibrio, τ , como:

$$\tau = \frac{3}{4\varepsilon^3}, \quad (3.2.30)$$

que, como podemos apreciar, es proporcional a ε^{-3} . Es decir, cuanto más estrecho es el sistema, mas se tarda en alcanzar el equilibrio. Intuitivamente, esto se puede entender debido a que, conforme más ancho es el sistema, son posibles colisiones que favorezcan una mayor transferencia de energía entre las direcciones horizontal y vertical, por eso la relajación al equilibrio es más rápida (en la escala de colisiones por partícula). O visto del modo opuesto, cuanto menor sea la distancia entre las secciones paralelas, mas “horizontales” serán las colisiones, permitiendo un menor intercambio de energía, implicando que la relajación al equilibrio será más lenta (en la escala de colisiones por partícula).

3.2.3. Resultados de simulación

Se han realizado simulaciones de MD para el modelo de discos duros considerado. Para ello, se ha escrito un código en Fortran basándonos en la referencia [16], adaptándolo para incluir el efecto de las paredes.

Hemos considerado un sistema de $N = 500$ discos duros de masa m y diámetro σ . En todas las simulaciones, hemos comenzado con una distribución Maxwelliana de velocidades, situando las partículas equiespaciadas en la dirección y , con el centro de los discos situados en $z = H/2$. Hemos considerado condiciones de contorno periódicas en la dirección y . Las temperaturas iniciales han sido tales que $T_z(0) = 5T_y(0)$. Los resultados han sido promediados en 50 trayectorias.

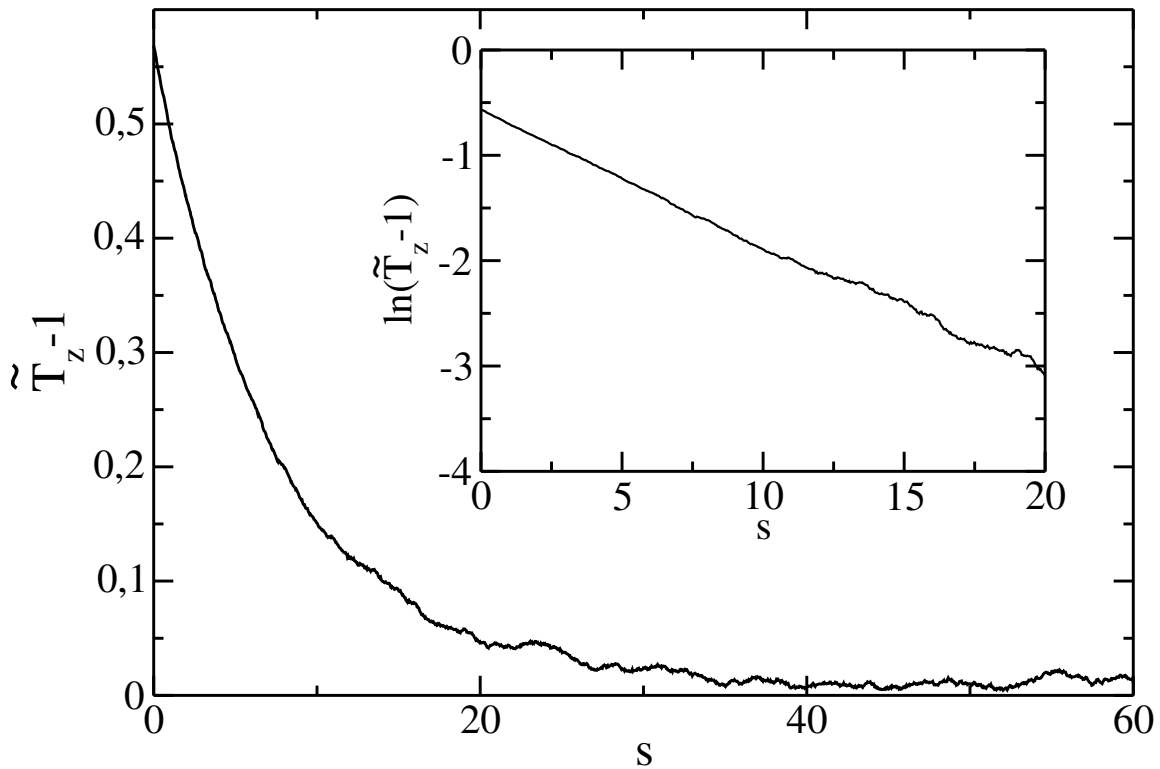


Figura 3.6. Resultados de simulaciones de MD para la relajación al equilibrio de la temperatura en función del número de colisiones por partícula. Se ha representado tanto en escala lineal como en logarítmica. Notemos que las variables utilizadas son adimensionales.

En la figura 3.6 hemos representado el decaimiento de $\tilde{T}_z - 1$ como función de la variable s para un sistema con $H = 1,5\sigma$ y $n = 0,06\sigma^{-2}$. Podemos observar en esta figura también dicho decaimiento en escala logarítmica. A partir de ella, podemos determinar el coeficiente que mide el decaimiento de las temperaturas mediante un ajuste lineal de los puntos. Esto lo hemos hecho para distintos valores del parámetro ε , representando

los resultados en la figura 3.7 (puntos), junto con su expresión teórica, el coeficiente $\lambda = 4\varepsilon^3/3$ (línea continua), como función de ε . Como puede observarse, el ajuste para valores pequeños de ε es excelente. A medida que aumenta la distancia entre las placas, se encuentran discrepancias entre la predicción teórica y los resultados de simulación, como era de esperar. Estos resultados proporcionan indicios claros de que la ecuación dinámica propuesta describe correctamente la dinámica del sistema.

