



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"TEOREMA H CLASICO Y CUANTICO PARA  
SISTEMAS ESPACIALMENTE INHOMOGENEOS  
Y PROCESOS DE RELAJACION"**

## **TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS  
(FÍSICA)**

PRESENTA

**CARLOS MEDEL PORTUGAL**

DIRECTORES DE TESIS

**DR. JOSE LUIS CARRILLO ESTRADA  
DR. JUAN MANUEL SOLANO ALTAMIRANO**

No. de CVU: 710439

**JUNIO DE 2022**

---

## Agradecimientos

A mi familia, en especial a mis padres, que siempre me han apoyado, brindándome palabras de aliento, regañándome cuando fue necesario.

A todos los profesores que tuvieron que ver en mi formación de doctorado, durante estos 4 años, compartiendo no solo conocimientos, sino experiencias de vida, pero principalmente al Dr. José Luis Carrillo Estrada y al Dr. Juan Manuel Solano Altamirano, por compartir conmigo su tiempo, su entusiasmo y las ideas que me permitieron acercarme al área de Física estadística.

A los miembros del jurado, por todas sus preguntas, comentarios y observaciones hechas a lo largo del desarrollo de esta tesis.

Al CONACYT, por su apoyo económico durante todo el doctorado.

---

## Resumen

Proponemos un esquema novedoso para describir la evolución temporal hacia el equilibrio de gases diluidos clásicos y cuánticos considerando explícitamente inhomogeneidades espaciales. Dicho de manera breve, dividimos el sistema en pequeñas celdas y consideramos que se cumple la hipótesis de equilibrio local en cada una de ellas. Subsecuentemente, definimos una funcional global que es la suma de funcionales  $H$  de las celdas (análogas a la funcional  $H(t)$  de Boltzmann). Cada funcional de las celdas recobra en el equilibrio las funciones de distribución de Maxwell-Boltzmann, Fermi-Dirac o Bose-Einstein, dependiendo de la naturaleza clásica o cuántica del gas. Mostramos que la evolución temporal del sistema se determina por la relación  $dH/dt \leq 0$ , y la igualdad se cumple cuando el sistema alcanza el estado de equilibrio. Por medio del método variacional, probamos esta relación para gases clásicos y cuánticos, la cual representa una extensión del teorema  $H$  para sistemas inhomogéneos. Además, las funcionales  $H$  que proponemos son consistentes con el principio de correspondencia. Discutimos cómo en diferentes condiciones las funcionales  $H$  se pueden identificar con la entropía del sistema. También proponemos un esquema que permite describir los procesos de relajación en sistemas con espectro discreto fuera de equilibrio. Finalmente, determinamos una posible forma para la función de distribución durante el proceso de relajación, y numéricamente analizamos la relajación de un gas de bosones usando esta forma de la función de distribución para comprobar su consistencia física.

---

## Abstract

We propose a novel scheme to describe the temporal evolution towards equilibrium of classical and quantum diluted gases considering spatially non homogeneous. Briefly described, we divide the system into small cells and consider that the local equilibrium hypothesis is fulfilled in each of the cells. Subsequently, we define a global functional that is the sum of the  $H$  functionals of the cells (analogous to Boltzmann's  $H(t)$  functional). Each cell functional recovers in equilibrium the Maxwell-Boltzmann, Fermi-Dirac or Bose-Einstein distribution functions, depending on the classical or quantum nature of the gas. We show that the temporal evolution of the system is determined by the relation  $dH/dt \leq 0$ , and the equality is fulfilled when the system reaches the equilibrium state. By means of the variational method, we prove the previous relation for classical and quantum gases, which is an extension of the theorem  $H$  for inhomogeneous systems. Furthermore, the  $H$  functionals are consistent with the correspondence principle. We discuss how in different conditions the functional  $H$  can be identified with the entropy of the system. We also propose a scheme that allows us to describe relaxation processes in systems with a discrete spectrum out of equilibrium. Finally, we determine a possible shape for the distribution function during the relaxation process, and numerically analyze the relaxation of a bosons gas using this shape of the distribution function to check its physical consistency.

# Contenido

<b>1. Gases clásicos</b>	<b>5</b>
1.1. Fundamentos de la teoría cinética de gases	5
1.2. El teorema $H$ de Boltzmann	8
1.3. La distribución de Maxwell-Boltzmann	11
1.4. Consecuencias del teorema $H$	17
<b>2. Gases cuánticos</b>	<b>23</b>
2.1. Teoría de perturbaciones dependientes del tiempo	23
2.2. La formulación de Tolman para el teorema $H$	36
<b>3. Resultados: Sistemas espacialmente inhomogéneos</b>	<b>39</b>
3.1. Sistemas clásicos	40
3.1.1. Forma de la funcional $H$ para sistemas en equilibrio	40
3.1.2. Prueba del teorema $H$	42
3.1.3. La ecuación de razón de cambio de Boltzmann y la funcional $H$	46
3.2. Sistemas cuánticos	48
3.2.1. Forma de la funcional $H$ para sistemas en equilibrio	48
3.2.2. Prueba del teorema $H$	51
<b>4. Resultados: Consistencia y consecuencias del método variacional</b>	<b>55</b>
4.1. Correspondencia clásico-cuántico	55
4.2. Procesos de relajación en gases cuánticos degenerados	56
4.3. Forma funcional de la desviación del equilibrio	58
4.4. Verificación de la forma funcional de $g(t)$	60
4.5. Análisis de resultados	64
<b>5. Comentarios y conclusiones</b>	<b>65</b>
<b>Bibliografía.</b>	<b>68</b>

---

A. Cálculo de la entropía variacional para energías discretas. 72

B. Demostración del teorema  $H$  clásico con dependencia continua en  
la posición 74

# Índice de figuras

1.1. Imagen para el cálculo de la presión. Esta imagen fue extraída de [1].	13
1.2. $H$ está en un pico local cuando el gas está en el estado de “caos molecular.” Esta imagen fue extraída de [1]. . . . .	18
1.3. $H$ como función del tiempo. El rango de valores de $H$ está entre las dos líneas horizontales. Esta zona es llamada “rango de ruido.” Esta imagen fue extraída de [1]. . . . .	20
1.4. La curva sólida es $H$ como función del tiempo para un gas inicialmente en un estado improbable. Los puntos negros son puntos en los cuales el sistema está en el estado de “caos molecular.” La curva punteada es la curva que predice la ecuación de transporte de Boltzmann. Esta figura fue extraída de [1]. . . . .	21
4.1. Tabla de las condiciones iniciales de las celdas. . . . .	62
4.2. (a) Desviación del número de partículas, $\Delta_M(t)$ , como función del tiempo para todas las celdas en el sistema. Cada curva representa cómo cambia la desviación del equilibrio del número de partículas de una celda con respecto al tiempo. (b) Desviación de la energía, $\delta_M(t)$ , como función del tiempo para todas las celdas en el sistema. Cada curva representa cómo cambia la desviación del equilibrio de la energía de una celda con respecto al tiempo. . . . .	62
4.3. Restricciones de (a) la conservación del número de partículas, $\sum \Delta_M$ , y (b) de la energía, $\sum \delta_M$ , como funciones del tiempo. . . . .	63

# Introducción

La Termodinámica Clásica y la Mecánica Estadística constituyen una base sólida mediante la cual es posible describir e investigar las propiedades físicas de sistemas en equilibrio desde el punto de vista fenomenológico y desde el punto de vista teórico. Esto es un hecho comúnmente aceptado en la comunidad de la Física. En contraste, para sistemas fuera de equilibrio no existe un esquema fenomenológico y tampoco una teoría que permita describir con generalidad en situaciones fuera de equilibrio arbitrarias las propiedades físicas de dichos sistemas. Por supuesto existen formulaciones y esquemas de trabajo perfectamente establecidas para, bajo ciertas restricciones, describir sistemas fuera de equilibrio. Un ejemplo de estos esquemas de trabajo es la Termodinámica Lineal, cuya descripción se basa en la validez tanto de la hipótesis de equilibrio local como de la ecuación de Gibbs cuando el sistema se encuentra cerca del equilibrio. Esto permite describir el incremento de la entropía de sistemas cerrados por medio de flujos termodinámicos y las fuerzas generalizadas que los provocan. Bajo este esquema, se pueden obtener las relaciones de reciprocidad de Onsager, que desde un punto de vista físico, engloba la conservación de la energía que rige el comportamiento de los flujos presentes en el sistema.

Por otro lado, la Termodinámica extendida se basa en usar los flujos presentes en el sistema como variables termodinámicas y, construyendo una ecuación de estado a la que se le conoce como “ecuación de estado del no equilibrio”, se obtiene la ecuación de balance para la entropía, dando la posibilidad de describir la evolución al equilibrio de sistemas que se encuentran lejos del equilibrio sin recurrir a la validez de la hipótesis de equilibrio local. Sin embargo, el grado de aplicabilidad para ambas teorías es relativamente restringido. Los sistemas que tienen un tiempo de relajación extremadamente grande son un ejemplo de ello, tales como los vidrios.

En los fundamentos de la Física Estadística de sistemas fuera de equilibrio existen algunas dificultades e inconsistencias más puntuales y concretas, por ejemplo, en la famosa teoría cinética de gases, creada por Boltzmann, el comportamiento de un gas diluido se describe por medio de la ecuación de transporte de [1] y partiendo



---

de una condición fuera de equilibrio, su evolución temporal hacia el equilibrio está asegurada por el teorema  $H$  de Boltzmann.

Sin embargo, para sistemas cuánticos fuera de equilibrio, la construcción de un esquema cinético con el mismo nivel de validez y universalidad que la versión clásica, todavía presenta retos fundamentales. Por ejemplo, una tarea interesante en este contexto es demostrar que satisface el principio de correspondencia entre la mecánica clásica y la mecánica cuántica, esto requiere establecer de manera precisa la forma de los análogos cuánticos de la funcional  $H$  y de la ecuación de transporte de Boltzmann. Respecto a este punto, Tolman fue uno de los pioneros en tratar de establecer un análogo cuántico del teorema  $H$  [2]. Su enfoque consiste en usar la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo de la Mecánica Cuántica, para describir la evolución temporal del sistema y mediante la introducción de la hipótesis de fases aleatorias introduce estocasticidad en el sistema. La función  $H$  es definida en este caso en términos de una función de distribución espacialmente homogénea. Además, también propuso el análogo a la ecuación de transporte en términos del número de ocupación. Se han hecho intentos de describir los fenómenos de transporte cuántico bajo el formalismo de operadores por medio del hamiltoniano del sistema y la ecuación maestra (que en este contexto, representa el análogo a la ecuación de transporte de Boltzmann) [3-7]. Sin embargo, estas aproximaciones no son consistentes con el principio de correspondencia clásico-cuántico.

De manera similar, algunos autores, con el propósito de obtener el análogo cuántico del teorema  $H$ , han propuesto diversas formas para las funcionales  $H$ . [8-16]. Algunos de estos autores toman como punto de partida una función de distribución que describe un sistema espacialmente homogéneo. Otros autores no lo hacen así de manera explícita y en algunos casos, esto conduce a ambigüedades. Tampoco se analiza en estas propuestas si estos esquemas son consistentes con el principio de correspondencia. A partir del trabajo de Tolman, han surgido discusiones sobre la validez general del teorema  $H$  cuántico, algunas violaciones a la segunda ley de la termodinámica y discusiones sobre la interpretación de la entropía cuántica [10, 12-14, 16-21].

Existen esquemas de trabajo y teorías aplicables bajo ciertas restricciones, pero perfectamente bien establecidos en el caso clásico para describir la evolución temporal de sistemas fuera de equilibrio, tal como la formulación de Onsager (Termodinámica lineal) [22, 23], que ha podido describir de manera exitosa los fenómenos físicos y químicos irreversibles. En el contexto de la teoría cinética, el teorema  $H$  ciertamente representa un punto de partida para describir los procesos de relajación de sistemas fuera de equilibrio, pero todavía requiere de aclarar algunos puntos finos.

---

Por otro lado, algunos fenómenos concretos como la lenta evolución al equilibrio de los vidrios [24] y la determinación de la “entropía” fuera de equilibrio [25, 26] aun presentan retos dentro del contexto de la Termodinámica lineal.

El propio teorema  $H$  clásico y la funcional  $H$  de Boltzmann requieren ser revisados en detalle para su mutua consistencia en situaciones físicas arbitrarias. Un ejemplo es la modificación del teorema  $H$  para incluir a los sistemas espacialmente inhomogéneos [27], los fenómenos de frenado que provienen de las trayectorias estocásticas, las violaciones a la segunda ley de la termodinámica, la relación entre la medida de información de Shannon y la entropía de Boltzmann, el cálculo de cantidades termodinámicas y la termalización de sistemas específicos [8, 26, 28–30].

Es en este contexto que se encuentra la contribución fundamental de esta tesis, pretendemos contribuir a una formulación más consistente del teorema  $H$  clásico y cuántico que tome en cuenta de manera explícita inhomogeneidades espaciales en los sistemas, y que permita apreciar de manera clara la validez del principio de correspondencia cuántico-clásica [31]. Mostraremos que esta formulación permitirá considerar funciones de distribución de sistemas espacialmente inhomogéneos en las funcionales  $H$  y, por supuesto, incluir explícitamente la suposición de sistemas espacialemnte inhomogéneos en la prueba de los teoremas  $H$ . Además, mostraremos que nuestras funcionales  $H$  satisfacen el principio de correspondencia, pero más importante aún, estas funcionales describen la evolución temporal de sistemas espacialmente inhomogéneos hacia el equilibrio. También numéricamente corroboramos que nuestro esquema teórico es físicamente consistente.

Cabe mencionar que el objetivo de desarrollar este esquema, en el caso clásico, no pretende repetir la formulación del teorema  $H$  clásico que de alguna manera ya ha sido propuesto [27] (este tratamiento se puede encontrar de manera resumida en el apéndice B). El objetivo de nuestro esquema es el hacer más consistente con el principio de correspondencia la formulación del teorema  $H$ .

Esta tesis está organizada de la siguiente forma:

En el capítulo 1 presentamos una de las versiones más convencionales de la teoría cinética de gases, la desarrollada por Boltzmann [1]. En el capítulo 2 presentamos de manera más detallada la propuesta de Tolman para el teorema  $H$  cuántico [2]. En el capítulo 3 desarrollamos nuestro esquema para describir los sistemas clásicos y cuánticos espacialmente inhomogéneos respectivamente. Específicamente, proponemos un método alternativo para obtener las distribuciones de Maxwell-Boltzmann para el caso clásico y las de Bose-Einstein y Fermi-Dirac para el caso cuántico, usando el método variacional. También proponemos nuestras funcionales  $H$  (clásica y

---

cuántica) y, tomando éstas como base, la demostración de los respectivos teoremas  $H$ . En el capítulo 4 analizamos el principio de correspondencia entre las funcionales  $H$  clásica y cuántica, exploramos cómo los procesos de relajación ocurren en un gas ideal cuántico, y basados en lo que llamamos entropía variacional, proponemos una ecuación de evolución temporal para la funcional  $H$  en términos de la derivada temporal de la función de distribución. En ese mismo capítulo proponemos una forma funcional para la función de distribución que sea consistente con las restricciones de un sistema aislado que se relaja al equilibrio partiendo de una condición inicial espacialmente inhomogénea. También explicamos, de manera breve, el procedimiento numérico para describir la evolución temporal de un gas de bosones espacialmente inhomogéneo al equilibrio utilizando la forma funcional para la función de distribución, establecida en este mismo capítulo, y finalmente mostramos algunos resultados numéricos que ilustran los procesos de relajación que nuestro esquema predice. En el capítulo 5 discutimos la consistencia de nuestro esquema y comentamos sobre posibles fenómenos susceptibles de investigarse mediante este esquema de trabajo.

# Capítulo 1

## Gases clásicos

En esta sección, tomando como base el tratamiento de Huang [1], haremos un resumen sobre la obtención de la ecuación de transporte de Boltzmann, y remarcamos la relevancia que tiene en este contexto la bien conocida hipótesis de caos molecular, que es la manera en que Boltzmann introduce la estocasticidad en el sistema. También veremos de manera resumida la demostración del teorema  $H$  de Boltzmann, la obtención de la función de distribución de Maxwell-Boltzmann haciendo uso de la ecuación de transporte de Boltzmann, y el análisis del significado e importancia física del teorema  $H$ .

### 1.1. Fundamentos de la teoría cinética de gases

Consideremos un sistema conformado por un gas clásico formado de  $N$  partículas, tal que  $N$  es un número muy grande ( $N \approx 10^{23}$ ), encerrado en un volumen  $V$ , a una temperatura  $T$ . Recordemos que para que tengamos un gas clásico, la longitud de onda de Broglie de una molécula debe ser más pequeña que la separación promedio entre partículas, esto es

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2mkT}} \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \ll 1, \quad (1.1.0.1)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $m$  la masa,  $V$  el volumen y  $N$  el número de partículas.

Al tratarse de un gas clásico, debemos considerar que las partículas que conforman al gas serán distinguibles una de la otra. También debemos agregar que, tal como el análisis que hacen en [1], solo se considerará que el gas está compuesto de un solo tipo de partículas.

Podemos pensar que a partir de las ecuaciones de movimiento de cada partícula

---

podemos predecir el comportamiento del sistema. Sin embargo, al tener un número muy grande de partículas, digamos  $N \approx 10^{23}$ , tendríamos que resolver en el caso del formalismo lagrangiano  $10^{23}$  ecuaciones de movimiento y en el caso hamiltoniano  $2 \times 10^{23}$  ecuaciones, lo que es imposible. Por esta razón, el sistema no se estudiará mediante sus componentes (las partículas) sino como un todo, es decir, nos interesaremos por la función de distribución del sistema  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  definida como

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v. \quad (1.1.0.2)$$

La función de distribución se define como el número de partículas que están en un elemento de volumen  $d^3r d^3v$  al tiempo  $t$ , donde  $r$  es la posición y  $v$  la velocidad. El espacio conformado por  $d^3r d^3v$  es conocido como espacio  $\mu$ .<sup>1</sup> También el elemento de volumen será considerado como un volumen finito tal que las partículas dentro del elemento de volumen son prácticamente puntos. Bajo estos criterios, la función de distribución se puede interpretar como una densidad de partículas en el espacio  $\mu$  al tiempo  $t$ .