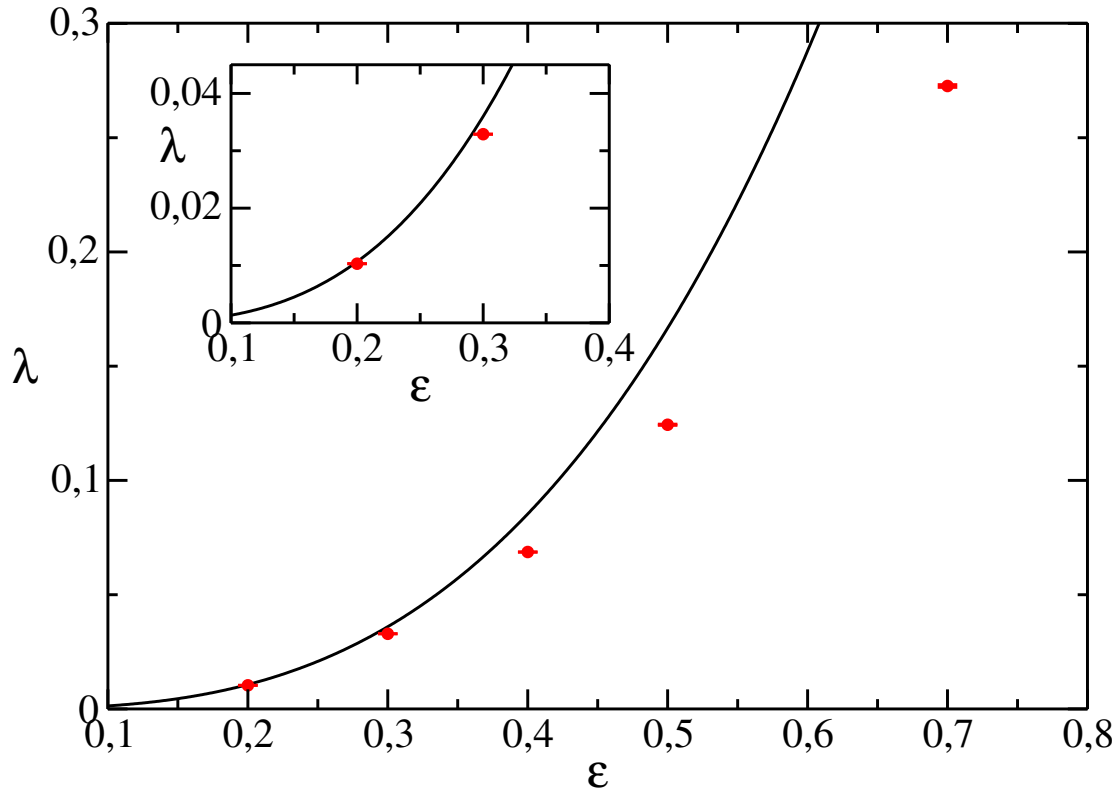


Figura 3.7. Comparación de los resultados teóricos y de simulación. Se ha expresado la relación teórica entre ε y λ (línea continua) frente a los valores obtenidos mediante MD (puntos rojos). Puede verse que para valores pequeños de ε , se tiene un buen ajuste de las predicciones teóricas a las simulaciones.

Capítulo 4

Resumen y conclusiones

En este trabajo, se han introducido los conceptos básicos de la teoría cinética con el objetivo de determinar la ecuación de Boltzmann a través de su deducción clásica. A continuación, se han estudiado sistemas ultraconfinados, obteniendo en primer lugar la ecuación cinética para un gas de esferas duras confinadas entre dos placas planoparalelas [7, 8], para posteriormente deducir, a través de sus soluciones en el estado estacionario resultados fundamentales de la mecánica estadística del equilibrio [12, 13]. Partiendo de estos resultados, se ha procedido a analizar un sistema confinado bidimensional. Este consiste en un gas de discos duros confinados entre dos secciones paralelas. Siguiendo la metodología del caso tridimensional, en primer lugar se caracterizó la dinámica del sistema, para proseguir analizando el caso estacionario. Suponiendo que las soluciones en el estado estacionario tienen la misma forma que en el sistema de dimensión superior, con un perfil de densidad no homogéneo en la dirección perpendicular a las secciones que limitan el sistema, se procede a determinar la ecuación para dicho perfil, siendo el resultado obtenido consistente también con las ecuaciones de la estadística del equilibrio.

Para ver si la ecuación de evolución describe correctamente la dinámica del sistema, en el caso cuasi-monodimensional, se busca determinar una ecuación de evolución para las temperaturas en las direcciones horizontal y vertical. Suponiendo que la función de distribución presenta forma de Maxwelliana con distintas temperaturas en las direcciones vertical y horizontal, se llega a obtener un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales para la temperatura. Estas son lineales al representarlas en la escala de colisiones por partícula. De este modo, se tiene como relajan al equilibrio las temperaturas horizontal y vertical, obteniendo una forma explícita para el tiempo de relajación τ .

Con el fin de comprobar la validez de estos resultados, hemos realizado simulaciones de MD de un gas de discos duros confinados midiendo el decaimiento de las temperaturas e su valor de equilibrio. El acuerdo entre los resultados de simulación y la predicción teórica puede considerarse excelente para valores de la separación de las placas lo suficientemente pequeños. Para completar el estudio, sería necesario realizar simulaciones de manera más sistemática, barriendo una región de densidades más amplia y con distintos números de partículas. No obstante, creemos que estos resultados son un indicio claro de que la ecuación (3.2.1) describe correctamente la dinámica del sistema. En todo caso, el trabajo realizado constituye un primer paso en el estudio de sistemas ultraconfinados cuasi-monodimensionales, siendo la antesala del desarrollo de futuras investigaciones.