Si consideramos que esta densidad de puntos no varía rápidamente en la vecindad de cada elemento y, además, el tamaño de cada elemento es tal que cada uno de ellos contienen un número muy grande de partículas, entonces  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  puede ser tratada como una función continua en sus argumentos. Si cubrimos el espacio  $\mu$  con todos estos elementos, podemos hacer la siguiente aproximación

$$\sum f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v \approx \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v, \quad (1.1.0.3)$$

donde la suma del lado izquierdo se extiende sobre todo los centros de los elementos de volumen. Si sumamos todos los elementos de volumen, obtenemos el número total de partículas

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v = N. \quad (1.1.0.4)$$

Si además, las moléculas están uniformemente distribuidas en el espacio tal que  $f$  es independiente de  $\mathbf{r}$ , entonces

$$\int f(\mathbf{v}, t) d^3v = \frac{N}{V}. \quad (1.1.0.5)$$

Debemos considerar también que la función de distribución  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  cuando  $t \rightarrow \infty$ , contendrá todas las propiedades de equilibrio del sistema. Con estas consideraciones,

---

<sup>1</sup>No confundir con el espacio de configuración del formalismo lagrangiano.

estamos interesados en encontrar una expresión para la función de distribución del sistema. Con este objetivo en mente, es necesario encontrar una ecuación de movimiento para la función de distribución.

En un gas diluido podemos despreocupar las interacciones entre las partículas, entonces una molécula con las coordenadas  $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  en el instante  $t$  tendrá las coordenadas  $(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + (\mathbf{F}/m)\delta t)$  en el instante  $t + \delta t$ . Por tanto, en ausencia de colisiones, tenemos la siguiente igualdad

$$f\left(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}\delta t, t + \delta t\right) d^3r d^3v = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r' d^3v', \quad (1.1.0.6)$$

que se reduce a la siguiente igualdad

$$f\left(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}\delta t, t + \delta t\right) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (1.1.0.7)$$

debido a que  $d^3r d^3v = d^3r' d^3v'$ . Esto se puede ver como una consecuencia del teorema de Liouville. También suponemos que la fuerza externa  $\mathbf{F}$  depende solo de la posición. Además, cuando hay colisiones, la sección diferencial de dispersión  $\sigma \neq 0$ , la igualdad (1.1.0.7) se debe modificar.

Para hacer esta modificación, agregamos un término a la ecuación (1.1.0.7) tal como aparece a continuación

$$f\left(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}\delta t, t + \delta t\right) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t}\right)_{coll} \delta t, \quad (1.1.0.8)$$

donde  $(\partial f/\partial t)_{coll}$  describe el flujo de partículas hacia dentro de y hacia afuera del elemento de volumen en el espacio  $\mu$  en cuestión al que, por supuesto, hay que darle una forma funcional explícita. Expandiendo el lado izquierdo de la ecuación (1.1.0.8) a primer orden en  $\delta t$ , obtenemos la ecuación de movimiento para la función de distribución

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_v\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t}\right)_{coll}, \quad (1.1.0.9)$$

donde  $\nabla_r, \nabla_v$  son los operadores gradientes con respecto a  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{v}$  respectivamente.

El término de colisiones  $(\partial f/\partial t)_{coll}$  puede ser expresado como<sup>2</sup>

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)}{\partial t}\right)_{coll} = \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega, \mathbf{v}) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2), \quad (1.1.0.10)$$

<sup>2</sup>Los detalles para obtener esta forma se pueden encontrar en [1].

donde  $\sigma(\Omega, \mathbf{v})$  es la sección diferencial de dispersión para colisiones binarias. También

$$\begin{aligned} f_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t), \\ f_2 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t), \\ f'_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t), \\ f'_2 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_2, t), \end{aligned} \tag{1.1.0.11}$$

los subíndices 1 y 2 denotan la función de distribución para partículas con velocidades  $\mathbf{v}_1$  y  $\mathbf{v}_2$ ,  $\mathbf{v}$  es la velocidad antes de la colisión y  $\mathbf{v}'$  es la velocidad después de la colisión. En este esquema, el término de colisiones binarias solo es válido para colisiones elásticas. Por otro lado, la hipótesis de caos molecular establece que las velocidades de las partículas en colisión son estadísticamente independientes y no dependen de la posición. Y además, se supone válida para obtener la forma (1.1.0.10) para el término de colisiones binarias. Las consecuencias de esta hipótesis serán analizadas en la sección 1.4. Por tanto, sustituyendo (1.1.0.10) en (1.1.0.9) obtenemos la ecuación de transporte de Boltzmann

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \right) f_1 = \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega, \mathbf{v}) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (f'_2 f'_1 - f_2 f_1). \tag{1.1.0.12}$$

Podemos observar que esta es una ecuación no lineal integro-diferencial para  $f$ . Por supuesto obtener una solución analítica general es prácticamente imposible. Sin embargo, no es necesario encontrar una solución exacta de esta ecuación para poder predecir la evolución de este sistema hacia el equilibrio, que es el objetivo central de 1.2.<sup>3</sup>

## 1.2. El teorema $H$ de Boltzmann

Antes de citar el teorema  $H$  de Boltzmann, debemos definir el significado de una función de distribución en equilibrio. Definimos a la función de distribución de equilibrio como aquella función independiente del tiempo que es solución de la ecuación de transporte de Boltzmann en ausencia de fuerzas externas. Por tanto, podemos notar que la función de distribución de equilibrio es espacialmente homogénea, es decir, es independiente de  $\mathbf{r}$  y, por tanto, se denotará como  $f_0(\mathbf{v})$ .

<sup>3</sup>De la ecuación de transporte se pueden obtener las ecuaciones de fluidos y de Navier-Stokes.

Acorde con la ecuación (1.1.0.12),  $f_0(\mathbf{v})$  satisface la ecuación integral

$$0 = \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega, \mathbf{v}) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| [f_0(\mathbf{v}'_2) f_0(\mathbf{v}'_1) - f_0(\mathbf{v}_2) f_0(\mathbf{v}_1)], \quad (1.2.0.1)$$

donde  $\mathbf{v}_1$  y  $\mathbf{v}_2$  son velocidades dadas.

Una condición suficiente  $f_0(\mathbf{v})$  para que se satisfaga (1.2.0.1) es

$$f_0(\mathbf{v}'_2) f_0(\mathbf{v}'_1) - f_0(\mathbf{v}_2) f_0(\mathbf{v}_1) = 0, \quad (1.2.0.2)$$

donde  $\{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2\} \rightarrow \{\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2\}$  es una posible colisión, es decir, una con una sección de dispersión diferente de cero. También se puede demostrar que esta condición es además necesaria.

Para mostrar la necesidad de (1.2.0.2), definimos la funcional de Boltzmann como

$$H(t) \equiv \int d^3v f(\mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{v}, t), \quad (1.2.0.3)$$

donde  $f(\mathbf{v}, t)$  es la función de distribución de un sistema espacialmente homogéneo, evaluada al tiempo  $t$  que satisface

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| (f'_2 f'_1 - f_2 f_1). \quad (1.2.0.4)$$

Diferenciando (1.2.0.3), obtenemos

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3v \frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} [1 + \ln f(\mathbf{v}, t)]. \quad (1.2.0.5)$$

Por tanto  $\partial f / \partial t = 0$  implica que  $dH / dt = 0$ . Esto significa que una condición necesaria para  $\partial f / \partial t = 0$  es  $dH / dt = 0$ . Entonces hemos demostrado que

$$\frac{dH}{dt} = 0, \quad (1.2.0.6)$$

es la misma que (1.2.0.2) y, por tanto, es una condición necesaria para la solución de (1.2.0.1). Con todo lo anterior, citamos ahora el teorema  $H$  de Boltzmann, cuya prueba es extraída de [1].

**EL TEOREMA  $H$  DE BOLTZMANN.** Si la función de distribución espacialmente homogénea  $f(\mathbf{v}, t)$  satisface la ecuación de transporte de Boltzmann en ausencia de fuerzas externas, entonces el sistema evoluciona en el tiempo de forma



que

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0. \quad (1.2.0.7)$$

*Demostración.* Sustituyendo (1.2.0.4) en el integrando de (1.2.0.5) tenemos<sup>4</sup>

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega, \mathbf{v}) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) (1 + \ln f_1). \quad (1.2.0.8)$$

Intercambiando  $\mathbf{v}_1$  y  $\mathbf{v}_2$  en este integrando deja la integral invariante debido a que  $\sigma(\Omega)$  es invariante bajo tal intercambio. Haciendo este cambio de variables de integración y tomando la mitad de la suma de la nueva expresión y de (1.2.0.8), obtenemos

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega, \mathbf{v}) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [2 + \ln(f_1 f_2)]. \quad (1.2.0.9)$$

Esta integral es invariante bajo el intercambio de  $\{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2\}$  y  $\{\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2\}$  debido a que, para toda colisión, hay una colisión inversa con la misma sección diferencial. Por tanto

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3v'_1 \int d^3v'_2 \int d\Omega \sigma'(\Omega, \mathbf{v}) |\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1| (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [2 + \ln(f'_1 f'_2)]. \quad (1.2.0.10)$$

Note que  $d^3v'_1 d^3v'_2 = d^3v_1 d^3v_2$ ,  $|\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1| = |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1|$  y  $\sigma'(\Omega, \mathbf{v}) = \sigma(\Omega, \mathbf{v})$ . Si tomamos la mitad de la suma de (1.2.0.9) y (1.2.0.10), obtenemos

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega, \mathbf{v}) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [\ln(f_1 f_2) - \ln(f'_1 f'_2)]. \quad (1.2.0.11)$$

El integrando de la integral  $(f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [\ln(f_1 f_2) - \ln(f'_1 f'_2)]$  en (1.2.0.11) nunca es positivo y, por tanto,

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (1.2.0.12)$$

□

También se puede probar que, a partir de (1.2.0.11),  $dH/dt = 0$  sí y solo sí el integrando de (1.2.0.11) es idénticamente cero. Esto prueba que (1.2.0.6) es idéntica a (1.2.0.2).

---

<sup>4</sup>Note que el uso de (1.2.0.4) presupone que el estado del sistema está bajo la suposición de caos molecular.

---

En el esquema de Boltzmann, se requiere que la función de distribución sea espacialmente homogénea para demostrar el teorema  $H$ . Sin embargo, desde el punto de vista físico esta suposición limita su validez. Se puede mostrar que, en general, no se requiere que la función de distribución sea espacialmente homogénea para demostrar el teorema  $H$  de Boltzmann. En este contexto, presentamos dos análisis, uno en el Apéndice B [\[27\]](#) y desarrollamos nuestra propuesta en el capítulo 3.

### 1.3. La distribución de Maxwell-Boltzmann

Se mostró en la sección [1.2](#) que la función de distribución de equilibrio  $f_0(\mathbf{v})$  es solución de [\(1.2.0.2\)](#). Esta distribución se le llama la distribución de Maxwell-Boltzmann. El siguiente paso en este desarrollo es encontrar la forma explícita de la función de distribución de Maxwell-Boltzmann. Para ello, tomemos el logaritmo en ambos lados de [\(1.2.0.2\)](#):

$$\ln f_0(\mathbf{v}_1) + \ln f_0(\mathbf{v}_2) = \ln f_0(\mathbf{v}'_1) + \ln f_0(\mathbf{v}'_2). \quad (1.3.0.1)$$

Note que los conjuntos  $\{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2\}$  y  $\{\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2\}$  son respectivamente la velocidad inicial y final de cualquier colisión posible y, además, [\(1.3.0.1\)](#) tiene la forma de una ley de conservación. Ahora consideremos una cantidad asociada con una molécula con velocidad  $\mathbf{v}$  llamada  $\gamma(\mathbf{v})$ , tal que  $\gamma(\mathbf{v}_1) + \gamma(\mathbf{v}_2)$  es una cantidad conservada en la colisión entre las moléculas con velocidades  $\mathbf{v}_1$  y  $\mathbf{v}_2$ . Entonces, una solución de [\(1.3.0.1\)](#) es

$$\ln f_0(\mathbf{v}) = \gamma(\mathbf{v}). \quad (1.3.0.2)$$

La solución más general de [\(1.3.0.1\)](#) es

$$\ln f_0(\mathbf{v}) = \gamma_1(\mathbf{v}) + \gamma_2(\mathbf{v}) + \cdots, \quad (1.3.0.3)$$

donde la lista de  $\gamma_1, \gamma_2, \cdots$  corre sobre todas las cantidades conservadas de manera independiente. Para este tratamiento, consideraremos partículas sin estructura, donde no será necesario considerar el momento angular de las partículas. Dado que la energía cinética del sistema es una cantidad conservada, entonces  $\ln f$  será una

combinación lineal de masa, momento lineal y energía cinética:

$$\begin{aligned}\ln f_0(\mathbf{v}) &= -A(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 + \ln C \\ f_0(\mathbf{v}) &= C e^{-A(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2},\end{aligned}\tag{1.3.0.4}$$

donde  $C$ ,  $A$  y las tres componentes de  $\mathbf{v}_0$  son cinco constantes arbitrarias. Estas constantes se pueden determinar en términos de las propiedades observadas del sistema.

Aplicando la condición (1.1.0.5) y escribiendo la densidad de partículas  $n$  como

$$n = \frac{N}{V},\tag{1.3.0.5}$$

tenemos que

$$n = C \int d^3v e^{-A(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2} = \int d^3v e^{-Av^2} = C \left(\frac{\pi}{A}\right)^{\frac{3}{2}},\tag{1.3.0.6}$$

con lo cual llegamos a que  $A > 0$  y, por tanto

$$C = \left(\frac{A}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} n.\tag{1.3.0.7}$$

Definamos la velocidad promedio  $\langle \mathbf{v} \rangle$  de una partícula del gas como

$$\langle \mathbf{v} \rangle \equiv \frac{\int d^3v \mathbf{v} f_0(\mathbf{v})}{\int d^3v f_0(\mathbf{v})}.\tag{1.3.0.8}$$

Entonces

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{C}{n} \int d^3v \mathbf{v} e^{-A(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2} = \frac{C}{n} \int d^3v (\mathbf{v} + \mathbf{v}_0) e^{-Av^2} = \mathbf{v}_0.\tag{1.3.0.9}$$

Por tanto, debemos tomar  $\mathbf{v}_0 = 0$  si el gas no tiene un movimiento traslacional como un todo.

El siguiente paso es calcular la energía cinética promedio  $\epsilon$  de una molécula, que está definida como

$$\epsilon \equiv \frac{\int d^3v \frac{1}{2} m v^2 f_0(\mathbf{v})}{\int d^3v f_0(\mathbf{v})}.\tag{1.3.0.10}$$

Por tanto, la energía cinética promedio tiene la siguiente forma, considerando que  $\mathbf{v}_0 = 0$ :

$$\epsilon = \frac{mC}{2n} \int d^3v v^2 e^{-Av^2} = \frac{2\pi mC}{n} \int_0^\infty dv v^4 e^{-Av^2} = \frac{3m}{4A}. \quad (1.3.0.11)$$

De lo anterior, podemos encontrar que la constante  $A$  está relacionada con la energía promedio por la siguiente relación:

$$A = \frac{3m}{4\epsilon}. \quad (1.3.0.12)$$

Sustituyendo (1.3.0.12) en (1.3.0.7) encontramos la expresión para la constante  $C$ :

$$C = n \left( \frac{3m}{4\pi\epsilon} \right)^{3/2}. \quad (1.3.0.13)$$

Sin embargo, necesitamos encontrar una relación entre la energía cinética promedio

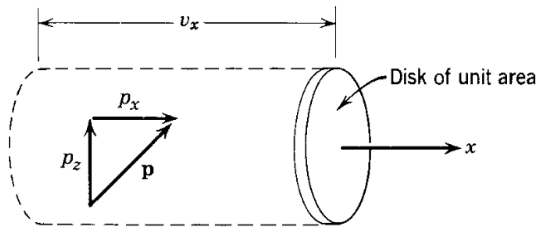


Figura 1.1: Imagen para el cálculo de la presión. Esta imagen fue extraída de [1].

y otra cantidad medible. Para ello, obtendremos la fuerza promedio por unidad de área ejercida por el gas sobre una cara plana perfectamente reflectante expuesta al gas. Imaginemos que el disco mostrado en la figura 1.1 representa una unidad de área y, además, llamemos el eje axial normal a éste como el eje  $x$ . Suponga que tenemos una molécula que puede chocar con el disco solo si la componente  $x$  de su velocidad, es decir  $v_x$ , es positiva. Por tanto, la molécula pierde una cantidad de momento  $2mv_x$  en el momento de la reflexión. El número de moléculas reflejadas por el disco por segundo será el número de moléculas contenidas en el cilindro que se muestra en la figura 1.1, con  $v_x > 0$ . Este número es  $v_x f_0(\mathbf{v}) d^3v$ , donde  $v_x > 0$ . Por tanto, para un

gas con una velocidad promedio nula, la presión es:

$$\begin{aligned}
P &= \int_{v_x > 0} (2mv_x)v_x f_0(\mathbf{v}) d^3v \\
&= 2mC \int_0^\infty dv_x v_x^2 e^{-Av_x^2} \int_{-\infty}^\infty dv_y e^{-Av_y^2} \int_{-\infty}^\infty dv_z e^{-Av_z^2} \\
&= mC \int d^3v v_x^2 e^{-Av^2} = \frac{1}{3}mC \int d^3v v^2 e^{-Av^2}, \tag{1.3.0.14}
\end{aligned}$$

donde se supuso que la función de distribución de equilibrio  $f_0(\mathbf{v})$  depende solo de  $|\mathbf{v}|$ , de tal forma que los valores promedio de  $v_x^2$ ,  $v_y^2$  y  $v_z^2$  al ser sumados son iguales a un tercio del promedio de  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Finalmente encontramos que:

$$P = \frac{3}{2}C \int d^3v \frac{1}{2}mv^2 e^{-Av^2} = \frac{2}{3}n\epsilon. \tag{1.3.0.15}$$

Experimentalmente, la temperatura  $T$  está definida por la ecuación de estado  $P = nkT$ , donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $n$  por [\(1.3.0.5\)](#). Por tanto

$$\epsilon = \frac{3}{2}kT. \tag{1.3.0.16}$$

Hasta ahora tenemos todas las constantes expresadas en términos de cantidades medibles. Con lo anterior, podemos encontrar la forma explícita de la función de distribución de Maxwell-Boltzmann en términos de la velocidad promedio  $\mathbf{v}_0$ , la densidad de partículas  $n$  y la temperatura  $T$ , cuya forma es:

$$f_0(\mathbf{v}) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2/2kT}. \tag{1.3.0.17}$$

Esta es la conocida distribución de Maxwell-Boltzmann, que es la probabilidad de encontrar una molécula con velocidad  $\mathbf{v}$  en el gas, bajo condiciones de equilibrio.