Apéndice A

La ecuación para el perfil de densidad

A.1. Deducción de la ecuación para el perfil de densidad en dimensión 3

Para deducir la ecuación asociada a $n(z)$, se introduce la solución estacionaria f_e , dada en (3.2.7) en la ecuación de Boltzmann para esferas duras ultraconfinadas (3.1.1). Comenzando con el término de colisiones:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_z^{(3)}[f_e|f_e] = \sigma \int d\mathbf{v}_1 \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz_1 \int_0^{2\pi} d\phi |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| n(z_1) n(z) [\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \varphi_{MB}(v_1^*) \varphi_{MB}(v^*) - \\ - \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \varphi_{MB}(v_1) \varphi_{MB}(v)], \end{aligned} \quad (\text{A.1.1})$$

como $v^2 + v_1^2 = (v^*)^2 + (v_1^*)^2$, es decir, se conserva la energía cinética, se cumple la igualdad $\varphi_{MB}(v_1) \varphi_{MB}(v) = \varphi_{MB}(v_1^*) \varphi_{MB}(v^*)$. Esto nos lleva a:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_z^{(3)}[f_e|f_e] = \sigma n(z) \varphi_{MB}(v) \int d\mathbf{v}_1 \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz_1 \int_0^{2\pi} d\phi |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| n(z_1) [\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) - \\ - \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})] \varphi_{MB}(v_1), \\ = \sigma n(z) \varphi_{MB}(v) \int d\mathbf{v}_1 \varphi_{MB}(v_1) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz_1 \int_0^{2\pi} d\phi n(z_1) \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}, \end{aligned} \quad (\text{A.1.2})$$

donde se ha hecho uso de las definiciones de $|\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}|$ y de $\Theta(\pm \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})$ en el último paso. Por otra parte, sabiendo que:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \cos \phi = \int_0^{2\pi} d\phi \sin \phi = 0, \quad (\text{A.1.3})$$

obtendremos finalmente que el término de colisiones se corresponderá con:

$$\begin{aligned}\mathcal{J}_z^{(3)}[f_e|f_e] &= 2\pi\sigma n(z)\varphi_{MB}(v) \int d\mathbf{v}_1 \varphi_{MB}(v_1)(v_{1z} - v_z) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz_1 n(z_1)(z_1 - z) \\ &= 2\pi\sigma n(z)\varphi_{MB}(v)v_z \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz_1 n(z_1)(z - z_1).\end{aligned}\tag{A.1.4}$$

Por otro lado, de la parte izquierda de la ecuación dinámica para f_e se tiene:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = v_z \varphi_{MB}(v) \frac{dn(z)}{dz}.\tag{A.1.5}$$

De esta manera, a partir de (3.1.1) podemos determinar la ecuación diferencial para el perfil de densidad:

$$\frac{d}{dz}[\ln n(z)] = 2\pi \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz_1 n(z_1)(z - z_1).\tag{A.1.6}$$

A.2. Ecuación para el perfil de densidad en dimensión genérica

Una vez comprobado que a través de la teoría dinámica para sistemas confinados en dimensión $d = 3$, se procederá a generalizar esta ecuación para sistemas ultraconfinados en dimensión d . Para ello, partimos de la ecuación de Boltzmann con ligaduras:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) &= \sigma^{d-1} \int_{\Omega(z)} d\mathbf{v}_1 \int d\hat{\sigma} |\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}| [\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}) b_\sigma^{-1} - \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma})] \times \\ &\quad \times f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t),\end{aligned}\tag{A.2.1}$$

con $\mathbf{v} \equiv (v_1, \dots, v_d)$ y $\mathbf{r} \equiv (r_1, \dots, r_d)$. Considerando $f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n(z)\varphi_{MB}(v)$, y realizando un desarrollo análogo al usado en (A.1.2), tendremos:

$$\mathbf{v} \cdot \frac{\partial n(z)}{\partial \mathbf{r}} = \sigma^{d-1} n(z) \int_{\Omega(z)} d\mathbf{v}_1 \int d\hat{\sigma} ((\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}) \cdot \hat{\sigma}) n(z_1) \varphi_{MB}(v_1).\tag{A.2.2}$$

Puesto que $\varphi_{MB}(v_1)$ es una función par en v_1 , se tendrá que:

$$\int d\mathbf{v}_1 v_{1,i} \varphi_{MB}(v_1) = 0 \quad \text{para } i = 1, \dots, d,\tag{A.2.3}$$

de esta forma se tendrá que, pasando los términos no nulos de (A.2.2) a la parte izquierda de la igualdad:

$$\mathbf{v} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} [\ln n(z)] + \sigma^{d-1} \int_{\Omega(z)} d\hat{\sigma} \hat{\sigma} n(z) \right\} = 0.\tag{A.2.4}$$

A.2. ECUACIÓN PARA EL PERFIL DE DENSIDAD EN DIMENSIÓN GENÉRICA

Como la ecuación es válida para una velocidad \mathbf{v} arbitraria y dado que $n \equiv n(z)$, para que se cumpla la igualdad ha de cumplirse que:

$$\frac{d}{dz}[\ln n(z)] + \sigma^{d-1} \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} \sigma_z n(z) = 0. \quad (\text{A.2.5})$$

obteniendo finalmente la ecuación genérica para los perfiles de densidad para las soluciones estacionarias f_e .

Apéndice B

Ecuación de relajación al equilibrio para las temperaturas

B.1. Demostración de la propiedad del término de colisiones

En este apéndice demostraremos una propiedad fundamental del término de colisiones (3.2.17). En primer lugar nos fijamos en el término de colisiones de entrada, es decir, de colisiones del tipo $(\mathbf{v}^*, \mathbf{v}_1^*) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$:

$$\int d\mathbf{v} \psi(\mathbf{v}) \mathcal{J}_+[f|f] = \frac{\sigma^{d-1}}{(H-\sigma)} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\sigma} |\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}| \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}) \times \quad (\text{B.1.1})$$

$$\times f(\mathbf{v}_1^*, t) f(\mathbf{v}^*, t) \psi(\mathbf{v}),$$

si realizamos el cambio de variable $\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}^*, \mathbf{v}_1^*$, teniendo en cuenta que $d\mathbf{v}^* d\mathbf{v}_1^* = d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1$ obtenemos:

$$\frac{\sigma^{d-1}}{(H-\sigma)} \int d\mathbf{v}^* \int d\mathbf{v}_1^* \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\sigma} |\mathbf{g}^* \cdot \hat{\sigma}| \Theta(\mathbf{g}^* \cdot \hat{\sigma}) f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \psi(\mathbf{v}^*),$$

$$2 = \frac{\sigma^{d-1}}{(H-\sigma)} \int d\mathbf{v}^* \int d\mathbf{v}_1^* \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\sigma} |\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}| \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}) f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \psi(\mathbf{v}^*), \quad (\text{B.1.2})$$

$$= \frac{\sigma^{d-1}}{(H-\sigma)} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\sigma} |\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}| \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}) f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \psi(\mathbf{v}^*),$$

notando que hemos usado la igualdad $\mathbf{g}^* \cdot \boldsymbol{\sigma} = -\mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\sigma}$. Por lo tanto podemos decir que se cumple:

$$\begin{aligned}
 \int d\mathbf{v} \psi(\mathbf{v}) \mathcal{J}^{(2)}[f|f] &= \frac{\sigma^{d-1}}{(H-\sigma)} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| [\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) b_\sigma - \\
 &\quad - \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})] f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \psi(\mathbf{v}), \\
 &= \frac{\sigma^{d-1}}{(H-\sigma)} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| \times \\
 &\quad \times \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) (b_\sigma - 1) \psi(\mathbf{v}).
 \end{aligned} \tag{B.1.3}$$

Es decir, el ritmo de variación del promedio de $\psi(\mathbf{v})$ es proporcional al número de colisiones del tipo $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightarrow (\mathbf{v}^*, \mathbf{v}_1^*)$ y al cambio $\psi(\mathbf{v}) \rightarrow \psi(\mathbf{v}^*)$ debido a las mismas.

A continuación, utilizaremos este último resultado (B.1.3) realizando un cambio de variable entre velocidades $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1$, esto se corresponde a un intercambio entre partícula blanco y proyectil. Cabe notar que al realizar el cambio de variable, el vector unitario $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ que une los centros de las partículas cambia de signo, ya que hemos “invertido” estas (ver figura B.1).

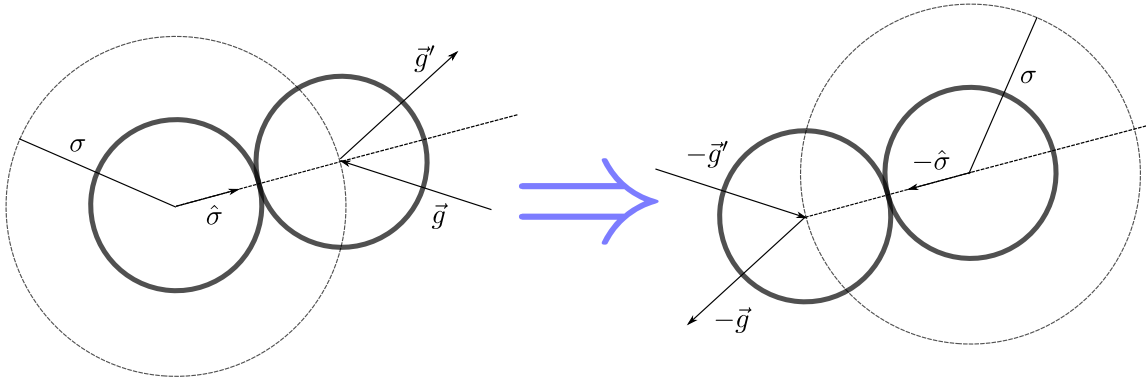


Figura B.1. Efecto del cambio de variable $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1$. Puede apreciarse la inversión del vector unitario $\boldsymbol{\sigma}$, al igual que la de los vectores \mathbf{g} y \mathbf{g}' .

Prosiguiendo, pasamos a determinar (B.1.3) bajo dicho cambio:

$$\begin{aligned}
 \int d\mathbf{v} \psi(\mathbf{v}) \mathcal{J}^{(2)}[f|f] &= \frac{\sigma^{d-1}}{2(H-\sigma)} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(H-z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| \times \\
 &\quad \times \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) (b_\sigma - 1) \psi(\mathbf{v}_1),
 \end{aligned} \tag{B.1.4}$$

donde tenemos que tener en cuenta que al invertir $\hat{\sigma}$, el dominio de integración asociado al ángulo sólido también cambia debido a su dependencia con la coordenada z . Este cambio en el recinto de integración se demuestra de forma genérica para una función arbitraria $g(\hat{\sigma})$:

$$\int_{\Omega(z)} d\hat{\sigma} g(\hat{\sigma}) = \int_{\Omega(H-z)} d\hat{\sigma} g(-\hat{\sigma}). \quad (\text{B.1.5})$$

Por otra parte, podemos apreciar que el dominio de integración de (B.1.4) no coincide a priori con el asociado al término de colisión inicial, no cumpliéndose por tanto:

$$\int d\mathbf{v} \psi(\mathbf{v}) \mathcal{J}_z^{(2)}[f|f] \neq \int d\mathbf{v} \psi(\mathbf{v}_1) \mathcal{J}_z^{(2)}[f|f], \quad (\text{B.1.6})$$

sin embargo, al realizar el promediado de posición en z , el término de colisiones pasa a ser independiente de dicha coordenada. Esto implica que al haber eliminado la dependencia $\mathcal{J}^{(2)}[f|f]$, el resultado de ambas expresiones debe ser el mismo, por lo que podemos afirmar que:

$$\int d\mathbf{v} \psi(\mathbf{v}) \mathcal{J}^{(2)}[f|f] = \int d\mathbf{v} \psi(\mathbf{v}_1) \mathcal{J}^{(2)}[f|f], \quad (\text{B.1.7})$$

y por tanto, llegamos a la igualdad (3.2.17), que es la que se quería demostrar.