En general, el término de colisiones binarias es idénticamente cero si la función de distribución de Maxwell-Boltzmann tiene la siguiente forma

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = n(\mathbf{r}, t) \left( \frac{m\beta(\mathbf{r}, t)}{2\pi} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m\beta(\mathbf{r}, t)}{2} [\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2 \right\}, \tag{1.3.0.18}$$

donde  $n(\mathbf{r}, t)$ ,  $\beta(\mathbf{r}, t)$  y  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  son funciones suaves de la posición  $\mathbf{r}$  y del tiempo  $t$ .

Ahora consideremos un gas diluido en presencia de una fuerza externa conservativa dada por:

$$\mathbf{F} = -\nabla\phi(\mathbf{r}). \tag{1.3.0.19}$$

Queremos probar ahora que la función de distribución en equilibrio se puede escribir como:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = f_0(\mathbf{v})e^{-\phi(\mathbf{r})/kT}, \quad (1.3.0.20)$$

donde  $f_0(\mathbf{v})$  está dada por (1.3.0.17). Para mostrar esto, primero mostremos que (1.3.0.20) satisface la ecuación de transporte de Boltzmann. Inmediatamente, obtenemos que  $\partial f/\partial t = 0$  debido a que (1.3.0.20) es independiente del tiempo. Además,  $(\partial f/\partial t)_{coll} = 0$  como consecuencia de que  $\phi(\mathbf{r})$  es independiente de  $\mathbf{v}$ :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = e^{-2\phi(\mathbf{r})/kT} \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega, \mathbf{v}) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (f_0(\mathbf{v}'_2)f_0(\mathbf{v}'_1) - f_0(\mathbf{v}_2)f_0(\mathbf{v}_1)) = 0. \quad (1.3.0.21)$$

Por tanto, solo es necesario verificar que la siguiente relación se cumple:

$$\left(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}}\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = 0. \quad (1.3.0.22)$$

Por simplicidad, podemos absorber el factor  $e^{-\phi/kT}$  de (1.3.0.20) en la densidad  $n$  y escribimos:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n(\mathbf{r}) \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)/2kT}, \quad (1.3.0.23)$$

donde

$$n(\mathbf{r}) = \int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = ne^{-\phi(\mathbf{r})/kT}. \quad (1.3.0.24)$$

Por otro lado, la energía interna es definida como

$$U(T) = N\epsilon = \frac{3}{2}NkT, \quad (1.3.0.25)$$

donde se puede notar que solamente es función de la temperatura. Además, el trabajo hecho por el gas cuando su volumen se incrementa en una cantidad  $dV$  es  $PdV$ .

Con estas cantidades, el análogo a la primera ley de la termodinámica ahora toma la forma de una definición de calor absorbido por el sistema

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (1.3.0.26)$$

De (1.3.0.26) y (1.3.0.25) obtenemos la expresión para la capacidad calorífica a volumen constante

$$c_V = \frac{3}{2}Nk. \quad (1.3.0.27)$$

El teorema H hace congruente la descripción cinética de un gas con la segunda ley de la termodinámica. Por ello, podemos interpretar a  $H$  como el negativo de la

---

entropía por unidad de volumen dividida por la constante de Boltzmann:

$$H = -\frac{S}{Vk}, \quad (1.3.0.28)$$

donde la entropía es una función de estado cuya variación en un proceso reversible entre dos estados, sea 1 y 2, es

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{dT}, \quad (1.3.0.29)$$

donde  $\delta Q$  es la cantidad de calor absorbida por el sistema.

Por tanto, el teorema  $H$  establece que para un gas aislado, la entropía nunca decrece. Esta aseveración es congruente con la segunda ley de la termodinámica. Esta analogía muestra la importancia del teorema  $H$  de Boltzmann. Cabe remarcar que la entropía, así como todos los potenciales termodinámicos, está definida solo para estados de equilibrio, a diferencia de la función  $H$ , donde no se le pide esta condición. Además, la funcional  $H$  se reduce a una densidad de entropía en un estado de equilibrio como consecuencia de (1.3.0.28). Por tanto, la funcional  $H$  puede ser usada como una variable termodinámica para describir sistemas fuera de equilibrio.

Para justificar (1.3.0.28) calculamos  $H$  en equilibrio:

$$H_0 = \int d^3v f_0 \ln f_0 = n \left\{ \ln \left[ n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} \right\}. \quad (1.3.0.30)$$

Usando la ecuación de estado (1.3.0.15) en (1.3.0.30) se obtiene que

$$-kVH_0 = \frac{3}{2}Nk \ln(PV^{5/3}) + \text{constante}. \quad (1.3.0.31)$$

Podemos identificar que el lado derecho de (1.3.0.31) es la entropía de un gas ideal. También se puede obtener de las ecuaciones (1.3.0.31), (1.3.0.28) y (1.3.0.26), la expresión para la entropía  $dS = \delta Q/T$ .

---

## 1.4. Consecuencias del teorema $H$

Ahora vamos a discutir las implicaciones físicas del teorema  $H$  de Boltzmann. Primeramente, la funcional  $H$  está definida como

$$H(t) \equiv \int d^3v f(\mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{v}, t), \quad (1.4.0.1)$$

donde  $f(\mathbf{v})$  es la función de distribución espacialmente homogénea que satisface la ecuación de transporte de Boltzmann. Cabe mencionar que esta función de distribución satisface la ecuación de transporte de Boltzmann cuando es válida la hipótesis de caos molecular. También, la evolución temporal de la funcional  $H$  de Boltzmann está determinada por la evolución temporal de la función de distribución espacialmente homogénea  $f(\mathbf{v})$ .

El teorema  $H$  establece que *si en un instante de tiempo  $t$  el estado del gas es tal que satisface la hipótesis de caos molecular*, entonces en el instante de tiempo  $t + \epsilon$  ( $\epsilon \rightarrow 0$ ), se cumple que

(a)  $\frac{dH}{dt} \leq 0$ .

(b)  $\frac{dH}{dt} = 0$  sí y solo sí  $f(\mathbf{v})$  es la función de distribución de Maxwell-Boltzmann.

Notar que esto no significa que la ecuación de transporte de Boltzmann sea válida en intervalos de tiempo del orden del tiempo de las colisiones. Los procesos de integración implicados en la ecuación de transporte de Boltzmann determinan que su validez es para tiempos mucho mayores, aquellos tiempos en los que las colisiones se ven como un cambio instantáneo en las velocidades.

La hipótesis de caos molecular en la prueba del teorema  $H$  será la base para empezar a desarrollar las implicaciones físicas de este teorema.

La hipótesis de caos molecular establece lo siguiente: *Si  $f(\mathbf{v}, t)$  es la probabilidad de encontrar una molécula con velocidad  $\mathbf{v}$  al tiempo  $t$ , la probabilidad simultánea de encontrar una molécula con velocidad  $\mathbf{v}$  y una molécula con velocidad  $\mathbf{v}'$  al tiempo  $t$  es  $f(\mathbf{v}, t)f(\mathbf{v}', t)$ , esto es válido si las velocidades son estadísticamente independientes.* Además, la función de distribución puede no satisfacer la hipótesis de caos molecular antes o después del instante de tiempo  $t$  en el momento en que la colisión ocurre. Por simplicidad llamaremos a un estado del gas como estado de “caos molecular” si éste satisface la hipótesis de caos molecular.

Ahora pensemos en un gas diluido en ausencia de fuerzas externas y que, además,



su sección diferencial de dispersión es invariante bajo inversión temporal.<sup>5</sup> También consideremos que las condiciones antes mencionadas están en el instante de tiempo  $t = 0$  y en este tiempo, el gas está en el estado de “caos molecular” y su función de distribución no es la función de distribución de Maxwell-Boltzmann. Como consecuencia del teorema  $H$ ,  $dH/dt \leq 0$  al tiempo  $t = 0^+$ , donde el índice  $+$  indica un instante de tiempo inmediato posterior al estado de “caos molecular”. Por otro lado, consideremos otro gas diluido bajo las mismas condiciones mencionadas en el primer gas diluido, pero en el que todas las velocidades moleculares están invertidas en dirección. Si el gas está en el estado de “caos molecular”, entonces, como consecuencia del teorema  $H$ ,  $dH/dt \leq 0$  al instante de tiempo  $t = 0^+$ . Sin embargo, acorde con la invarianza de las ecuaciones de movimiento bajo inversión temporal, el futuro del gas es el pasado del original. Si hacemos esta inversión temporal, encontramos que  $dH/dt \geq 0$  al instante de tiempo  $t = 0^-$  y, por tanto, tenemos que

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &\leq 0 & \text{at} & \quad t = 0^+, \\ \frac{dH}{dt} &\geq 0 & \text{at} & \quad t = 0^-, \end{aligned} \tag{1.4.0.2}$$

donde el superíndice  $-$  indica un instante de tiempo anterior al estado de “caos molecular”.

Por tanto,  $H$  está en un pico local en el punto  $b$ , tal como se muestra en la figura 1.2.

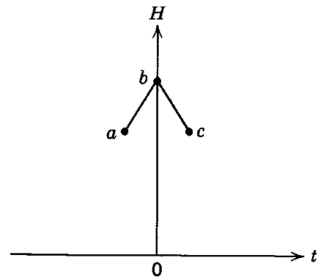


Figura 1.2:  $H$  está en un pico local cuando el gas está en el estado de “caos molecular.” Esta imagen fue extraída de [1].

Los puntos  $a$  y  $c$  corresponden respectivamente a cuando el sistema está un instante antes y después del estado de “caos molecular”. Además, el estado de “caos molecular” solo puede suceder cuando ocurre una colisión. En consecuencia, las co-

<sup>5</sup>Esta característica se introduce para evitar complicaciones que pudieran salir de las propiedades de inversión temporal de las fuerzas externas y los agentes que preparan al sistema.

---

lisiones moleculares crean el estado de “caos molecular” cuando las colisiones toman lugar y destruye este estado una vez efectuadas las colisiones.

Es importante notar que  $dH/dt$  no es necesariamente una función continua en el tiempo, puede cambiar abruptamente por las colisiones moleculares. Esto nos puede llevar de manera errónea y superficial a la conclusión de que el teorema  $H$  es inconsistente con la invariancia bajo inversión temporal. Una forma de enunciar el teorema  $H$  que manifieste la invariancia de inversión temporal es la siguiente: *Si el gas está en el estado de “caos molecular” ahora, entonces  $dH/dt \leq 0$  un instante posterior. Si en un instante posterior habrá un estado de “caos molecular”, entonces  $dH/dt \geq 0$  en este momento.*

Ahora discutimos el comportamiento general de  $H$  como función del tiempo. La discusión se centra en las siguientes premisas:

- (a)  $H$  está en su valor más pequeño posible cuando la función de distribución es estrictamente la de Maxwell-Boltzmann. Esto se puede ver fácilmente de (1.4.0.1), y es independiente de la hipótesis de caos molecular.
- (b) Las colisiones moleculares suceden de manera aleatoria, es decir, la secuencia temporal de los estados del gas es una secuencia de estados aleatorios que satisfacen condiciones macroscópicas.

A partir de estas premisas se sigue que la función de distribución del gas más probable es la de Maxwell-Boltzmann, es decir, una distribución que contiene un pico muy marcado en esa condición. La curva de  $H$  como función del tiempo consiste mayormente de fluctuaciones macroscópicas sobre el valor mínimo. Entre dos puntos en el cual  $H$  está en el valor mínimo habrá probablemente un pequeño pico.

Si en cualquier instante de tiempo el gas tiene una función de distribución apreciablemente diferente de la de Maxwell-Boltzmann, entonces  $H$  es apreciablemente más grande que su valor mínimo. Como se asumió que las colisiones ocurren de manera aleatoria, es abrumadoramente más probable que en la siguiente colisión la función de distribución será esencialmente la de Maxwell-Boltzmann y el valor de  $H$  decrecerá hasta su valor mínimo esencialmente. Por tanto, es mucho más probable que  $H$  esté en un pico cuando el gas está en un estado improbable.

La duración de las fluctuaciones, sean grandes o pequeñas, deberían ser del orden del tiempo entre dos colisiones consecutivas de una molécula, es decir,  $10^{-11}$  segundos para un gas bajo condiciones ordinarias. Las grandes fluctuaciones casi nunca ocurren espontáneamente. Es claro que podemos preparar el gas en un estado improbable, poniendo de ejemplo un gas dentro de un contenedor donde espontáneamente

removemos una pared del contenedor. Esto implica que  $H$  está inicialmente en un pico, pero es mucho más probable que en unas cuantas colisiones la función de distribución se reducirá a la de Maxwell-Boltzmann.

La mayor parte del tiempo el valor de  $H$  fluctúa en un pequeño rango sobre el

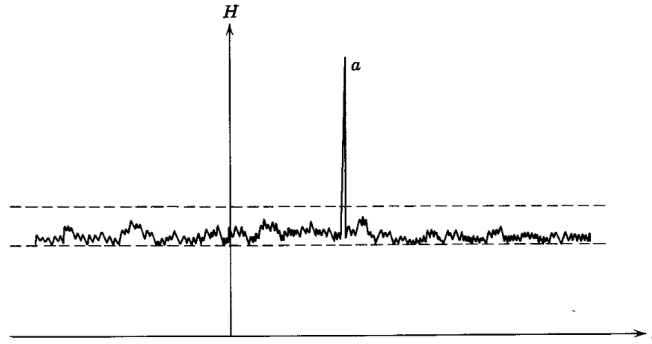


Figura 1.3:  $H$  como función del tiempo. El rango de valores de  $H$  está entre las dos líneas horizontales. Esta zona es llamada “rango de ruido.” Esta imagen fue extraída de [1].

valor mínimo. Este rango, encerrado por las líneas punteadas de la figura 1.3, corresponde a estados del gas donde la función de distribución del gas es esencialmente la de Maxwell-Boltzmann. Todas estas características de la curva de  $H$  se han deducido únicamente de argumentos plausibles, pero que están acorde con la experiencia. Podemos resumir todo lo anterior como sigue:

- (a) Para propósitos prácticos,  $H$  nunca fluctúa espontáneamente sobre el rango de ruido. Esto corresponde con el hecho de que un sistema en equilibrio termodinámico nunca se sale espontáneamente del estado de equilibrio.
- (b) Si en un instante,  $H$  tiene un valor sobre el rango de ruido, entonces, para propósitos prácticos,  $H$  siempre decrecerá después de ese instante. Después de unas cuantas colisiones, su valor mínimo estará en el rango de ruido. Esto corresponde con el hecho de que si un sistema está inicialmente en un estado de no equilibrio (que puede ser preparado aplicando fuerzas externas) siempre tenderá a evolucionar al estado de equilibrio. Esta característica, junto con (a), son la esencia de lo que afirma la segunda ley de la termodinámica.
- (c) La mayor parte del tiempo, el valor de  $H$  fluctúa en el rango de ruido, donde  $dH/dt$  puede ser positiva o negativa. (Esto no es una contradicción al teorema  $H$  debido a que éste requiere solamente que, cuando el sistema está en el estado de “caos molecular”, entonces  $dH/dt \leq 0$  en el siguiente instante.)

Estas pequeñas fluctuaciones producen cambios no observables en las variables involucradas en la ecuación de estado y en otras cantidades termodinámicas. Cuando  $H$  está en el rango de ruido, entonces, el sistema está en el estado de equilibrio termodinámico. Sin embargo, estas fluctuaciones, a través de correlaciones, nos conducen a efectos observables tales como las fluctuaciones de dispersión de luz que observamos en el azul del cielo.

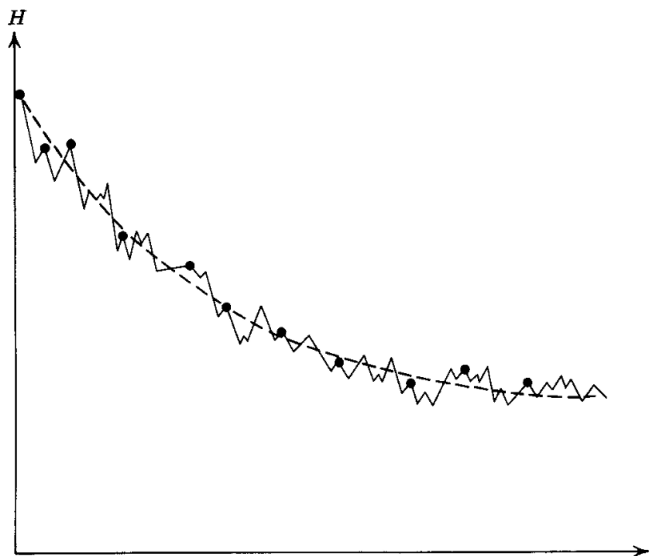


Figura 1.4: La curva sólida es  $H$  como función del tiempo para un gas inicialmente en un estado improbable. Los puntos negros son puntos en los cuales el sistema está en el estado de “caos molecular.” La curva punteada es la curva que predice la ecuación de transporte de Boltzmann. Esta figura fue extraída de [1].

Hemos argumentado que donde sea que la función de distribución no es estrictamente la distribución de Maxwell-Boltzmann,  $H$  probablemente estará en un pico local. Por otro lado, se mostró que en el estado de “caos molecular”,  $H$  está en un pico local. Por tanto, consideraremos un estado de “caos molecular” como un modelo matemático conveniente para un estado cuya función de distribución no es estrictamente la de Maxwell-Boltzmann. Entonces, la ecuación de transporte de Boltzmann se puede tomar como válida en un sentido estadístico. Para ilustrar esto, imaginemos que preparamos un gas en un estado inicial improbable. La curva de  $H$  como función del tiempo se verá como la curva sólida de la figura 1.4. Ahora marquemos con un punto oscuro, un punto sobre la curva en el cual el sistema está en un estado de “caos molecular”. Todos esos puntos negros deben estar en picos locales de  $H$  (pero no todos los picos están marcados con puntos negros). Asumiendo la aleatoriedad de la secuencia de los estados, estarán bien distribuidos en el tiempo. La distribución

---

de puntos negros se verá como en la figura 1.4. Una solución a la ecuación de transporte de Boltzmann nos lleva a una curva suave con pendiente negativa que intenta ajustar todos los puntos negros, como se muestra en la figura 1.4. En este sentido, la ecuación de transporte de Boltzmann nos provee de una descripción aproximada al equilibrio.

Resumiendo entonces el significado físico de la hipótesis de caos molecular podemos decir lo siguiente; En cualquier momento la función de distribución no es estrictamente la función de distribución de Maxwell-Boltzmann, debido a que  $H$  es más probable que esté en un pico local. Por otro lado, se probó que, si el gas está en un estado de “caos molecular”, entonces  $H$  está en un pico local. Esto nos permite ver el estado de “caos molecular” como un modelo matemático conveniente para un estado cuya función de distribución no es estrictamente la función de distribución de Maxwell-Boltzmann.