B.2. Integrales para las ecuaciones de evolución de las temperaturas

En primer lugar, se parte de la propiedad (3.2.17). Concretando esta para dimensión $d = 2$, se tiene:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{v} \psi(\mathbf{v}) \mathcal{J}^{(2)}[f|f] &= \frac{\sigma}{2(H-\sigma)} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\sigma} |\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}| \\ &\quad \times \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}) (b_\sigma - 1) \{ \psi(\mathbf{v}) + \psi(\mathbf{v}_1) \}. \end{aligned} \quad (\text{B.2.1})$$

En nuestro caso buscamos el ritmo de variación de la temperatura en cada dirección del espacio, es decir, como cambian los valores medios de v_y^2 y v_z^2 . Por lo tanto $\psi(\mathbf{v}) = v_y^2, v_z^2$. Considerando en primer lugar $\psi(\mathbf{v}) = v_z^2$, explicitamos el término de la integral asociado a esta variable:

$$(b_\sigma - 1)(v_z^2 + v_{1z}^2) = (v_z^*)^2 + (v_{1z}^*)^2 - v_z^2 - v_{1z}^2 = 2(\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma})^2 \sigma_z^2 - 2(\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}) \sigma_z g_z, \quad (\text{B.2.2})$$

por lo que (B.2.1) quedará como:

$$\int d\mathbf{v} v_z^2 \mathcal{J}^{(2)}[f|f] = \frac{\sigma}{(H-\sigma)} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \times \{(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})^2 \sigma_z^2 - (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \sigma_z g_z\}, \quad (\text{B.2.3})$$

$$= \frac{\sigma}{(H-\sigma)} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \times \{(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})^2 \sigma_z^2 - (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \sigma_z g_z\}, \quad (\text{B.2.4})$$

donde hemos realizado el cambio de variable $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}_1$ en el último paso. De este modo, podemos eliminar la función de Heaviside $\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})$ e integrar en todo \mathbf{v}, \mathbf{v}_1 :

$$\frac{\sigma}{2(H-\sigma)} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| [\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) + \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})] \times \{(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})^2 \sigma_z^2 - (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \sigma_z g_z\}, \quad (\text{B.2.5})$$

$$= \frac{\sigma}{2(H-\sigma)} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| [\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) + 1 - \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})] \times \{(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})^2 \sigma_z^2 - (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \sigma_z g_z\}, \\ = \frac{\sigma}{2(H-\sigma)} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| \{(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})^2 \sigma_z^2 - (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \sigma_z g_z\}, \\ = \frac{\sigma}{2(H-\sigma)} \{I_1(t) - I_2(t)\} \quad (\text{B.2.6})$$

siendo:

$$\begin{cases} I_1(t) \equiv \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}|^3 \sigma_z^2, \\ I_2(t) \equiv \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \sigma_z g_z. \end{cases} \quad (\text{B.2.7})$$

Empezamos resolviendo $I_1(t)$. Para ello, teniendo en cuenta la forma de la función de distribución (3.2.14), realizamos el cambio de variable:

$$\begin{cases} \mathbf{C} = \frac{1}{2}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}), \\ \mathbf{c} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}, \end{cases} \quad (\text{B.2.8})$$

con $\mathbf{k} \equiv v_y/w_y \mathbf{e}_y + v_z/w_z \hat{\mathbf{u}}_z$ y $\mathbf{k}_1 \equiv v_{1y}/w_y \mathbf{e}_y + v_{1z}/w_z \hat{\mathbf{u}}_z$. Notar que el Jacobiano de la transformación será $|\mathcal{J}| = w_y w_z$. Atendiendo a (B.2.8), $f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t)$ se expresará como:

$$f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) = \left(\frac{n}{\pi w_y(t) w_z(t)} \right)^2 \exp(-2C^2) \exp\left(-\frac{1}{2}c^2\right). \quad (\text{B.2.9})$$

Por otra parte, el producto escalar $\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$ será:

$$\begin{aligned} \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} &= c_y w_y \sigma_y + c_z w_z \sigma_z = \frac{(w_y \sigma_y \hat{\mathbf{u}}_y + w_z \sigma_z \hat{\mathbf{u}}_z)}{\sqrt{(w_y \sigma_y)^2 + (w_z \sigma_z)^2}} \cdot (c_y \hat{\mathbf{u}}_y + c_z \hat{\mathbf{u}}_z) \sqrt{(w_y \sigma_y)^2 + (w_z \sigma_z)^2} \\ &= \mathbf{c} \cdot \hat{\mathbf{a}} \sqrt{(w_y \sigma_y)^2 + (w_z \sigma_z)^2}, \end{aligned} \quad (\text{B.2.10})$$

donde $\hat{\mathbf{a}}$ es un vector unitario por construcción. De este modo $I_1(t)$ pasara a expresarse como:

$$\begin{aligned} I_1(t) &= \left(\frac{n}{\pi}\right)^2 \int d\mathbf{C} \exp(-2C^2) \int d\mathbf{c} \exp\left(-\frac{1}{2}c^2\right) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{c} \cdot \hat{\mathbf{a}}|^3 \\ &\quad \times \left((w_y \sigma_y)^2 + (w_z \sigma_z)^2 \right)^{3/2} \sigma_z^2. \end{aligned} \quad (\text{B.2.11})$$