# Capítulo 2

## Gases cuánticos

En este capítulo veremos cómo tratar las colisiones para gases ideales cuánticos (el gas de Bose-Einstein y Fermi Dirac). Deduiremos la ecuación de evolución temporal para el número de partículas, que en este contexto es el análogo cuántico de la ecuación de transporte de Boltzmann, y brevemente recordaremos la demostración del teorema  $H$  cuántico para sistemas espacialmente homogéneos. Lo anterior que constituye la formulación del teorema  $H$  cuántico desarrollada por Tolman [2] la tomaremos más adelante para una nueva formulación del teorema  $H$  cuántico que considera de manera explícita inhomogeneidades espaciales en el sistema fuera de equilibrio.

### 2.1. Teoría de perturbaciones dependientes del tiempo

Para analizar la evolución temporal de un gas ideal cuántico fuera de equilibrio, vamos a escribir el operador hamiltoniano  $\mathbf{H}$  del gas en dos partes

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{V}, \quad (2.1.0.1)$$

donde  $\mathbf{H}^0$  es el hamiltoniano asociado al sistema no perturbado, que corresponde a la dinámica de las partículas sin considerar sus interacciones y  $\mathbf{V}$  denota el operador de perturbación que corresponde a la interacción entre ellas. Las ecuaciones de la forma

$$\mathbf{H}^0 U_k(q_1, q_2, \dots, q_n) = E_k^0 U_k(q_1, q_2, \dots, q_n), \quad (2.1.0.2)$$

donde  $q_1 \cdots q_n$ , que representan las coordenadas de las partículas, determinarán las eigenfunciones no perturbadas  $U_k$  y los eigenvalores no perturbados de energía  $E_k^0$  para los diferentes eigenestados  $k$ . También las ecuaciones de la forma

$$V_{nk} = \int U_n^* \mathbf{V} U_k dq, \quad (2.1.0.3)$$

determinarán los elementos de la matriz de perturbación que describen las interacciones entre las partículas.

Será necesario obtener primeramente las expresiones específicas para la matriz de perturbación, cuyo cálculo se hará de manera separada para los casos de Fermi-Dirac y Bose-Einstein. Empezaremos con el caso de Fermi-Dirac, que es el más simple de los dos.

(a) **Matriz de perturbación para el gas de Fermi-Dirac.**

Las eigenfunciones para un gas de Fermi-Dirac, que está compuesto por  $n$  partículas idénticas en un contenedor, tendrá la siguiente forma

$$\begin{aligned} U_\alpha(q_1 \cdots q_n) &= A \sum_{\mathbf{P}} (\mp 1) u_k(q_1) u_l(q_2) u_m(q_3) \cdots u_r(q_n) \\ &= A \sum_{\mathbf{P}_\alpha} (\mp 1) \mathbf{P}_\alpha \prod_k u_k(q_\alpha), \end{aligned} \quad (2.1.0.4)$$

donde está implícita la antisimetría ante permutaciones de Fermiones en las eigenfunciones. La segunda forma de (2.1.0.4) es una representación abreviada. La cantidad  $A$  que aparece en (2.1.0.4) es un factor de normalización, los símbolos  $u_k, \cdots, u_r$  representan las eigenfunciones individuales por partícula en el contenedor en cuestión, los símbolos  $q_1, \cdots, q_n$  son las coordenadas de las  $n$  partículas y, además, el formalismo indica que debemos efectuar la suma sobre todas las permutaciones  $\mathbf{P}$  de los índices de partícula  $\alpha = 1, \cdots, n$ , usando los signos negativo y positivo si la permutación es impar o par, respectivamente. Por tanto, la suma expresada por (2.1.0.4) contendrá  $n!$  términos, todos diferentes entre sí.

Debemos determinar la magnitud del factor de normalización  $A$ , tal que una eigenfunción  $U_\alpha$  del sistema como un todo, esté propiamente normalizada a la

unidad. Para asegurar esto, hacemos el siguiente cálculo

$$\begin{aligned}
1 &= \int \cdots \int U_\alpha^*(q_1, \dots, q_n) U_\alpha(q_1, \dots, q_n) dq_1 \cdots dq_n \\
&= A^* A \int \cdots \int \sum_{\mathbf{P}_\alpha} (\mp 1) \mathbf{P}_\alpha \prod_k \sum_{\mathbf{P}_\alpha} (\mp 1) \mathbf{P}_\alpha \prod_k u_k(q_\alpha) dq_1 \cdots dq_n.
\end{aligned} \tag{2.1.0.5}$$

Para calcular este valor de  $A$ , considere un término en particular, sea este término

$$u_k(q_1) u_l(q_2) u_m(q_3) \cdots u_r(q_n), \tag{2.1.0.6}$$

de los  $n!$  términos diferentes de la *segunda* suma que aparece en (2.1.0.5). Por tanto, es evidente que solo habrá uno y solo un término de la *primer* suma, que será

$$u_k^*(q_1) u_l^*(q_2) u_m^*(q_3) \cdots u_r^*(q_n). \tag{2.1.0.7}$$

En consecuencia, haciendo uso de la ortogonalidad de las eigenfunciones individuales  $u_k, \dots, u_r$ , podemos concluir que el factor de normalización será

$$A^* A = \frac{1}{n!} \quad \text{ó} \quad |A| = \frac{1}{(n!)^{\frac{1}{2}}}. \tag{2.1.0.8}$$

Con lo anterior, ya estamos listos para calcular los elementos de la matriz de perturbación, que corresponde a la transición de un eigenestado del sistema como un todo a otro. Para hacer este cálculo, por simplicidad, tomaremos aquellos sistemas que tengan una perturbación aditiva por pares e independiente del tiempo, que corresponde a la energía mutua de las interacciones entre parejas de partículas. Es decir, asumimos que el operador de perturbación tendrá la siguiente forma

$$\mathbf{V}(q_1 \cdots q_n) = \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \gamma} V(q_\beta, q_\gamma), \tag{2.1.0.9}$$

donde  $V(q_\beta, q_\gamma)$  la interacción mutua entre dos partículas como función de sus coordenadas y es invariante ante la permutación entre  $q_\beta$  y  $q_\gamma$ . Tomamos la suma sobre todos los pares de partículas para contemplar todas las contribuciones de las interacciones entre pares de partículas del sistema.

Haciendo uso del operador de perturbación (2.1.0.9), encontramos la siguiente



expresión para el elemento de la matriz de perturbación

$$\begin{aligned}
V_{a'a} &= \frac{1}{2} \int \cdots \int U_a^*(q_1 \cdots q_n) \sum_{\beta \neq \gamma} V(q_\beta, q_\gamma) U_a(q_1 \cdots q_n) dq_1 \cdots dq_n \\
&= \frac{1}{2} A'^* A \int \cdots \int \sum_{\mathbf{P}_\alpha} (\mp 1) \mathbf{P}_\alpha \prod_k u_k^*(q_\alpha) \sum_{\beta \neq \gamma} V(q_\beta, q_\gamma) \\
&\quad \times \sum_{\mathbf{P}_\alpha} (\mp 1) \mathbf{P}_\alpha \prod_k u_k(q_\alpha) dq_1 \cdots dq_n, \tag{2.1.0.10}
\end{aligned}$$

que está asociada a un elemento de la matriz cuya transición lleva al sistema de un eigenestado  $U_a$  a otro diferente  $U_{a'}$ . Para evaluar esta expresión, debemos notar que, como resultado de la ortogonalidad de las eigenfunciones individuales, la expresión se reducirá a cero si más de dos de las eigenfunciones  $u_{k'}(q)$  que aparecen en  $U_{a'}$  difieren de alguna otra eigenfunción  $u_k(q)$  en  $U_a$ . Dos eigenfunciones en  $U_a$  se pueden reemplazar por otras diferentes en  $U_{a'}$ , sin que esto lleve a obtener un resultado nulo, donde asignaremos las coordenadas  $q_\beta$  y  $q_\gamma$  que aparecen en  $V(q_\beta, q_\gamma)$ . También consideraremos que  $u_k(q)$  y  $u_l(q)$  en  $U_a$  se pueden reemplazar por  $u_m(q)$  y  $u_n(q)$  en  $U_{a'}$ . Por tanto, podemos escribir [\(2.1.0.10\)](#) de forma explícita como

$$\begin{aligned}
V_{mn,kl} &= \frac{1}{2} A' * A \int \cdots \int \sum_{\mathbf{P}} (\mp 1) \mathbf{P} u_m^*(q_1) u_n^*(q_2) u_o^*(q_3) \cdots u_r^*(q_n) \\
&\quad \times \sum_{\beta \neq \gamma} V(q_\beta, q_\gamma) \sum_{\mathbf{P}} (\mp 1) \mathbf{P} u_k(q_1) u_l(q_2) u_o(q_3) \cdots u_r(q_n) dq_1 \cdots dq_n, \tag{2.1.0.11}
\end{aligned}$$

donde las eigenfunciones individuales  $u_o, \cdots, u_r$  que pertenecen a las eigenfunciones totales  $U_\alpha$  coinciden respectivamente con su complejo conjugado  $u_o^*, \cdots, u_r^*$  en  $U_\alpha^*$ .

Para continuar con esta evaluación, consideremos un término en particular, sea

$$u_k(q_1) u_l(q_2) u_o(q_3) \cdots u_r(q_n), \tag{2.1.0.12}$$

de los diferentes términos que aparecen en la *segunda* suma sobre las diferentes permutaciones de los índices de las partículas en [\(2.1.0.11\)](#). Hay en total  $n!$  términos. Habiendo escogido este término, consideremos ahora valores específicos para  $\beta$  y  $\gamma$ , sean

$$\beta = 1, \quad \gamma = 2, \tag{2.1.0.13}$$

para que no obtengamos un resultado nulo en la integración. Hay dos asignaciones ( $\beta = 1, \gamma = 2$ ) y ( $\beta = 2, \gamma = 2$ ) tal que nos lleva al mismo resultado final.

Habiendo hecho esta asignación, escojamos los términos en la *primera* suma sobre las permutaciones de los índices de partículas que nos llevan a un resultado no nulo. Estos son

$$+u_m^*(q_1)u_n^*(q_2)u_o^*(q_3) \cdots u_r^*(q_n), \quad (2.1.0.14)$$

y

$$-u_m^*(q_2)u_n^*(q_1)u_o^*(q_3) \cdots u_r^*(q_n). \quad (2.1.0.15)$$

Tomando en cuenta el número de posibilidades dadas por las diferentes opciones tomadas arriba, que nos llevan a un resultado final de la misma magnitud y, haciendo uso de la normalización de las eigenfunciones individuales  $u_o, \dots, u_r$ , vemos que (2.1.0.11) se reduce a

$$V_{mn,kl} = \frac{1}{2}A'^*A n! 2 \iint [u_m^*(q_1)u_n^*(q_2) - u_m^*(q_2)u_n^*(q_1)] \times V(q_1, q_2)u_k(q_1)u_l(q_2)dq_1dq_2. \quad (2.1.0.16)$$

Usando  $I_1$  para denotar la llamada “integral directa”

$$I_1 = \iint u_m^*(q_1)u_n^*(q_2)V(q_1, q_2)u_k(q_1)u_l(q_2)dq_1dq_2, \quad (2.1.0.17)$$

y  $I_2$  para la llamada “integral de cambio”

$$I_2 = \iint u_m^*(q_2)u_n^*(q_1)V(q_1, q_2)u_k(q_1)u_l(q_2)dq_1dq_2, \quad (2.1.0.18)$$

obtenemos la siguiente expresión para el caso general

$$|V_{mn,kl}|^2 = |I_1 - I_2|^2 n_k n_l (1 - n_m)(1 - n_n). \quad (2.1.0.19)$$

(b) **Matriz de perturbación para el gas de Bose-Einstein.**

Ahora vamos a determinar los elementos de la matriz de perturbación análoga a (2.1.0.19) para el gas de Bose-Einstein. El cálculo es algo más complicado, pero es un procedimiento similar al que seguimos para el gas de Fermi-Dirac. Las eigenfunciones simétricas para un gas de Bose-Einstein compuesto por  $n$

partículas idénticas se puede expresar de la forma

$$\begin{aligned}
 U_s(q) &= A \sum_{\mathbf{P}} \mathbf{P} u_k(q_1) \cdots u_k(q_{n_k}) u_l(q_{n_k+1}) \cdots u_l(q_{n_k+n_l}) \cdots u_r(q_n) \\
 &= A \sum_{\mathbf{P}} \mathbf{P} \prod_k [u_k(q)]^{n_k},
 \end{aligned} \tag{2.1.0.20}$$

donde la segunda forma de (2.1.0.20) será la manera de abreviar la expresión. La cantidad  $A$ , que aparece en (2.1.0.20), representa nuevamente un factor de normalización, los símbolos  $u_k, \dots, u_r$  representan eigenfunciones individuales para una sola partícula. Como señalamos en el tratamiento para el gas de Fermi-Dirac, el formalismo nos dice que debemos efectuar la suma sobre todas las permutaciones  $\mathbf{P}$  de los índices de partículas  $1, \dots, n$ . Ahora debemos nuevamente determinar el valor específico del factor de normalización, que será

$$\begin{aligned}
 1 &= \int \cdots \int U_s^*(q_1, \dots, q_n) U_s(q_1, \dots, q_n) dq_1 \cdots dq_n \\
 &= A^* A \int \cdots \int \sum_{\mathbf{P}} \mathbf{P} \prod_k [u_k^*(q)]^{n_k} \sum_{\mathbf{P}} \mathbf{P} \prod_k [u_k(q)]^{n_k} dq_1 \cdots dq_n.
 \end{aligned} \tag{2.1.0.21}$$

Para calcular este valor, consideremos un término particular, sea

$$u_k(q_1) \cdots u_k(q_{n_k}) u_l(q_{n_k+1}) \cdots u_l(q_{n_k+n_l}) \cdots u_r(q_n),$$

de los  $n!$  términos sucesivos que aparecen en la *segunda* suma de la integral previamente mostrada. Es evidente que, si multiplicamos el término anterior por un término similar, sea

$$u_k^*(q_1) \cdots u_k^*(q_{n_k}) u_l^*(q_{n_k+1}) \cdots u_l^*(q_{n_k+n_l}) \cdots u_r^*(q_n),$$

obtenemos la propiedad de ortogonalidad. Además, es evidente que podemos considerar  $n_k! n_l! \cdots n_r!$  permutaciones en el índice de partícula en este último término, antes de que llegemos a la situación donde la ortogonalidad de las eigenfunciones individuales nos dé como resultado cero. Por tanto, como hay en total  $n!$  términos sucesivos en la segunda suma sobre las permutaciones  $\mathbf{P}$ , vemos que la normalización (2.1.0.21) es

$$A^* A = \frac{1}{n! n_k! n_l! \cdots n_r!} \quad \text{or} \quad |A| = \frac{1}{(n! n_k! n_l! \cdots n_r!)^{\frac{1}{2}}}. \tag{2.1.0.22}$$

Ahora estamos listos para proceder con el cálculo de los elementos de la matriz de perturbación correspondientes a la transición de una eigenfunción  $U_s$  del sistema como un todo a otra  $U_{s'}$ . En el presente caso estos elementos estarán dados por

$$\begin{aligned}
V_{s's} &= \frac{1}{2} \int \cdots \int U_{s'}^*(q_1 \cdots q_n) \sum_{\beta \neq \gamma} V(q_\beta, q_\gamma) U_s(q_1 \cdots q_n) dq_1 \cdots dq_n \\
&= \frac{1}{2} A'^* A \int \cdots \int \sum_{\mathbf{P}} \prod_{k'} [u_{k'}^*(q)]^{n_{k'}} \sum_{\beta \neq \gamma} V(q_\beta, q_\gamma) \\
&\quad \times \sum_{\mathbf{P}} \prod_k [u_k(q)]^{n_k} dq_1 \cdots dq_n, \tag{2.1.0.23}
\end{aligned}$$

donde nuevamente hemos tomado  $\frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \gamma} V(q_\beta, q_\gamma)$  como una expresión apropiada para el operador de perturbación.

Para tener una forma más compacta de (2.1.0.23) haremos uso de la ortogonalidad de las eigenfunciones individuales tales que el resultado sea distinto de cero. Esto nos permite reemplazar dos eigenfunciones individuales, sean  $u_k(q)$ , a otras  $u_{k'}(q)$  cuando pasamos del estado  $U_s$  al estado  $U_{s'}$ , tal como se hizo en el análisis de Fermi-Dirac. Haciendo uso de este cambio, la transición de  $U_s$  a  $U_{s'}$  puede ser descrita como

$$\begin{aligned}
n_k &\rightarrow n_k - 1 & n_m &\rightarrow n_m + 1, \\
n_l &\rightarrow n_l - 1 & n_n &\rightarrow n_n + 1.
\end{aligned} \tag{2.1.0.24}$$

Con lo anterior, podemos escribir los elementos de la matriz de perturbación en la manera más explícita como

$$\begin{aligned}
V_{mn,kl} &= \frac{1}{2} A'^* A \int \cdots \int \sum_{\mathbf{P}} \mathbf{P} [u_k^*(q)]^{n_k-1} [u_l^*(q)]^{n_l-1} \\
&\quad \times [u_m^*(q)]^{n_m+1} [u_n^*(q)]^{n_n+1} [u_o^*(q)]^{n_o} \cdots [u_r^*(q)]^{n_r} \\
&\quad \times \sum_{\beta \neq \gamma} V(q_\beta, q_\gamma) \sum_{\mathbf{P}} \mathbf{P} [u_k(q)]^{n_k} [u_l(q)]^{n_l} \\
&\quad \times [u_m(q)]^{n_m} [u_n(q)]^{n_n} [u_o(q)]^{n_o} \cdots [u_r(q)]^{n_r} dq_1 \cdots dq_n, \tag{2.1.0.25}
\end{aligned}$$

donde las eigenfunciones individuales de  $o$  a  $r$  coinciden par a par en la expresión para  $U_s$  y  $U_{s'}$ . Para continuar con la evaluación, consideremos un término

particular, sea

$$u_k(q_1) \cdots u_k(q_{n_k}) u_l(q_{n_k+1}) \cdots u_l(q_{n_k+n_l}) u_o(q_{n_k+n_l+1}) \cdots u_r(q_n), \quad (2.1.0.26)$$

de los términos sucesivos que aparecen en la *segunda* suma sobre las diferentes permutaciones del índice de partículas en (2.1.0.25). Podemos encontrar  $n!$  términos sucesivos, por tanto, algunos de ellos puede ser igual a otro.