Por una parte, la integral en \mathbf{C} es inmediata:

$$\int d\mathbf{C} \exp(-2C^2) = \frac{\pi}{2}. \quad (\text{B.2.12})$$

Por otra parte, para resolver la integral en \mathbf{c} escribimos:

$$\int d\mathbf{c} \exp\left(-\frac{1}{2}c^2\right) |\mathbf{c} \cdot \hat{\mathbf{a}}| = \int d\mathbf{c} \exp\left(-\frac{1}{2}c^2\right) |c_a|^3, \quad (\text{B.2.13})$$

donde c_a es la componente paralela al vector unitario $\hat{\mathbf{a}}$. Debido a la isotropía del integrando, la integral es independiente de la dirección de $\hat{\mathbf{a}}$, por lo que tomamos $\hat{\mathbf{a}} = \hat{\mathbf{u}}_y$ sin pérdida de generalidad. Tendremos que (B.2.13) se escribirá como:

$$\int d\mathbf{c} \exp\left(-\frac{1}{2}c^2\right) |c_y|^3, \quad (\text{B.2.14})$$

que resolviendo esta integral, obtenemos:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{c} \exp\left(-\frac{1}{2}c^2\right) |c_y|^3 &= 2 \int dc_z \exp\left(-\frac{1}{2}c_z^2\right) \int_0^\infty dc_y c_y^3 \exp\left(-\frac{1}{2}c_y^2\right) \\ &= 4\sqrt{2\pi}. \end{aligned} \quad (\text{B.2.15})$$

De este modo (B.2.11) pasará a ser:

$$I_1(t) = \frac{2\sqrt{2}n^2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} \left((w_y \sigma_y)^2 + (w_z \sigma_z)^2 \right)^{3/2} \sigma_z^2, \quad (\text{B.2.16})$$

que explicitando las coordenadas angulares queda como:

$$I_1(t) = \frac{4\sqrt{2}n^2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\pi/2-b_2(z)}^{\pi/2+b_1(z)} d\theta \left(w_y^2 \sin^2 \theta + w_z^2 \cos^2 \theta \right)^{3/2} \cos^2 \theta, \quad (\text{B.2.17})$$

donde $b_1(z)$ y $b_2(z)$ vienen dados en (3.1.6) y se ha tenido en cuenta la paridad del integrando. También podemos realizar la integral, según el cambio de coordenadas en z_1 :

$$I_1(t) = \frac{4\sqrt{2}n^2}{\sigma\sqrt{\pi}} \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz_1 \frac{w_y^3}{\sqrt{1 - \left(\frac{z_1-z}{\sigma}\right)^2}} \left(1 + \alpha \left(\frac{z_1-z}{\sigma}\right)^2\right)^{3/2} \left(\frac{z_1-z}{\sigma}\right)^2, \quad (\text{B.2.18})$$

siendo $\alpha \equiv (w_z^2 - w_y^2)/w_y^2$. Por mayor simplicidad, resolveremos esta integral según la expresión (B.2.18). Para ello en primer lugar realizamos un cambio a variables adimensionales, esto es:

$$\begin{cases} \tilde{z}_1 = \frac{z_1 - \sigma/2}{\sigma}, \\ \tilde{z}_2 = \frac{z - \sigma/2}{\sigma}. \end{cases} \quad (\text{B.2.19})$$

De este modo, la integral pasa a ser:

$$\begin{aligned} I_1(t) &= \frac{4\sqrt{2}n^2\sigma w_y^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon d\tilde{z}_1 \int_0^\varepsilon d\tilde{z}_2 \frac{1}{\sqrt{1 - \tilde{z}_{12}^2}} \left(1 + \alpha\tilde{z}_{12}^2\right)^{3/2} \tilde{z}_{12}^2, \\ &= \frac{8\sqrt{2}n^2\sigma w_y^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon d\tilde{z}_1 \int_0^{\tilde{z}_1} d\tilde{z}_2 \frac{1}{\sqrt{1 - \tilde{z}_{12}^2}} \left(1 + \alpha\tilde{z}_{12}^2\right)^{3/2} \tilde{z}_{12}^2, \end{aligned} \quad (\text{B.2.20})$$

donde hemos definido $\varepsilon \equiv (H - \sigma)/\sigma$ y $\tilde{z}_{12} \equiv \tilde{z}_1 - \tilde{z}_2$. La segunda igualdad se ha obtenido haciendo uso de la simetría del integrando con respecto al intercambio $\tilde{z}_1 \leftrightarrow \tilde{z}_2$, de tal modo que podemos calcular la integral anterior restringiendo \tilde{z}_1 a la región acotada por la recta $\tilde{z}_2 = \tilde{z}_1$ y multiplicando el resultado por dos.

Para finalizar con el propósito de obtener una expresión de la integral que nos permita divisar la posibilidad de resolución analítica, realizamos el cambio de variable:

$$\begin{cases} Y = \frac{1}{2}(\tilde{z}_1 + \tilde{z}_2), \\ y = (\tilde{z}_1 - \tilde{z}_2). \end{cases} \quad (\text{B.2.21})$$

Con motivo de obtener los límites de integración en este caso, transformamos los puntos que limitan el recinto de integración en las variables $(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2)$ a las nuevas, es decir, a (y, Y) . De este modo, tendremos que el dominio Γ se corresponde con (véase B.2):

$$\Gamma = \{y, Y \in \mathbb{R} | y \in [0, \varepsilon); Y \in [y/2, \varepsilon - y/2)\}. \quad (\text{B.2.22})$$

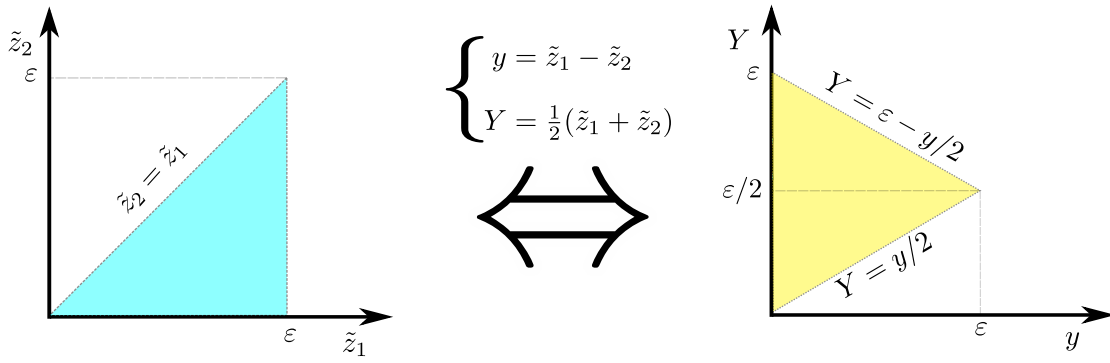


Figura B.2. Transformación del recinto de integración frente al cambio de variables $(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2) \leftrightarrow (y, Y)$. Atendiendo al cambio de rectas que limitan el recinto en las variables iniciales, se puede ver que $Y \in [y/2, \varepsilon - y/2)$.

Por lo que finalmente obtenemos que $I_1(t)$ podrá expresarse como:

$$\begin{aligned} I_1(t) &= \frac{8\sqrt{2}n^2\sigma w_y^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon dy \int_{y/2}^{\varepsilon-y/2} dY \frac{1}{\sqrt{1-y^2}} (1 + \alpha y^2)^{3/2} y^2, \\ &= \frac{8\sqrt{2}n^2\sigma w_y^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon dy \frac{(\varepsilon - y)}{\sqrt{1-y^2}} (1 + \alpha y^2)^{3/2} y^2. \end{aligned} \quad (\text{B.2.23})$$

Cabe notar que el Jacobiano de la transformación (B.2.21) es la unidad.

Prosiguiendo con nuestro objetivo principal de resolver (B.2.1), pasamos a obtener una expresión que nos permita obtener un resultado analítico de $I_2(t)$. Para ello, realizaremos inicialmente el cambio de variables determinado en (B.2.8). De este modo, obtenemos:

$$\begin{aligned} I_2(t) &= \left(\frac{n}{\pi}\right)^2 \int d\mathbf{C} \exp(-2C^2) \int d\mathbf{c} \exp\left(-\frac{1}{2}c^2\right) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\sigma} |\mathbf{c} \cdot \hat{\mathbf{a}}| (\mathbf{c} \cdot \hat{\mathbf{a}}) \\ &\quad \times \left((w_y \sigma_y)^2 + (w_z \sigma_z)^2 \right) c_z w_z \sigma_z. \end{aligned} \quad (\text{B.2.24})$$

Para calcular la integral en la variable \mathbf{c} , en primer lugar expresaremos dichos vectores en la base de vectores ortonormales:

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{a}} \equiv a_y \hat{\mathbf{u}}_y + a_z \hat{\mathbf{u}}_z, \\ \hat{\mathbf{b}} \equiv a_z \hat{\mathbf{u}}_y - a_y \hat{\mathbf{u}}_z, \end{cases} \quad (\text{B.2.25})$$

siendo $a_y \equiv \sigma_y w_y / \|\hat{\mathbf{a}}\|$ y $a_z \equiv \sigma_z w_z / \|\hat{\mathbf{a}}\|$. De esta forma, realizaremos una transformación del sistema de coordenadas $\{\hat{\mathbf{u}}_y, \hat{\mathbf{u}}_z\} \rightarrow \{\hat{\mathbf{a}}, \hat{\mathbf{b}}\}$. En este sistema de referencia, tendremos que $\mathbf{c} = c_a \hat{\mathbf{a}} + c_b \hat{\mathbf{b}}$, obteniéndose la relación entre las componentes en ambas bases a través

de la matriz de transformación M que rota el sistema de referencia:

$$\begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_y & a_z \\ a_z & -a_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_y \\ c_z \end{pmatrix}. \quad (\text{B.2.26})$$

Por lo tanto, c_z se expresa en función de c_a, c_b como:

$$\begin{cases} c_a = a_y c_y + a_z c_z, \\ c_b = a_z c_y - a_y c_z, \end{cases} \Rightarrow c_z = a_z c_a - a_y c_b, \quad (\text{B.2.27})$$

viendo que la transformación es lineal y se cumple que $\det(M) = 1$, el Jacobiano de la transformación será la unidad. Por otra parte, puesto que el exponente del término exponencial es un escalar, por lo que es invariante frente a rotaciones. Tendremos por lo tanto que la integral se reexpresará como:

$$\begin{aligned} \left(\frac{n}{\pi}\right)^2 \int d\mathbf{C} \exp(-2C^2) \int d\mathbf{c} \exp\left(-\frac{1}{2}c^2\right) \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |c_a| c_a \\ \times \left((w_y \sigma_y)^2 + (w_z \sigma_z)^2 \right) (a_z c_a - a_y c_b) w_z \sigma_z. \end{aligned} \quad (\text{B.2.28})$$

Puesto que el producto $\exp(-c^2/2)c_a|c_a|c_b$ es impar, este término tendrá contribución nula al integrar $\forall \mathbf{c} \in \mathbb{R}^2$. Por lo que solo tenemos que resolver:

$$\int d\mathbf{c} \exp\left(-\frac{1}{2}c^2\right) |c_a| c_a^2 = 2 \int_0^\infty d\mathbf{c} \exp\left(-\frac{1}{2}c^2\right) c_a^3 = 4\sqrt{2\pi}, \quad (\text{B.2.29})$$

siendo el valor de la integral en \mathbf{C} el ya determinado en (B.2.12). Por lo que finalmente tendremos:

$$I_2(t) = \frac{2\sqrt{2}n^2w_z^2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} \left((w_y \sigma_y)^2 + (w_z \sigma_z)^2 \right)^{1/2} \sigma_z^2, \quad (\text{B.2.30})$$

que explicitando la integral en función de z_1 :

$$I_2(t) = \frac{4\sqrt{2}n^2w_z^2}{\sigma\sqrt{\pi}} \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz \int_{\sigma/2}^{H-\sigma/2} dz_1 \frac{w_y}{\sqrt{1 - \left(\frac{z_1 - z}{\sigma}\right)^2}} \left(1 + \alpha \left(\frac{z_1 - z}{\sigma}\right)^2\right)^{1/2} \left(\frac{z_1 - z}{\sigma}\right)^2. \quad (\text{B.2.31})$$