Habiendo escogido este término, consideremos una asignación particular de los valores de  $\beta$  y  $\gamma$ , sean

$$\beta = 1, \quad \gamma = n_k + 1, \quad (2.1.0.27)$$

cuyo valor será diferente de cero en el integrando. Hay, evidentemente,  $2n_k n_l$  asignaciones, donde  $\beta$  puede tomarse en el rango de  $1, \dots, n_k$  con  $\gamma$  en el rango de  $n_k + 1, \dots, n_k + n_l$  o viceversa. Habiendo hecho esta asignación, contemos el número de términos que aparecen en la *primera* suma sobre las diferentes permutaciones del índice de partículas en (2.1.0.25), que nos lleva a un resultado diferente de cero en el integrando. Evidentemente, habrá

$$(n_k - 1)!(n_l - 1)!(n_m + 1)!(n_n + 1)!n_o! \cdots n_r!, \quad (2.1.0.28)$$

de tales términos, en los cuales  $q_1$  aparece en  $u_m^*(q)$  con  $q_{n_k+1}$  en  $u_n^*(q)$  y el mismo número con  $q_1$  en  $u_n^*(q)$  y  $q_{n_k+1}$  en  $u_m^*(q)$ . Por tanto, tomando en cuenta el número de posibilidades mencionadas arriba para las diferentes opciones a escoger que nos llevan a un resultado de la misma magnitud, y haciendo uso de la normalización de las eigenfunciones individuales, vemos que (2.1.0.25) se reduce a

$$\begin{aligned} V_{mn,kl} &= \frac{1}{2} A'^* A n! 2n_k n_l (n_k - 1)!(n_l - 1)!(n_m + 1)!(n_n + 1)!n_o! \cdots n_r! \\ &\quad \times \iint [u_m^*(q_1)u_n^*(q_2) + u_m^*(q_2)u_n^*(q_1)] V(q_1, q_2) u_k(q_1) u_l(q_2) dq_1 dq_2. \end{aligned} \quad (2.1.0.29)$$

Introduciendo las magnitudes de  $A'$  y  $A$  como se presentó en (2.1.0.22) y usando los símbolos previos  $I_1$  y  $I_2$  para la “integral directa” e “integral de cambio”,

(2.1.0.17) y (2.1.0.18) nos da la siguiente expresión

$$|V_{mn,kl}|^2 = \frac{[n! n_k n_l (n_k - 1)! (n_m + 1)! (n_n + 1)! n_o! \cdots n_r!]^2 |I_1 + I_2|^2}{(n!)^2 (n_k - 1)! (n_l - 1)! (n_m + 1)! (n_n + 1)! n_k! n_l! n_m! n_n! (n_o!)^2 \cdots (n_r!)^2}, \quad (2.1.0.30)$$

que se reduce a la expresión final

$$|V_{mn,kl}|^2 = |I_1 + I_2|^2 n_k n_l (1 + n_m)(1 + n_n). \quad (2.1.0.31)$$

Esta es la cantidad que determinará, en el caso del gas de Bose-Einstein, la probabilidad de transición en la cual un par de partículas dejan el estado  $k$  y  $l$  para ir a los estados  $m$  y  $n$ . Comparando (2.1.0.31) con (2.1.0.19), se puede ver que ambas fórmulas se pueden expresar de forma combinada como

$$|V_{mn,kl}|^2 = |I_1 \pm I_2|^2 n_k n_l (1 \pm n_m)(1 \pm n_n), \quad (2.1.0.32)$$

donde el signo superior corresponde al caso de Bose-Einstein y el signo inferior al caso de Fermi-Dirac, y los pares de símbolos  $n_k$ ,  $n_l$  y  $n_m$ ,  $n_n$  denotan el número de partículas presentes originalmente en los estados iniciales y finales donde la transición ocurre. En el caso de Bose-Einstein, cualquier estado puede tener un número ilimitado de partículas, pero en el caso de Fermi-Dirac, los valores posibles estarán limitados al 0 o al 1. En ambos casos, la probabilidad de transición será proporcional al número de partículas en los estados donde ocurre la transición.

(c) **Probabilidad de las colisiones dependiente del tiempo.**

Habiendo encontrado la forma específica para los elementos de la matriz de perturbación, ahora podemos estudiar las probabilidades para los diferentes tipos de colisiones en los gases de Bose-Einstein o Fermi-Dirac. Por ello, describiremos las colisiones con la teoría de perturbación dependiente del tiempo. Primero pondremos atención al hecho de que, la eigenfunción individual  $u_k(q)$  para una sola partícula en un contenedor de algún tamaño considerable correspondería (excepto para los estados más bajos de energía) prácticamente a un espectro continuo de energías no perturbadas  $\epsilon_k$ . Por tanto, en un tiempo finito de observación  $\tau$ , no podemos especificar los eigenestados específicos ocupados por las moléculas, tal como lo estipula el principio de incertidumbre

de energía-tiempo de Mandelstam-Tamm

$$\tau \Delta \epsilon \geq \hbar. \quad (2.1.0.33)$$

Por esta razón, no podemos tampoco especificar de manera precisa los estados energéticos  $k$ ,  $l$  y  $m$ ,  $n$  que estarán presentes durante la transición.

Con esta consideración, procederemos a tratar el espectro continuo de estados para una sola partícula como un espectro dividido en grupos de estados, cuyo rango de energía será el mismo para todos, sea  $\Delta \epsilon$ , tal que cumpla con la relación de incertidumbre de Mandelstam-Tamm (2.1.0.33), para un tiempo de observación. Usaremos las letras griegas  $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\dots$  para designar los diferentes grupos de estados en vez de las letras latinas, que denotan los estados precisos y tomará el número preciso de estados  $k$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $\dots$  en los diferentes grupos de energía de ancho  $\Delta \epsilon$  designado por los símbolos  $g_\kappa$ ,  $g_\lambda$ ,  $g_\mu$ ,  $g_\nu, \dots$ . La condición del sistema ahora se puede especificar correspondientemente con las posibilidades observacionales dando el número de partículas  $n_\kappa$ ,  $n_\lambda$ ,  $n_\mu$ ,  $n_\nu, \dots$  en los diferentes grupos de estados, y los diferentes tipos de colisiones se pueden especificar declarando los grupos de estados, sean  $\kappa$ ,  $\lambda$  y  $\mu$ ,  $\nu$ , que están involucrados en la transición.

Ahora procederemos a hacer el cálculo de las probabilidades de transición.

Tomaremos la condición inicial del gas al tiempo  $t = 0$  como uno en el cual hay  $n_\kappa$ ,  $n_\lambda$ ,  $n_\mu$ ,  $n_\nu$  partículas en los grupos de estados indicados. También tomaremos la transición como se especifica

$$\begin{aligned} n_\kappa &\rightarrow n_\kappa - 1 & n_\mu &\rightarrow n_\mu + 1, \\ n_\lambda &\rightarrow n_\lambda - 1 & n_\nu &\rightarrow n_\nu + 1. \end{aligned} \quad (2.1.0.34)$$

El número de partículas presentes al tiempo  $t = 0$  en los estados correspondientes a los grupos  $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$  y  $\nu$  no necesitan especificarse mientras no estén involucrados en el cálculo. El método de variación de constantes se debe aplicar para calcular la probabilidad de encontrar a un tiempo posterior  $t = t'$  que la transición (2.1.0.34) se efectuó. Para aplicar el método de variación de constantes, desde y hacia estados bien definidos, usaremos las letras  $i$  y  $f$  para designar estados bien definidos del gas que están acorde respectivamente a las condiciones inicial y final del gas, los cuales fueron burdamente especificados

anteriormente con los números de ocupación

$$(n_\kappa, n_\lambda, n_\mu, n_\nu) \quad \text{y} \quad (n_\kappa - 1, n_\lambda - 1, n_\mu + 1, n_\nu + 1),$$

de los grupos de eigenestados de las partículas de interés. Empleando los símbolos  $c_i(t)$  y  $c_f(t)$  para los correspondientes coeficientes de probabilidad, tomaremos la siguiente expresión al tiempo  $t = 0$ ,

$$\sum_i W_i(0) = \sum_i c_i^*(0)c_i(0) = 1, \quad (2.1.0.35)$$

que corresponde a la probabilidad de encontrar al sistema en algún estado  $i$ -ésimo, que a su vez, corresponde con la condición inicial especificada para el sistema, cuyo valor es la unidad al sumar sobre todos los estados. De la misma manera la probabilidad cero será

$$c_f(0) = 0, \quad (2.1.0.36)$$

la correspondiente a encontrar al sistema en algún estado  $f$  correspondiente a la condición final de interés.

Ahora encontraremos los coeficientes  $c$  para un estado particular  $f$  al tiempo  $t$ . Haciendo uso de la integración aproximada de la ecuación de Schrödinger podemos escribir

$$c_f(t) = \sum_i V_{fi} \frac{e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(E_f^0 - E_i^0)t} - 1}{E_i^0 - E_f^0} c_i(0), \quad (2.1.0.37)$$

donde  $V_{fi}$  es el elemento de la matriz de perturbación en la transición entre los estados  $i$  y  $f$ . Además, podemos escribir el complejo conjugado como

$$c_f^*(t) = \sum_{i'} V_{fi'}^* \frac{e^{-\frac{2\pi i}{\hbar}(E_f^0 - E_{i'}^0)t} - 1}{E_{i'}^0 - E_f^0} c_{i'}^*(0). \quad (2.1.0.38)$$

Sumando sobre  $f$  encontramos una expresión para la probabilidad de encontrar



al sistema en la condición inicial a un tiempo  $t$

$$\begin{aligned} \sum_f W_f(t) &= \sum_f c_f^*(t) c_f(t) \\ &= \sum_f \sum_{i'} \sum_i V_{fi'}^* V_{fi} \frac{e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(E_f^0 - E_i^0)t} - 1}{E_i^0 - E_f^0} \frac{e^{-\frac{2\pi i}{\hbar}(E_f^0 - E_i^0)t} - 1}{E_i^0 - E_f^0} c_{i'}^*(0) c_i(0). \end{aligned} \quad (2.1.0.39)$$

Si queremos encontrar un valor para [\(2.1.0.39\)](#), necesitamos una forma específica de las funciones  $c_i(0)$  y  $c_{i'}(0)$ . Por tanto, usaremos los métodos de la Mecánica Estadística para obtener los respectivos promedios estadísticos que asociaríamos con las mediciones. Para hacer esto, analizaremos el comportamiento del operador Matriz Densidad, para un sistema descrito por el conjunto representativo o ensamble microcanónico, es decir, ensamble representativo apropiado acorde con la hipótesis de igualdad de probabilidades a priori y la hipótesis de fases aleatorias. Consecuentemente, la matriz de densidad al tiempo  $t = 0$  toma la siguiente forma

$$\rho_{ii'} = \overline{c_{i'}^*(0) c_i^*} = \begin{cases} \frac{1}{G_i} \delta_{i'i} & (\text{estado } i \text{ que está en el grupo } G_i) \\ 0 & (\text{estado } i \text{ que no está en el grupo } G_i), \end{cases} \quad (2.1.0.40)$$

donde  $G_i$  es el número total de estados precisos que corresponde a nuestra condición inicial especificada. Aplicando [\(2.1.0.40\)](#) a [\(2.1.0.39\)](#) obtenemos

$$P_f(t) = \sum_f \overline{W}_f(t) = \frac{4}{G_i} \sum_f \sum_i |V_{fi}|^2 \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\hbar} (E_f^0 - E_i^0)t}{(E_f^0 - E_i^0)^2}. \quad (2.1.0.41)$$

Ahora introduciremos el número de partículas  $n_k, n_l, n_m, n_n$  en cada una de las  $g_\kappa, g_\lambda, g_\mu, g_\nu$  de los estados individuales  $k, l, m, n$  que caracterizarán los grupos de interés. Será necesario especificar los estados particulares  $k, l, m, n$  que están en la transición para cualquier estado final  $f$  asociado con los estados iniciales. De esta manera, la suma sobre  $f$  será una suma sobre cada uno de los estados particulares  $k, l, m, n$ , que es una suma cuádruple. Usando esta notación sobre  $|V_{ij}|^2, E_f^0 - E_i^0$  obtenemos

$$P_f(t) = \frac{4}{G_i} \sum_i \sum_{k,l,m,n} |I_1 \pm I_2|^2 n_k n_l (1 \pm n_m) (1 \pm n_n) \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\hbar} (\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_k - \epsilon_l)t}{(\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_k - \epsilon_l)^2}. \quad (2.1.0.42)$$

Introduciremos algunas aproximaciones a continuación. Consideremos primeramente que  $I_1$  y  $I_2$  son prácticamente iguales para cualquier conjunto de estados individuales escogidos de los grupos  $\kappa, \lambda, \mu, \nu$ . También asignaremos para cada número de partículas  $n$  el valor medio de sus respectivos grupos, que es

$$n_k = \frac{n_\kappa}{g_\kappa}, \quad n_l = \frac{n_\lambda}{g_\lambda}, \quad n_m = \frac{n_\mu}{g_\mu}, \quad n_n = \frac{n_\nu}{g_\nu}; \quad (2.1.0.43)$$

y finalmente, podemos ver que la suma sobre los estados iniciales  $i$  se cancela por el factor  $1/G_i$  y, por tanto, obtendremos

$$P_f(t) = 4|I_1 \pm I_2|^2 \frac{n_\kappa n_\lambda}{g_\kappa g_\lambda} \left(1 \pm \frac{n_\mu}{g_\mu}\right) \left(1 \pm \frac{n_\nu}{g_\nu}\right) \sum_{k,l,m,n} \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\hbar} (\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_k - \epsilon_l)t}{(\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_k - \epsilon_l)^2}. \quad (2.1.0.44)$$

Podemos aproximar la primera suma como una integral introduciendo la siguiente densidad de estados de energía

$$dn = \frac{g_\nu}{\Delta\epsilon} d\epsilon_n. \quad (2.1.0.45)$$

Con esta cantidad, la suma se puede reemplazar por la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \sum_{k,l,m,n} \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\hbar} (\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_k - \epsilon_l)t}{(\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_k - \epsilon_l)^2} &= \\ &= \frac{g_\nu}{\Delta\epsilon} t \sum_{k,l,m} \int_{\epsilon}^{\epsilon+\Delta\epsilon} \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\hbar} (\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_k - \epsilon_l)t}{(\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_k - \epsilon_l)^2 t^2} d[(\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_k - \epsilon_l)t]. \end{aligned} \quad (2.1.0.46)$$

En la ecuación (2.1.0.46),  $\epsilon_n$  será tratada como variable y las siguientes cantidades  $\epsilon_m, \epsilon_l, \epsilon_k$  y  $t$  serán tratadas como parámetros.

Es importante remarcar que para valores suficientemente grandes de  $t$ , habrá contribuciones notables a la integral cuando tenemos la siguiente relación

$$\epsilon_n \approx \epsilon_k + \epsilon_l - \epsilon_m, \quad (2.1.0.47)$$

dado que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\hbar} (\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_k - \epsilon_l)t}{(\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_k - \epsilon_l)^2 t^2} = 0, \quad (2.1.0.48)$$

se satisface cuando  $\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_k - \epsilon_l$  es muy grande.

Con lo anterior, podemos considerar los siguientes casos:

En primer lugar, se puede restringir las posibilidades para transiciones apreciables a casos donde las energías para el grupo de estados  $\kappa, \lambda, \mu, \nu$  satisface la ecuación de conservación

$$\epsilon_\mu + \epsilon_\nu = \epsilon_\kappa + \epsilon_\lambda. \quad (2.1.0.49)$$

Y en segundo lugar, podemos reemplazar la integral por el valor  $\pi^2/\hbar$ . Esto solo si los límites de integración van de menos infinito hasta infinito. Por tanto, la ecuación (2.1.0.46) se transforma en

$$P_f(t) = \frac{4\pi^2}{\hbar} \frac{|I_1 \pm I_2|^2}{\Delta\epsilon} n_\kappa n_\lambda (g_\mu \pm n_\mu)(g_\nu \pm n_\nu)t. \quad (2.1.0.50)$$

Si definimos la siguiente expresión

$$Z_{\kappa\lambda,\mu\nu} = A_{\kappa\lambda,\mu\nu} n_\kappa n_\lambda (g_\mu \pm n_\mu)(g_\nu \pm n_\nu), \quad (2.1.0.51)$$

donde  $A_{\kappa\lambda,\mu\nu}$  se introdujo como una abreviación para los factores dentro de las integrales  $I_1$  y  $I_2$ . Podemos observar que entonces

$$A_{\mu\nu,\kappa\lambda} = A_{\kappa\lambda,\mu\nu}. \quad (2.1.0.52)$$

Esta relación es la que usa Tolman para probar el teorema  $H$  cuántico para sistemas espacialmente homogéneos, el cual analizaremos de manera breve a continuación.