Finalmente, realizando los mismos cambios de variable que para $I_1(t)$, obtenemos:

$$I_2(t) = \frac{8\sqrt{2}n^2\sigma w_z^2 w_y}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon dy \frac{(\varepsilon - y)}{\sqrt{1 - y^2}} (1 + \alpha y^2)^{1/2} y^2. \quad (\text{B.2.32})$$

Tras obtener las expresiones de $I_1(t)$ e $I_2(t)$, sustituimos estas en (B.2.5) para determinar finalmente la integral asociada a la ecuación de evolución de las temperaturas:

$$\int d\mathbf{v} v_y^2 \mathcal{J}^{(2)}[f|f] = \frac{8\sqrt{2}n^2\sigma w_y^3}{\sqrt{\pi}\varepsilon} \int_0^\varepsilon dy \frac{(\varepsilon - y)}{\sqrt{1 - y^2}} y^2 \left\{ (1 + \alpha y^2)^{3/2} - \sqrt{1 + \alpha y^2} \right\}. \quad (\text{B.2.33})$$

Por otro lado, para obtener la expresión de la integral asociada a la ecuación de evolución de w_y^2 , se utiliza de nuevo la propiedad (3.2.17). Esta vez, particularizando $\psi(\mathbf{v}) = v_y^2$, se tiene que:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{v} v_y^2 \mathcal{J}^{(2)}[f|f] &= \frac{\sigma}{2(H - \sigma)} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \int_{\sigma/2}^{H - \sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| \\ &\quad \times \{ \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \}^2 \sigma_y^2 - (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \sigma_y g_y \}, \\ &= \frac{\sigma}{2(H - \sigma)} (I'_1(t) - I'_2(t)), \end{aligned} \quad (\text{B.2.34})$$

donde se han definido las integrales $I'_1(t)$ e $I'_2(t)$ como:

$$\begin{cases} I'_1(t) \equiv \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \int_{\sigma/2}^{H - \sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}|^3 \sigma_y^2, \\ I'_2(t) \equiv \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}, t) \int_{\sigma/2}^{H - \sigma/2} dz \int_{\Omega(z)} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \sigma_y g_y. \end{cases} \quad (\text{B.2.35})$$

Podemos apreciar que las integrales son similares en forma a las definidas en (B.2.7). De hecho, el procedimiento para obtener una expresión explícita de las mismas es análogo. Tras realizar las mismas manipulaciones y cambios de variables que en las integrales $I_1(t)$ e $I_2(t)$, obtenemos finalmente:

$$I'_1(t) = \frac{8\sqrt{2}n^2\sigma w_y^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon dy (\varepsilon - y) \sqrt{1 - y^2} (1 + \alpha y^2)^{3/2}, \quad (\text{B.2.36})$$

$$I'_2(t) = \frac{8\sqrt{2}n^2\sigma w_y^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon dy (\varepsilon - y) \sqrt{1 - y^2} (1 + \alpha y^2)^{1/2}. \quad (\text{B.2.37})$$

Lo que, sustituyendo en (B.2.35), nos lleva a:

$$\int d\mathbf{v} v_z^2 \mathcal{J}^{(2)}[f|f] = \frac{4\sqrt{2}n^2\sigma w_y^3}{\sqrt{\pi}\varepsilon} \int_0^\varepsilon dy (\varepsilon - y) \sqrt{1 - y^2} \left\{ (1 + \alpha y^2)^{3/2} - \sqrt{1 + \alpha y^2} \right\}. \quad (\text{B.2.38})$$

Bibliografía

- [1] J.R . Dorfman and H. van Beijeren, , *The kinetic theory of gases, in: Modern Theoretical Chemistry*. Statistical Mechanics B, B.J. Berne ed., Plenum, New York (1977).
- [2] C. Cercignani, R. Illner, and M. Pulvirenti, *The mathematical theory of dilute gases* . Springer Science & Business Media (2013).
- [3] S. Brush, *Kinetic Theory of Gases: An Anthology of Classic Papers*. New York: Pergamon Press (1966).
- [4] D. Hilbert, “Begründung der kinetischen gastheorie”, *Mathematische Annalen* **72**, 4 (1912).
- [5] S. Chapman, “The kinetic theory of simple and composite monatomic gases: viscosity, thermal conduction, and diffusion”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **93**, 646 (1916).
- [6] D. Enskog, “Kinetische theorie der vorgänge in mässig verdünnten gasen. i. allgemeiner teil”, *Uppsala: Almqvist & Wiksells Boktryckeri* (1917).
- [7] J. J. Brey, P. Maynar, and M. I. García de Soria, “Kinetic equation and nonequilibrium entropy for a quasi-two-dimensional gas”, *Phys. Rev. E* **94**, 040103 (2016).
- [8] J. J. Brey, M. I. García de Soria, and P. Maynar, “Boltzmann kinetic equation for a strongly confined gas of hard spheres”, *Phys. Rev. E* **96**, 042117 (2017).
- [9] J. J. Brey Abalo, J. De La Rubia Pacheco, and J. De La Rubia Sánchez, *Mecánica estadística*. UNED (2001).
- [10] L. Boltzmann, “Weirere studien uber das warmegleich-gewich unter gasmolekulen”, *K. Acad. Wiss.(Wein) Sitzb. II Abt* **66** (1872).

- [11] C. Cercignani, R. Illner, and M. Pulvirenti, “Applied mathematical sciences”, in *The Boltzmann Equation and its Applications*, Springer-Verlag New York (1988).
- [12] M. Schmidt and H. Löwen, “Phase diagram of hard spheres confined between two parallel plates”, *Phys.Rev. E* **55** , 7228 (1997).
- [13] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*. Elsevier (1990).
- [14] T. L. Hill, *Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications*. Dover Publications (1987).
- [15] P. Resibois and M. De Leener, *Classical kinetic theory of fluids*. Wiley (1977).
- [16] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Oxford university press (2012).