## 2.2. La formulación de Tolman para el teorema $H$

Primeramente, definiremos la funcional  $H$  para sistemas cuánticos como

$$H = -\ln G, \quad (2.2.0.1)$$

donde  $G$  denota el número de estados cuánticos del gas que corresponden con su condición inicial. Si consideramos un gas de  $n$  partículas similares encerrado en un volumen  $V$ , el número de estados cuánticos  $G$  será, en el caso de un gas de Bose-

Einstein

$$G = \prod_{\kappa} \frac{(n_{\kappa} - g_{\kappa} - 1)!}{n_{\kappa}!(g_{\kappa} - 1)!}, \quad (2.2.0.2)$$

y en el caso de un gas de Fermi-Dirac

$$G = \prod_{\kappa} \frac{g_{\kappa}!}{n_{\kappa}!(g_{\kappa} - n_{\kappa})!}. \quad (2.2.0.3)$$

Tomando el logaritmo y la aproximación de Stirling sobre (2.2.0.2) y (2.2.0.3), encontramos la siguiente expresión reuniéndolas en una sola forma

$$H = \sum_{\kappa} [n_{\kappa} \ln n_{\kappa} - (n_{\kappa} \pm g_{\kappa}) \ln(g_{\kappa} \pm n_{\kappa}) \pm g_{\kappa} \ln g_{\kappa}], \quad (2.2.0.4)$$

donde los signos superiores corresponden al caso de Bose-Einstein y los signos inferiores al caso de Fermi-Dirac. Para probar la propuesta de Tolman del teorema  $H$  cuántico, necesitamos analizar el cambio de  $H$  con respecto al tiempo, cuya expresión, que se puede deducir de (2.2.0.4), toma la siguiente forma

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{\kappa} [\ln n_{\kappa} - \ln(g_{\kappa} \pm n_{\kappa})] \frac{dn_{\kappa}}{dt}. \quad (2.2.0.5)$$

Note que para conocer el comportamiento de  $dH/dt$ , es necesario conocer el comportamiento de  $dn_{\kappa}/dt$ . Análogamente al procedimiento usado en el tratamiento clásico, el último término debe poderse extraer de la ecuación de evolución temporal para el número medio de ocupación de los estados cuánticos. Dicha ecuación hasta la fecha no ha sido desarrollada de manera general en términos de la función de distribución del sistema. Sin embargo, existen diferentes ecuaciones en la literatura que toman el rol de la ecuación de transporte cuántica (usado como variable principal alguna otra cantidad). En la propuesta de Tolman, la ecuación que juega el rol de la ecuación cuántica de transporte se obtiene haciendo uso de las simetrías del tensor  $Z$  (2.1.0.51), cuya expresión es

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\kappa}}{dt} = & - \sum_{\lambda, (\mu\nu)} A_{\kappa\lambda, \mu\nu} n_{\kappa} n_{\lambda} (g_{\mu} \pm n_{\mu})(g_{\nu} \pm n_{\nu}) \\ & + \sum_{\lambda, (\mu\nu)} A_{\mu\nu, \kappa\lambda} n_{\mu} n_{\nu} (g_{\kappa} \pm n_{\kappa})(g_{\lambda} \pm n_{\lambda}). \end{aligned} \quad (2.2.0.6)$$

De (2.2.0.6), efectuando algunas operaciones algebraicas, la derivada temporal de la funcional  $H$  toma la siguiente forma

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & -\frac{1}{2} \sum_{(\kappa\lambda),(\mu\nu)} A_{\kappa\lambda,\mu\nu} [n_\kappa n_\lambda (g_\mu \pm n_\mu)(g_\nu \pm n_\nu) - n_\mu n_\nu (g_\kappa \pm n_\kappa)(g_\lambda \pm n_\lambda)] \\ & \times \ln \left[ \frac{n_\kappa n_\lambda (g_\mu \pm n_\mu)(g_\nu \pm n_\nu)}{n_\mu n_\nu (g_\kappa \pm n_\kappa)(g_\lambda \pm n_\lambda)} \right]. \end{aligned} \quad (2.2.0.7)$$

Note que la ecuación (2.2.0.7) tiene la forma

$$A(x - y) \ln \frac{x}{y}, \quad (2.2.0.8)$$

donde  $A$ ,  $x$ ,  $y$  son cantidades positivas. Tal como ocurre en el caso clásico, esta forma funcional es positivo definida. Por tanto, tomando en cuenta el signo global de (2.2.0.7), podemos concluir que

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (2.2.0.9)$$

En este capítulo hemos analizado el teorema H cuántico propuesto por Tolman que, hasta nuestros días, es considerado válido por la comunidad científica. Sin embargo, esta propuesta carece de la generalidad que tiene su contraparte clásica. En este contexto, la falta del principio de correspondencia entre la ecuación de transporte y la hipótesis de caos molecular, y la no aplicabilidad a sistemas inhomogéneos son ejemplos de esto. Es importante mencionar que el principio de correspondencia entre las funcionales H clásico y cuántico, es esencial debido a que, por construcción de la Mecánica Cuántica, todos los fenómenos clásicos se deben reproducir bajo una aproximación adecuada.

Con el objetivo de alcanzar la generalidad y validez del teorema H cuántico para poder describir sistemas reales fuera de equilibrio, desarrollamos en este trabajo de tesis las bases de un método alternativo. Este método busca describir la evolución al equilibrio de sistemas espacialmente inhomogéneos, teniendo en cuenta el principio de correspondencia entre las funcionales  $H$  clásica y cuántica. Además, este método se basa en el uso del procedimiento variacional, inspirado del principio de Hamilton, y la división del volumen total en celdas de igual volumen. Para darle validez a esta propuesta, iniciaremos con el caso clásico en el siguiente capítulo. Esto con el propósito de recobrar algunos resultados obtenidos por Boltzmann.

# Capítulo 3

## Resultados: Sistemas espacialmente inhomogéneos

En los capítulos [1](#) y [2](#), se hizo una revisión resumida de la teoría, tanto clásica como cuántica, que se necesita para demostrar y entender el teorema  $H$ . Sin embargo, la formulación del teorema  $H$  propuesto por Tolman solo aplica para sistemas espacialmente homogéneos. Por ello, en este capítulo, desarrollamos un esquema basado en celdas para describir a un sistema, ya sea clásico o cuántico, espacialmente inhomogéneo, suponiendo que en cada celda es válida la hipótesis de equilibrio local. Esta hipótesis considera que existe una relación entre las variables termodinámicas y la temperatura, en cada celda, es decir, la ecuación de estado. De esta forma podemos definir las variables termodinámicas, tales como la presión, el potencial químico, la temperatura, entre otras.

En la sección [3.1.1](#) aplicamos el esquema de celdas a los sistemas clásicos para poder reproducir algunos resultados de la mecánica estadística y así darle mayor validez a este esquema. En la sección [3.1.2](#) demostramos el teorema  $H$ . En la sección [3.1.3](#) obtenemos la ecuación de razón de cambio de Boltzmann utilizando la funcional  $H$  y el método variacional.

A partir de la sección [3.2](#), utilizamos el esquema de celdas aplicado a sistemas cuánticos. En la sección [3.2.1](#) obtenemos las funciones de distribución para los gases diluidos cuánticos vía el método variacional y una expresión para la entropía en gases cuánticos y, finalmente, en la sección [3.2.2](#) demostramos el teorema  $H$ .

---

## 3.1. Sistemas clásicos

### 3.1.1. Forma de la funcional $H$ para sistemas en equilibrio

En la demostración de Boltzmann del teorema  $H$ , se parte de la suposición de que la función de distribución es espacialmente homogénea. Para introducir las inhomogeneidades espaciales, debido a que Boltzmann pretendía encontrar la forma de la función de distribución de gases en equilibrio. Sin embargo, el análisis de la evolución del tiempo en las inhomogeneidades no se realiza explícitamente. En esta sección hacemos un análisis detallado de la evolución de las inhomogeneidades al equilibrio considerando un sistema de volumen  $V$  dividido en celdas, cuya funcional  $H$  la definimos como

$$H'(t) = \sum_{M=1}^K \int f_M(\vec{v}, t) \ln f_M(\vec{v}, t) d^3v. \quad (3.1.1.1)$$

Esta situación fue analizada también por Kesting [\[27\]](#) con un enfoque diferente (ver apéndice B.)

La funcional  $H'$  describe a un sistema con una energía global  $E$ , un número global de partículas clásicas libres  $N$ , un volumen global  $V$  y una temperatura global  $T$ . Además, se considera que el sistema en cuestión está conformado por un conjunto de  $K$  celdas pequeñas con un volumen constante  $\delta V$ , cuya función de distribución local es  $f_M(\vec{v}, t)$ . La función de distribución dependerá de la posición de la celda (denotada por el subíndice  $M$ ), la velocidad  $\vec{v}$  y el tiempo  $t$ . Sin pérdida de generalidad, se escoge que todas las celdas tengan el mismo volumen ( $\delta V_M = V/K, \forall M$ ). Cada celda tendrá su potencial químico local  $\mu_M$ , su funcional  $H'$  local  $H'_M$ , su número local de partículas  $\mathcal{N}'_M$  y su energía local  $\mathcal{E}'_M$ .

En términos de la función de distribución local y el espectro de energía continuo de cada celda  $\epsilon(\vec{v})$ ,  $H'_M$ ,  $\mathcal{N}'_M$  y  $\mathcal{E}'_M$  están dadas por

$$H'_M = \int f_M(\vec{v}, t) \ln f_M(\vec{v}, t) d^3v, \quad (3.1.1.2)$$

$$\mathcal{N}'_M = \int f_M(\vec{v}, t) d^3v \quad y$$

$$\mathcal{E}'_M = \int f_M(\vec{v}, t) \epsilon(\vec{v}) d^3v. \quad (3.1.1.3)$$

Cuando el sistema alcanza el estado de equilibrio, el número local de partículas y la energía local no dependen de la celda y todas alcanzan un mismo valor, esto es

$$\mathcal{N}'_M = \mathcal{N}' \equiv \bar{\mathcal{N}}'; \quad \mathcal{E}'_M = \mathcal{E}' \equiv \bar{\mathcal{E}}'. \quad (3.1.1.4)$$

Las partículas, como se dijo anteriormente, son consideradas libres, es decir, que las partículas no interaccionan entre sí. Además, se supone que el sistema en cuestión es un sistema aislado, esto implica que el número de partículas global y la energía global se conservan. Por tanto, el sistema debe satisfacer las siguientes restricciones

$$\sum_{M=1}^K \int f_M(\vec{v}, t) d^3v = N, \quad \sum_{M=1}^K \int f_M(\vec{v}, t) \epsilon(\vec{v}) d^3v = E, \quad (3.1.1.5)$$

donde la primera restricción es la conservación del número de partículas global y la segunda corresponde a la conservación de la energía global.

Note que la funcional modificada (3.1.1.1) contiene la función de distribución espacialmente inhomogénea de las celdas, pero guarda la misma forma que la funcional  $H$  clásica.

Inspirados por el principio de Hamilton, se maximiza  $H'$  con las restricciones (3.1.1.5) para obtener la función de distribución en equilibrio para un gas clásico usando el método de los multiplicadores de Lagrange, obteniendo así la siguiente relación

$$\begin{aligned} \frac{\delta H'}{\delta f_J(\vec{v}')} &= \sum_{M=1}^K \int \frac{\delta}{\delta f_J(\vec{v}')} [f_M(\vec{v}) \ln f_M(\vec{v})] d^3v - \sum_{M=1}^K \alpha_M \int \frac{\delta f_M(\vec{v})}{\delta f_J(\vec{v}')} d^3v \\ &\quad - \sum_{M=1}^K \beta_M \int \epsilon(\vec{v}) \frac{\delta f_M(\vec{v})}{\delta f_J(\vec{v}')} d^3v \\ &= \ln f_J(\vec{v}') + 1 - \alpha_J - \beta_J \epsilon(\vec{v}') = 0. \end{aligned} \quad (3.1.1.6)$$

Despejando la función de distribución se obtiene

$$\begin{aligned} \ln f_J(\vec{v}') = \alpha_J + \beta_J \epsilon(\vec{v}') - 1 &\Rightarrow f_J(\vec{v}') = e^{\alpha_J + \beta_J \epsilon(\vec{v}') - 1} \\ &= C e^{\alpha_J + \beta_J \epsilon(\vec{v}')}, \end{aligned} \quad (3.1.1.7)$$

donde  $C$  es una constante de normalización.

Cuando el sistema alcanza el equilibrio, el sistema se vuelve homogéneo. Esto implica que las funciones de distribución y los multiplicadores de Lagrange de cada



celda son las mismas. Por tanto, es lógico que los multiplicadores de Lagrange y las funciones de distribución no dependerán del subíndice  $J$ , esto es

$$f(\vec{v}) = Ce^{\alpha + \beta\epsilon(\vec{v})} \equiv \bar{f}(\vec{v}), \quad (3.1.1.8)$$

donde  $\alpha = -\mu/(kT)$ ,  $\beta = 1/(kT)$ ,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura del sistema. Además, la suma  $\alpha + \beta\epsilon(\vec{v})$  es positiva. Esta propiedad se usará en la sección [3.1.2](#).

Por otro lado, podemos reescribir [\(3.1.1.1\)](#) como

$$H'(t) = \int \sum_{M=1}^K [f(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t)] d^3v = K \int f(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t) d^3v = KH(t), \quad (3.1.1.9)$$

donde

$$H(t) = \int f(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t) d^3v. \quad (3.1.1.10)$$

Por otro lado, se sabe de las condiciones iniciales del gas que el número de partículas en el espacio  $\mu$  ( $f(\vec{v}, t)$ ) es muy grande comparado con el número de celdas  $P$ . Por tanto, de la siguiente expresión

$$\int Kf(\vec{v}, t) \ln [Kf(\vec{v}, t)] d^3v = \int [(K \ln K)f(\vec{v}, t) + Kf(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t)] d^3v, \quad (3.1.1.11)$$

el primer término del miembro derecho de la ecuación [\(3.1.1.11\)](#) puede desaparecer y, consecuentemente, se concluye que

$$\int f'(\vec{v}, t) \ln f'(\vec{v}, t) d^3v = K \int f(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t) d^3v; \quad f'(\vec{v}, t) = Kf(\vec{v}, t). \quad (3.1.1.12)$$

Por medio de la ecuación [3.1.1.12](#), se puede notar que el esquema propuesto en este trabajo reproduce la propiedad aditiva de la entropía [\[1\]](#) cuando el sistema alcanza el equilibrio global.

### 3.1.2. Prueba del teorema $H$

Para probar el teorema  $H$  (usando [\(3.1.1.1\)](#) como funcional), se supondrá que la función de distribución  $f_M(\vec{v}, t)$  debe satisfacer lo siguiente: Todas las celdas satisfacen la hipótesis de equilibrio local y cada celda tiene asociada una función de

<sup>1</sup>Para mayor detalle, puede consultar la referencia [\[32\]](#).

distribución. Cada celda, cuando alcance el equilibrio global, tendrá un número de partículas  $\bar{N}$  y una energía  $\bar{\mathcal{E}}$  definidas como

$$\bar{N} = \int \bar{f}(\vec{v})d^3v; \quad \bar{\mathcal{E}} = \int \bar{f}(\vec{v})\epsilon(\vec{v})d^3v, \quad (3.1.2.1)$$

que es la misma para todas las celdas. Además, se supone que la función de distribución de cada celda se puede describir como una desviación respecto de su número de partículas  $\bar{N}$  y su energía  $\bar{\mathcal{E}}$  de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \int f_M(\vec{v}, t)d^3v &= \bar{N} + \Delta_M(t), \\ \int f_M(\vec{v}, t)\epsilon(\vec{v})d^3v &= \bar{\mathcal{E}} + \delta_M(t), \end{aligned} \quad (3.1.2.2)$$

donde  $\Delta_M(t), \delta_M(t)$  representan una desviación con respecto al número de partículas  $\bar{N}$  y la energía  $\bar{\mathcal{E}}$  respectivamente, con  $\Delta_M(t) \ll \bar{N}$  y  $\delta_M(t) \ll \bar{\mathcal{E}}$ , tomando en cuenta que  $\Delta_M(t), \delta_M(t)$  son suficientemente grandes para no ser consideradas como fluctuaciones del sistema. Estas condiciones describen a un sistema fuera del equilibrio, pero no muy lejos de su estado de equilibrio. Esto corresponde a un sistema perturbado que sufrirá un *proceso de relajación* <sup>2</sup>. Por otro lado, las ecuaciones (3.1.2.2) corresponden a las ecuaciones de balance del sistema, es decir, son análogas a la función de transporte de Boltzmann, la cual es una ecuación de balance.

Si desarrollamos la derivada temporal de (3.1.1.1) se obtiene lo siguiente

$$\frac{dH'}{dt} = \sum_{M=1}^K \int [1 + \ln f_M(\vec{v}, t)] \dot{f}_M(\vec{v}, t)d^3v. \quad (3.1.2.3)$$

Tal como en el caso clásico, donde usamos la ecuación de transporte de Boltzmann para demostrar el teorema  $H$  clásico, podríamos usar este mismo paso. Sin embargo, en su lugar se propone un método alternativo para probar el teorema  $H$  clásico que no requiere utilizar la ecuación de transporte de Boltzmann o alguna ecuación de evolución temporal explícita de la función de distribución.

Supondremos que la función de distribución puede escribirse de la siguiente forma

$$f_M(\vec{v}, t) = \bar{f}(\vec{v})(1 + g_M(\vec{v}, t)) : \quad \bar{f}(\vec{v}) \gg \bar{f}(\vec{v})|g_M(\vec{v}, t)|, \quad (3.1.2.4)$$

donde  $f(\vec{v})g_M(\vec{v}, t)$  será la perturbación a la función de distribución  $\bar{f}(\vec{v})$ . A la función  $g_M(\vec{v}, t)$  se denotará, de aquí en adelante, como *desviación*.

<sup>2</sup>La evolución temporal de un sistema perturbado a su estado de equilibrio.

La aproximación (3.1.2.4) se justifica reconociendo que la función de distribución  $f_M(\vec{v}, t)$  se puede escribir como una perturbación de la función de distribución de Maxwell-Boltzmann<sup>3</sup>. En este sentido, si  $g_{nM} = 0$  entonces, la función de distribución toma la forma de la función de distribución del equilibrio.

Usando la aproximación (3.1.2.4), la ecuación (3.1.2.3) se transforma en

$$\frac{dH'}{dt} = \sum_{M=1}^K \int \bar{f}(\vec{v}) [1 + \ln \{ \bar{f}(\vec{v}) + \bar{f}(\vec{v})g_M(\vec{v}, t) \}] \dot{g}_M(\vec{v}, t) d^3v. \quad (3.1.2.5)$$

Aproximamos el término logarítmico de la ecuación (3.1.2.5) a primer orden en su serie de Taylor alrededor de  $\bar{f}_n(\vec{v})g_{nM}(\vec{v}, t) = 0$  como

$$\ln[\bar{f}(\vec{v}) + \bar{f}(\vec{v})g_M(\vec{v}, t)] \approx \ln[\bar{f}(\vec{v})] + g_M(\vec{v}, t). \quad (3.1.2.6)$$

Con la aproximación (3.1.2.6), (3.1.2.5) obtiene la siguiente forma

$$\frac{dH'}{dt} = \sum_{M=1}^K \int \bar{f}(\vec{v}) [1 + \ln \bar{f}(\vec{v}) + g_M(\vec{v}, t)] \dot{g}_M(\vec{v}, t) d^3v, \quad (3.1.2.7)$$

y utilizando (3.1.1.8) en la ecuación anterior, obtenemos

$$\frac{dH'}{dt} = \sum_{M=1}^K \int \bar{f}(\vec{v}) [\alpha + \beta\epsilon(\vec{v})] \dot{g}_M(\vec{v}, t) d^3v + \sum_{M=1}^K \int \bar{f}(\vec{v})g_M(\vec{v}, t)\dot{g}_M(\vec{v}, t) d^3v. \quad (3.1.2.8)$$

Se sabe que la función de distribución  $\bar{f}(\vec{v})$  es positiva y, como se mencionó en la sección 3.1.1, la suma  $\alpha + \beta\epsilon(\vec{v})$  es positiva. Por tanto, de la ecuación (3.1.2.8) solo resta analizar el signo de  $g_M$  y  $\dot{g}_M$ , cuyo comportamiento es aún desconocido. Para que el teorema  $H$  se cumpla, se requiere que  $\dot{g}_M < 0$  y  $g_M\dot{g}_M < 0$ .

Las restricciones (3.1.2.2) se pueden escribir como

$$\begin{aligned} \int \bar{f}(\vec{v})g_M(\vec{v}, t)d^3v = \Delta_M(t) &\Rightarrow \int \bar{f}(\vec{v})\dot{g}_M(\vec{v}, t)d^3v = \dot{\Delta}_M(t), \\ \int \bar{f}(\vec{v})g_M(\vec{v}, t)\epsilon(\vec{v})d^3v = \delta_M(t) &\Rightarrow \int \bar{f}(\vec{v})\dot{g}_M(\vec{v}, t)\epsilon(\vec{v})d^3v = \dot{\delta}_M(t), \end{aligned} \quad (3.1.2.9)$$

<sup>3</sup>Esta aproximación también es conocida como la aproximación de primer orden. Para más detalle, consultar la referencia [1].

y como consecuencia de la siguiente propiedad

$$\sum_{M=1}^K \Delta_M(t) = \sum_{M=1}^K \delta_M(t) = 0, \quad (3.1.2.10)$$

se encuentra que

$$\sum_{M=1}^K \dot{\Delta}_M(t) = \sum_{M=1}^K \dot{\delta}_M(t) = 0. \quad (3.1.2.11)$$

Si se reemplaza (3.1.2.11) en (3.1.2.8), se encuentra que

$$\frac{dH'}{dt} = \sum_{M=1}^K \int \bar{f}(\vec{v}) g_M(\vec{v}, t) \dot{g}_M(\vec{v}, t) d^3v, \quad (3.1.2.12)$$

donde se observa que (3.1.2.8) se redujo a causa de las restricciones del sistema. De la misma forma, para que el teorema  $H$  se cumpla, debe cumplirse que  $\dot{g}_M g_M < 0$ . A continuación mostramos que esta condición se cumple mediante el siguiente tratamiento. La suma sobre  $M$  en (3.1.2.12) se puede expresar en dos sumas como

$$\frac{dH'}{dt} = \sum_J^L \int \bar{f}(\vec{v}) g_J^+(\vec{v}, t) \dot{g}_J^+(\vec{v}, t) d^3v + \sum_J^P \int \bar{f}(\vec{v}) g_J^-(\vec{v}, t) \dot{g}_J^-(\vec{v}, t) d^3v. \quad (3.1.2.13)$$

donde  $L + P = K$ . La celdas del grupo  $L$  corresponden a aquellas que tienen una desviación positiva ( $g_J^+$ ) mientras que las del grupo  $P$  corresponden a aquellas celdas con desviación negativa ( $g_J^-$ ). Se va a relacionar aquellas celdas con desviación positiva con un exceso de partículas y de energía, mientras que aquellas celdas con desviación negativa las relacionaremos con un faltante de partículas y energía. Siguiendo esta idea, la función  $g_M(t)$ , para las celdas que contienen un exceso, ya sea de partículas o de energía, debe decrecer hasta llegar a cero. De manera similar, la función  $g_M(t)$ , para las celdas que tienen un faltante, ya sea de energía o de partículas, debe ir aumentando hasta llegar a cero. Esto se puede escribir en las siguientes condiciones para la desviación y su derivada temporal como

$$\begin{aligned} g_J^+ &= +|g_J^+|; & \dot{g}_J^+ &= -|\dot{g}_J^+|, \\ g_J^- &= -|g_J^-|; & \dot{g}_J^- &= +|\dot{g}_J^-|. \end{aligned} \quad (3.1.2.14)$$

Con las relaciones expresadas en (3.1.2.14), podemos escribir (3.1.2.13) como

$$\frac{dH'}{dt} = - \left[ \sum_J^L \int \bar{f}(\vec{v}) |g_J^+(\vec{v}, t)| |\dot{g}_J^+(\vec{v}, t)| d^3v + \sum_J^P \int \bar{f}(\vec{v}) |g_J^-(\vec{v}, t)| |\dot{g}_J^-(\vec{v}, t)| d^3v \right]. \quad (3.1.2.15)$$

Se puede observar que todas las cantidades presentes en (3.1.2.15) son positivas, por lo que se concluye de (3.1.2.15) que  $dH'/dt < 0$ . Por otro lado, si el sistema se encuentra en el estado de equilibrio, entonces  $g_M = 0$  y  $\dot{g}_M = 0$  para todas las celdas, anulando así (3.1.2.15). Por tanto, se puede concluir que, si el sistema global se encuentra en el estado de equilibrio, entonces  $dH'/dt = 0$ .

Es claro que esta prueba del teorema  $H$  requiere de alguna forma funcional explícita de  $g$  para poder describir a cualquier sistema fuera de equilibrio con inhomogeneidades. Se hablará de una posible forma funcional en el capítulo 4

### 3.1.3. La ecuación de razón de cambio de Boltzmann y la funcional $H$

En esta sección, buscamos recuperar la ecuación de razón de cambio de Boltzmann en el régimen de sistemas no degenerados, a partir de la funcional  $H'$  definida en la sección 3.1.1. Es decir, partiendo de:

$$H'(t) = \sum_{M=1}^K \int f_M(\vec{v}, t) \ln f_M(\vec{v}, t) d^3v, \quad (3.1.3.1)$$

obtendremos la ecuación (1.1.0.9), la cual es

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_v \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left( \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right)_{coll}. \quad (3.1.3.2)$$

Para ello, tomaremos el límite cuando las celdas son infinitesimalmente pequeñas, y además supondremos que sigue siendo válida la hipótesis de equilibrio local en cada elemento diferencial. De esta forma, la suma sobre los elementos de volumen  $M$  se transforma en una integral y la función de distribución tendrá una dependencia explícita de la posición. Por tanto, (3.1.3.1) se transforma en

$$H' = \int \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) \ln f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v d^3r. \quad (3.1.3.3)$$

Tal como se mencionó en la sección [1.3](#), la funcional  $H'$  corresponde en el equilibrio global a una densidad de entropía y, además, de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, la entropía alcanza el valor máximo cuando el sistema alcanza el equilibrio. Así, la siguiente relación se debe satisfacer

$$\delta H' = 0. \quad (3.1.3.4)$$

Si se asume que  $\vec{r} = \vec{r}(t)$  y  $\vec{v} = \vec{v}(t)$ , entonces [\(3.1.3.4\)](#) se transforma en

$$0 = (1 + \ln f) \left( \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \nabla f + \dot{\vec{v}} \cdot \nabla_{\vec{v}} f \right). \quad (3.1.3.5)$$

La ecuación [\(3.1.3.5\)](#) se cumple siempre que  $(1 + \ln f) = 0$  o  $(\partial f / \partial t + \dot{\vec{r}} \cdot \nabla f + \dot{\vec{v}} \cdot \nabla_{\vec{v}} f) = 0$ .

Si se cumple que  $(1 + \ln f) = 0$ , entonces  $f$  es una constante y, por consecuencia,  $(\partial f / \partial t + \dot{\vec{r}} \cdot \nabla f + \dot{\vec{v}} \cdot \nabla_{\vec{v}} f) = 0$ . Por otro lado, si  $f$  no es una constante, entonces se cumple que

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \nabla f + \dot{\vec{v}} \cdot \nabla_{\vec{v}} f = 0. \quad (3.1.3.6)$$

La ecuación [\(3.1.3.6\)](#) solamente es válida cuando el sistema alcanza el equilibrio. Si el sistema se encuentra fuera del equilibrio, la variación de la funcional  $H'$  deberá ser distinta de cero, en específico, debe ser menor que cero, como consecuencia del teorema  $H$ . Por esta razón, es necesario incluir un término extra en [\(3.1.3.6\)](#) tal que pueda compensar que la variación sea menor que cero. Este término corresponde al término de colisiones descrito en [\[1\]](#). Por tanto, la ecuación de razón de cambio de Boltzmann toma la forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \nabla_{\vec{v}} f = \left( \frac{df}{dt} \right)_{coll}, \quad (3.1.3.7)$$

donde  $\vec{F}$  es la fuerza externa y  $m$  es la masa de las partículas.

Durante esta sección, se mostró que el esquema desarrollado en este trabajo es consistente con algunos resultados de la mecánica estadística para los sistemas clásicos. Bajo esta premisa, se aplicará este esquema a los gases diluidos cuánticos, que se desarrollará en la siguiente sección.

## 3.2. Sistemas cuánticos

El teorema  $H$  es considerado todavía un pilar donde se sustenta la física estadística clásica. Desafortunadamente, a pesar de múltiples intentos, la generalidad del teorema  $H$  clásico no tiene un análogo cuántico lo suficientemente bueno, tal como hemos expuesto al principio de este trabajo. En esta sección, se propone y se analiza un teorema  $H$  cuántico alternativo usando el método variacional, tal como se hizo en la sección [3.1](#).

### 3.2.1. Forma de la funcional $H$ para sistemas en equilibrio

Considere un gas diluido aislado perfectamente en un contenedor de volumen  $V$ , con una energía total  $E$ , un número total de partículas  $N$ , que pueden ser bosones o fermiones libres. Para el propósito de este trabajo de tesis, se divide el volumen  $V$  en  $K$  celdas pequeñas con un volumen constante  $\delta V_M = V/K$  ( $M = 1, \dots, K$ ) igual para todas, temperatura  $T_M$ , energía  $\mathcal{E}_M$ , número de partículas  $\mathcal{N}_M$  y una función de distribución  $\{f_{nM}(t)\}$ . De aquí en adelante se usará la siguiente notación:

$$f_{nM}(t) \equiv f(\vec{r}_M, \epsilon_n, t), \quad (3.2.1.1)$$

donde  $\vec{r}_M$  es el radio vector que apunta al centro de la celda  $M$ -ésima.  $f_{nM}(t)$  representa el número de partículas contenidas en la celda  $M$ -ésima que ocupan el nivel de energía  $\epsilon_n$  al tiempo  $t$ . Dado que se ha considerado que las partículas son libres, los niveles de energía no dependen de las propiedades de las celdas, es decir, el espectro de energías,  $\{\epsilon_n\}$ , es el mismo para todas las celdas y, por tanto, no es necesario agregar al espectro  $\epsilon_n$  el índice  $M$ .

Se propone la siguiente funcional como una función  $H$  alternativa para gases diluidos cuánticos espacialmente inhomogéneos<sup>4</sup>:

$$\mathcal{H}(t) = \sum_{M=1}^K \sum_n \left[ f_{Mn}(t) \ln f_{Mn}(t) \pm \left(1 \mp f_{Mn}(t)\right) \ln(1 \mp f_{Mn}(t)) \right] \delta V_M. \quad (3.2.1.2)$$

Aquí, el signo superior e inferior corresponde a fermiones y bosones respectivamente. Además, cada celda tiene asociados un potencial químico  $\mu$  local y una funcional  $\mathcal{H}$ ,

<sup>4</sup>La funcional  $\mathcal{H}$  definida en [\(3.2.1.2\)](#) fue inspirada en la forma de la funcional  $H$  [\(2.2.0.4\)](#) obtenida por Tolman.

esta última está definida como

$$\mathcal{H}_M = \sum_n [f_{Mn}(t) \ln f_{Mn}(t) \pm (1 \mp f_{Mn}(t)) \ln(1 \mp f_{Mn}(t))] \delta V_M. \quad (3.2.1.3)$$

Por tanto,  $\mathcal{N}_M$  y  $\mathcal{E}_M$  como funciones del tiempo están dadas por

$$\mathcal{N}_M = \sum_n f_{Mn}(t) \delta V_M, \quad (3.2.1.4)$$

y

$$\mathcal{E}_M = \sum_n f_{Mn}(t) \epsilon_n \delta V_M, \quad (3.2.1.5)$$

que están restringidas para el sistema global por las restricciones micro-canónicas

$$\begin{aligned} \sum_{M=1}^K \left[ \sum_n f_{Mn}(t) \delta \epsilon_n \right] &= \sum_{M=1}^K \mathcal{N}_M = N, \\ \sum_{M=1}^K \left[ \sum_n f_{Mn}(t) \epsilon_n \delta \epsilon_n \right] &= \sum_{M=1}^K \mathcal{E}_M = E. \end{aligned} \quad (3.2.1.6)$$

Aplicando el método variacional a  $\mathcal{H}$  y usando los multiplicadores de Lagrange  $\{\alpha_M\}$  y  $\{\beta_M\}$  obtenemos lo siguiente

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta f_{Jk}} &= \sum_M \sum_n \frac{\delta}{\delta f_{Jk}} [f_{Mn} \ln f_{Mn} \pm (1 \mp f_{Mn}) \ln(1 \mp f_{Mn})] \delta \epsilon_n - \sum_M \alpha_M \sum_n \frac{\delta f_{Mn}}{\delta f_{Jk}} \\ &\quad - \sum_M \beta_M \sum_n \epsilon_{Mn} \frac{\delta f_{Mn}}{\delta f_{Jk}} \\ &= \sum_M \sum_n \left[ \ln f_{Mn} \frac{\delta f_{Mn}}{\delta f_{Jk}} + \frac{\delta f_{Mn}}{\delta f_{Jk}} (\pm) (\mp) \ln(1 \mp f_{Mn}) \frac{\delta f_{Mn}}{\delta f_{Jk}} (\mp) (\pm) \frac{\delta f_{Mn}}{\delta f_{Jk}} \right] \delta \epsilon_n \\ &\quad - \sum_M \alpha_M \sum_n \delta_{MJ} \delta_{nk} - \sum_M \beta_M \sum_n \epsilon_{Mn} \delta_{MJ} \delta_{nk} \\ &= \sum_M \sum_n [(\ln f_{Mn} + 1 (\pm) (\mp) \ln(1 \mp f_{Mn}) (\mp) (\pm) 1) \delta_{MJ} \delta_{nk}] \delta \epsilon_n - \alpha_M - \beta_M \epsilon_{Mn} \\ &= \ln f_{Mn} - \ln(1 \mp f_{Mn}) - \alpha_M - \beta_M \epsilon_{Mn} = 0, \end{aligned} \quad (3.2.1.7)$$

por tanto

$$\ln \left( \frac{1 \mp f_{Mn}(t)}{f_{Mn}(t)} \right) = -\alpha_M(t) - \beta_M(t) \epsilon_n. \quad (3.2.1.8)$$



Resolviendo para  $f_{nM}(t)$  obtenemos

$$f_{Mn}(t) = \frac{1}{e^{-\alpha_M(t) - \beta_M(t)\epsilon_n} \pm 1}. \quad (3.2.1.9)$$

Así, en la aproximación de orden cero, la forma de la función de distribución en el equilibrio se conserva.

Si el sistema está en equilibrio, la temperatura se vuelve homogénea en todo el sistema, así como el número local de partículas, la energía local y los multiplicadores de Lagrange, cuyas expresiones no dependerán del número de celda. Esto se describe de la siguiente forma

$$\mathcal{N}_M(t \rightarrow \infty) \equiv \bar{N} = N/K, \quad (3.2.1.10)$$

$$\mathcal{E}_M(t \rightarrow \infty) \equiv \bar{E} = E/K, \quad (3.2.1.11)$$

$$\alpha_M(t \rightarrow \infty) = \bar{\alpha}, \quad \forall M, \quad (3.2.1.12)$$

$$\beta_M(t \rightarrow \infty) = \bar{\beta}, \quad \forall M. \quad (3.2.1.13)$$

Al sustituir (3.2.1.12) y (3.2.1.13) en la ecuación (3.2.1.9) se obtiene que

$$f_{Mn} = \bar{f}_n = \frac{1}{e^{-\bar{\alpha} - \bar{\beta}\epsilon_n} \pm 1}, \quad \forall M. \quad (3.2.1.14)$$

Usando la ecuación (3.2.1.14) podemos recobrar las funciones de distribución y la entropía de un gas cuántico diluido en equilibrio como se muestra. Si fijamos  $\bar{\alpha} = \mu/KT$  y  $\bar{\beta} = -1/KT$ , se obtiene que la ecuación (3.2.1.14) corresponde a las funciones de distribución de Fermi-Dirac para el signo superior, y de Bose-Einstein para el signo inferior

$$\bar{f}_n = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_n - \mu}{KT}\right) \pm 1}. \quad (3.2.1.15)$$

Si sustituimos (3.2.1.14) en la ecuación (3.2.1.2), obtenemos la entropía de un gas ideal cuántico

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(t) &= \sum_{M=1}^K \sum_n \left[ \left( \frac{1}{e^{-\bar{\alpha} - \bar{\beta}\epsilon_n} \pm 1} \right) \ln \left( \frac{1}{e^{-\bar{\alpha} - \bar{\beta}\epsilon_n}} \right) \right] \\ &\pm \ln \left[ \prod_{M=1}^K \prod_n \left( 1 \mp \frac{1}{e^{-\bar{\alpha} - \bar{\beta}\epsilon_n} \pm 1} \right) \right] \delta V_M. \end{aligned} \quad (3.2.1.16)$$

Esta cantidad es a la que nos referimos como “entropía variacional” y su nombre se refleja del hecho de que fue obtenida por medio del método variacional.

### 3.2.2. Prueba del teorema $H$

Para sistemas cuánticos de muchas partículas, aceptamos como válida la hipótesis de equilibrio local para cada una de las celdas. Esto permite definir un sistema espacialmente inhomogéneo, donde las cantidades termodinámicas están bien definidas en cada celdas. En términos de las propiedades del equilibrio se tiene que

$$\mathcal{N}_M(t) = \sum_n f_{Mn}(t) = \bar{\mathcal{N}} + \Delta_M(t) \quad (3.2.2.1)$$

y

$$\mathcal{E}_M(t) = \sum_n \epsilon_n f_{Mn}(t) = \bar{\mathcal{E}} + \delta_M(t). \quad (3.2.2.2)$$

En las ecuaciones (3.2.2.1) y (3.2.2.2),  $\Delta_M(t)$  y  $\delta_M(t)$  son desviaciones de  $\bar{\mathcal{N}}$  y  $\bar{\mathcal{E}}$  respectivamente, con  $\Delta_M(t) \ll \bar{\mathcal{N}}$  y  $\delta_M(t) \ll \bar{\mathcal{E}}$ , pero  $\Delta_M(t)$  y  $\delta_M(t)$  son suficientemente grandes para no ser consideradas como fluctuaciones del sistema. Por tanto,  $f_{Mn}(t)$  puede reescribirse como

$$f_{Mn}(t) = \bar{f}_n(1 + g_{Mn}(t)), \quad 1 \gg |g_{Mn}(t)|. \quad (3.2.2.3)$$

Además, si se sustituye (3.2.2.3) en (3.2.2.1) y (3.2.2.2), entonces  $\Delta_M(t)$  y  $\delta_M(t)$  satisfacen

$$\Delta_M(t) = \sum_n \bar{f}_n g_{Mn}(t) \quad (3.2.2.4)$$

y

$$\delta_M(t) = \sum_n \bar{f}_n \epsilon_n g_{Mn}(t). \quad (3.2.2.5)$$

Para los gases de Fermi, es necesaria una consideración adicional. Para estos sistemas se debe cumplir que  $\bar{f}_n \leq 1$ , y, por tanto

$$1 - \bar{f}_n - \bar{f}_n g_{Mn} \geq 0 \Rightarrow \frac{1}{\bar{f}_n} \geq 1 + g_{Mn}. \quad (3.2.2.6)$$

$\bar{f}_n = 1$  se satisface si la temperatura es cero. En este estado, todos los niveles de energía mayores o iguales al nivel de Fermi están ocupados. De esta forma, el sistema será necesariamente homogéneo y consecuentemente  $g_{nM} = 0$ . En este trabajo de tesis se omitirá este caso y solo nos enfocaremos en temperaturas diferentes del cero absoluto.

Para probar el teorema  $H$  cuántico, se empieza por tomar la derivada temporal de la ecuación (3.2.1.2):

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathcal{H}}{dt} &= \sum_M \sum_n \left[ \frac{d}{dt} \{f_{nM} \ln f_{nM}\} \pm \frac{d}{dt} \{(1 \mp f_{nM}) \ln(1 \mp f_{nM})\} \right] \delta V_M \\
&= \sum_M \sum_n \left[ \frac{d}{dt} \{f_{nM} \ln f_{nM}\} \pm \frac{d}{dt} \{\ln(1 \mp f_{nM}) \mp f_{nM} \ln(1 \mp f_{nM})\} \right] \delta V_M \\
&= \sum_n \sum_M \dot{f}_{nM} \left[ \ln f_{nM} + 1 \pm \frac{(\mp)1}{1 \mp f_{nM}} - \ln(1 \mp f_{nM}) - \frac{(\mp)f_{nM}}{1 \mp f_{nM}} \right] \delta V_M \\
&= \sum_n \sum_M \left[ \ln f_{nM} + 1 - \ln(1 \mp f_{nM}) - \left\{ \frac{1}{1 \mp f_{nM}} \mp \frac{f_{nM}}{1 \mp f_{nM}} \right\} \right] \delta V_M \\
&= \sum_n \sum_M \dot{f}_{nM} \ln \left[ \frac{f_{nM}}{1 \mp f_{nM}} \right] \delta V_M. \tag{3.2.2.7}
\end{aligned}$$

Subsecuentemente, se sustituye la ecuación (3.2.2.3) en la ecuación (3.2.2.7) para obtener

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathcal{H}(t)}{dt} &= \sum_n \sum_{M=1}^K \bar{f}_n \ln \left[ \frac{\bar{f}_n(1 + g_{nM})}{1 \mp \bar{f}_n(1 + g_{nM})} \right] \dot{g}_{nM} \delta V_M, \\
&= \sum_n \sum_{M=1}^K \bar{f}_n \{ \ln[\bar{f}_n + \bar{f}_n g_{nM}] \dot{g}_{nM} - \ln[1 \mp \bar{f}_n \mp \bar{f}_n g_{nM}] \dot{g}_{nM} \} \delta V_M. \tag{3.2.2.8}
\end{aligned}$$

Usando la aproximación en serie de Taylor a primer orden de los términos logarítmicos alrededor de  $\bar{f}_n g_{Mn} = 0$ , se encuentra que

$$\ln[\bar{f}_n + \bar{f}_n g_{nM}] \approx \ln[\bar{f}_n] + g_{nM} \tag{3.2.2.9}$$

y

$$\ln[1 \mp \bar{f}_n \mp \bar{f}_n g_{nM}] \approx \ln[1 \mp \bar{f}_n] \mp \frac{\bar{f}_n}{1 \mp \bar{f}_n} g_{nM}, \tag{3.2.2.10}$$

respectivamente. La ecuación (3.2.2.10) es válida porque, para gases de Fermi que no estén extremadamente degenerados,  $1 - \bar{f}_n \gg \bar{f}_n |g_{Mn}|$  y la ecuación (3.2.2.9) es válida debido a que, para los gases de Bose,  $1 + \bar{f}_n \gg \bar{f}_n |g_{Mn}|$  cuando  $\bar{f}_n \gg \bar{f}_n |g_{Mn}|$ .

Si combinamos las ecuaciones de la (3.2.2.8) a la (3.2.2.10), obtenemos que

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{H}}{dt} &= \sum_n \sum_{M=1}^K \bar{f}_n \{(\ln \bar{f}_n + g_{nM}) \dot{g}_{nM}\} \delta V_M \\ &\quad - \sum_n \sum_{M=1}^K \bar{f}_n \left\{ \left( \ln[1 \mp \bar{f}_n] \mp \left[ \frac{\bar{f}_n}{1 \mp \bar{f}_n} \right] g_{nM} \right) \dot{g}_{nM} \right\} \delta V_M, \end{aligned} \quad (3.2.2.11)$$

y al sustituir la ecuación (3.2.1.14) en la ecuación (3.2.2.11), tenemos

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_n \sum_{M=1}^K \bar{f}_n \left\{ (\bar{\alpha} + \bar{\beta}\epsilon_n) \dot{g}_{nM} + g_{nM} \left( 1 \pm e^{\bar{\alpha} + \bar{\beta}\epsilon_n} \right) \dot{g}_{nM} \right\} \delta V_M. \quad (3.2.2.12)$$

Para sistemas donde no se conservan el número total de partículas ni su energía total, se requiere que  $g_{nM} \dot{g}_{nM} < 0$  y  $\dot{g}_{nM} < 0$  para  $t > 0$ , de tal forma que el teorema  $H$  se cumpla. Por tanto

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_n \sum_{M=1}^K \bar{f}_n \left\{ (\bar{\alpha} + \bar{\beta}\epsilon_n) \dot{g}_{nM} + g_{nM} \left( 1 \pm e^{\bar{\alpha} + \bar{\beta}\epsilon_n} \right) \dot{g}_{nM} \right\} \delta V_M \leq 0. \quad (3.2.2.13)$$

Si se considera a los sistemas donde se conservan el número total de partículas y la energía total, se sigue de las ecuaciones (3.2.1.4), (3.2.1.5), (3.2.2.1) y (3.2.2.2) que

$$\frac{dN}{dt} = \sum_{M=1}^K \dot{\mathcal{N}}_M \delta V_M = \sum_{M=1}^K \sum_n \bar{f}_n \dot{g}_{nM} \delta V_M = \sum_{M=1}^K \dot{\Delta}_M(t) \delta V_M = 0 \quad (3.2.2.14)$$

y

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{M=1}^K \dot{\mathcal{E}}_M \delta V_M = \sum_{M=1}^K \sum_n \bar{f}_n \epsilon_n \dot{g}_{nM} \delta V_M = \sum_{M=1}^K \dot{\delta}_M(t) \delta V_M = 0. \quad (3.2.2.15)$$

Si se sustituye las ecuaciones (3.2.2.14) y (3.2.2.15) en la ecuación (3.2.2.12) obtenemos que

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_n e^{\bar{\alpha} + \bar{\beta}\epsilon_n} \sum_M g_{nM} \dot{g}_{nM} \delta V_M \leq 0. \quad \text{QED.} \quad (3.2.2.16)$$

---

De la misma forma que en el caso clásico, para obtener la desigualdad, se usó la relación  $g_{Mn}\dot{g}_{Mn} \leq 0$  para  $t > 0$ . Esta última relación se puede probar argumentando que, en el estado inicial, si la celda es descrita por  $g_{Mn}(t_0) > 0$  entonces  $g_{Mn}(t) \geq 0$  y  $\dot{g}_{Mn}(t) \leq 0$ , y si  $g_{Mn}(t_0) < 0$ , entonces  $g_{Mn}(t) \leq 0$  y  $\dot{g}_{Mn}(t) \geq 0$ . Aquí se ha explotado el hecho de que el sistema en equilibrio global es homogéneo y que, aceptando la hipótesis de equilibrio local,  $g_{Mn}(t)$  es una función monótona tal que  $g_{Mn}(t) \rightarrow 0$  cuando  $t \rightarrow \infty$  siempre y cuando el sistema se aproxime al equilibrio global. Otra aproximación que se hizo para probar (3.2.2.16) fue el hecho de dividir el conjunto de celdas en dos conjuntos, tal como se hizo en la ecuación (3.1.2.13) de la sección 3.1.2.

Resumiendo lo mostrado en esta sección, si se considera un gas ideal cuántico diluido inmerso en un contenedor de volumen  $V$  (dividido en  $K$  celdas pequeñas) con energía total  $E$  y  $N$  partículas libres cuánticas, las cuales se encuentran inicialmente fuera de equilibrio (pero de tal manera que la hipótesis de equilibrio local en las celdas es válida) la funcional

$$\mathcal{H}(t) = \sum_{M=1}^K \sum_n \left[ f_{Mn}(t) \ln f_{Mn}(t) \pm \left( (1 \mp f_{Mn}(t)) \ln(1 \mp f_{Mn}(t)) \right) \right] \delta V_M, \quad (3.2.2.17)$$

donde  $f_{Mn}$  es la  $M$ -ésima función de distribución de celda, evoluciona en el tiempo tal que  $d\mathcal{H}/dt \leq 0$  y la igualdad se cumple cuando el sistema alcanza el estado de equilibrio global. El enunciado anterior se puede considerar como un enunciado del teorema  $H$  para gases cuánticos ideales diluidos inhomogéneos.

# Capítulo 4

## Resultados: Consistencia y consecuencias del método variacional

### 4.1. Correspondencia clásico-cuántico

En las secciones 3.1 y 3.2, se vio que el método variacional se puede aplicar a las funcionales  $H$ , las cuales describen correctamente el comportamiento de los gases diluidos clásicos y cuánticos, con su respectiva evolución temporal. También se vio que a partir de las ecuaciones (3.1.1.1) y (3.2.1.2) se pueden obtener las conocidas funciones de distribución, la de Maxwell-Boltzmann para el caso clásico, y las de Bose-Einstein y Fermi-Dirac para el caso cuántico. Sin embargo, las funcionales (3.1.1.1) y (3.2.1.2) son ligeramente diferentes una de la otra, por lo que en esta sección, se demostrará que existe un principio de correspondencia que relaciona estas dos funcionales.

Comenzamos argumentando que, en el equilibrio global, es directo demostrar que la ecuación (3.2.1.15) se reduce a la ecuación (3.1.1.8) tomando el límite donde el parámetro de degeneración  $\xi \equiv \exp(-(\epsilon - \mu)/(k_B T)) \gg 1$ . De manera alterna, el principio de correspondencia, de manera general, consiste en analizar cómo es que la funcional  $\mathcal{H}$  se reduce a la funcional  $H'$  en el límite apropiado. Para el caso que se va a tratar aquí, este límite es  $f_{nM} \approx 0$  por varias razones<sup>1</sup>. En sistemas que se encuentran a temperaturas muy altas, las partículas ocupan casi exclusivamente los niveles de energía altos. Además, el espectro de energía se aproxima a un espectro continuo (lo que se espera al tomar el límite  $\hbar \rightarrow 0$  en el formalismo de mecánica cuántica) y el número de partículas por nivel de energía se aproxima a cero.

---

<sup>1</sup>Los sistemas a muy bajas temperaturas, donde los efectos cuánticos no se pueden ignorar, serán excluidos de este análisis.

Partiendo de la funcional  $\mathcal{H}$

$$\mathcal{H}(t) = \sum_{M=1}^K \sum_n \left[ f_{Mn}(t) \ln f_{Mn}(t) \pm \left( 1 \mp f_{Mn}(t) \right) \ln(1 \mp f_{Mn}(t)) \right] \delta V_M, \quad (4.1.0.1)$$

si se sustituye  $f_{nM} \approx 0$  en (4.1.0.1), el segundo término desaparece y el espectro de energía discreto se vuelve un espectro continuo, quedando así la siguiente expresión

$$\mathcal{H} = \sum_{M=1}^K \sum_n [f_{nM}(t) \ln(f_{nM}(t))] \delta V_M = \sum_{M=1}^K \sum_n [f_M(\epsilon_n, t) \ln(f_M(\epsilon_n, t))] \delta V_M. \quad (4.1.0.2)$$

Finalmente, la suma sobre  $n$  se puede reemplazar por una integral sobre las velocidades invocando el hecho de que, para partículas libres, el espectro de energía continuo se puede escribir como una función de la velocidad. Por tanto, la funcional  $\mathcal{H}$  se transforma, en el límite clásico, en

$$\mathcal{H} = \sum_{M=1}^K \int C' f_M(\vec{v}, t) \ln[C' f_M(\vec{v}, t)] d\vec{v}, \quad (4.1.0.3)$$

donde  $C'$  contiene las constantes apropiadas que aparecen al reescribir el espectro de energías continuo como función de  $\vec{v}$ . Si definimos  $C' f_M(\vec{v}, t) = f'_M(\vec{v}, t)$  se obtiene que

$$\mathcal{H}(t) = \sum_{M=1}^K \int f'_M(\vec{v}, t) \ln f'_M(\vec{v}, t) d^3v. \quad (4.1.0.4)$$

La forma de la ecuación (4.1.0.4) corresponde a la forma de la ecuación (3.1.1.1). De esta forma, hemos obtenido la funcional  $H'$  a partir de  $\mathcal{H}$  en el límite  $f_{nM} \approx 0$ .

## 4.2. Procesos de relajación en gases cuánticos degenerados

Es claro que bajo el método variacional, suponiendo que la función de distribución depende del número local de partículas por celda en un nivel energético dado, denotado por  $\mathcal{N}_M^n(t)$  y del tiempo  $t$ , y definiendo  $f = f(\mathcal{N}_M^n, t)$ , se puede obtener

que, en el equilibrio, se cumple la siguiente ecuación

$$0 = \sum_{M=1}^K \sum_n \ln \left[ \frac{f_{nM}}{1 \mp f_{nM}} \right] \left[ \frac{\partial f_{nM}}{\partial t} + \frac{\partial f_{nM}}{\partial \mathcal{N}_J^j} \frac{\partial \mathcal{N}_J^j}{\partial t} \right]. \quad (4.2.0.1)$$

De la misma forma que se hizo en la sección [3.1.3](#), agregamos un término tal que podamos balancear la ecuación, obteniendo así

$$G(t) = \sum_{M=1}^K \sum_n \ln \left[ \frac{f_{nM}}{1 \mp f_{nM}} \right] \left[ \frac{\partial f_{nM}}{\partial t} + \frac{\partial f_{nM}}{\partial \mathcal{N}_J^j} \frac{\partial \mathcal{N}_J^j}{\partial t} \right], \quad (4.2.0.2)$$

donde  $G(t)$  es el término que se agregó para balancear la ecuación. La ecuación [\(4.2.0.2\)](#) es la ecuación de razón de cambio para el caso cuántico. Sin embargo, la interpretación de  $G(t)$  no es sencilla de tratar y requiere un análisis profundo. Dado lo anterior, la interpretación de este término será omitido en este trabajo.

Si bien sigue siendo difícil encontrar una ecuación de transporte cuántica análoga a la de Boltzmann, sí se puede encontrar una ecuación de evolución temporal para la funcional  $\mathcal{H}$ . Empezamos por evaluar  $\Delta \mathcal{H} = \mathcal{H}(t_2) - \mathcal{H}(t_1)$ , donde nuestra funcional  $\mathcal{H}$ , dada por [\(3.2.1.2\)](#), se evalúa a dos tiempos diferentes  $t_1$  y  $t_2$ , con  $t_2 > t_1$ . Esto nos lleva a la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{H} = & \sum_{M=1}^K \sum_n [f''_{nM} \ln f''_{nM} - f'_{nM} \ln f'_{nM} \\ & \pm (1 \mp f''_{nM}) \ln(1 \mp f''_{nM}) \mp (1 \mp f'_{nM}) \ln(1 \mp f'_{nM})] \delta V_M, \end{aligned} \quad (4.2.0.3)$$

donde la notación  $f_{nM}(t_2) \equiv f''_{nM}$  y  $f_{nM}(t_1) \equiv f'_{nM}$  se usará hasta el final de esta sección. De la misma manera, en la ecuación [\(4.2.0.3\)](#), se reemplazan las funciones de distribución primadas por sus desviaciones del equilibrio, dadas por [\(3.2.2.3\)](#), obteniendo así

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{H} = & \sum_{M=1}^K \sum_n [\bar{f}_n(1 + g'_{nM}) \ln(\bar{f}_n\{1 + g'_{nM}\}) - \bar{f}_n(1 + g''_{nM}) \ln(\bar{f}_n\{1 + g''_{nM}\}) \\ & \pm (1 \mp \bar{f}_n\{1 + g'_{nM}\}) \ln(1 \mp \bar{f}_n\{1 + g'_{nM}\}) \\ & \mp (1 \mp \bar{f}_n\{1 + g''_{nM}\}) \ln(1 \mp \bar{f}_n\{1 + g''_{nM}\})] \delta V_M. \end{aligned} \quad (4.2.0.4)$$



De manera subsecuente, se expanden los términos logarítmicos a primer orden en  $g'_{nM}$  y  $g''_{nM}$ , y ordenando los términos se encuentra que

$$\Delta\mathcal{H} = \sum_{M=1}^K \sum_n [\bar{f}_n(1 + \ln \bar{f}_n)] - \bar{f}_n \{\ln(1 \mp \bar{f}_n) \mp 1\} (g'_{nM} - g''_{nM}) \delta V_M. \quad (4.2.0.5)$$

Finalmente, se divide la ecuación (4.2.0.5) entre  $\Delta t \equiv t_2 - t_1$ , y tomando el límite  $\Delta t \rightarrow 0$  se obtiene la siguiente expresión

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_{M=1}^K \sum_n [\bar{f}_n(1 + \ln \bar{f}_n)] - \bar{f}_n \{\ln(1 \mp \bar{f}_n) \mp 1\} \left( \frac{dg_{nM}}{dt} \right) \delta V_M. \quad (4.2.0.6)$$

Es claro que, para poder determinar la evolución de la funcional  $\mathcal{H}$  expresada en (4.2.0.6), es necesario tener la forma funcional de la derivada temporal de  $g_{nM}$ . En la sección 4.3 se propone una forma funcional para  $g_{nM}$  y, mediante un programa hecho en C++ (que será presentado en la sección 4.4) se ve si, dadas las condiciones de este esquema, la forma funcional es consistente para describir un gas ideal diluido cuántico.

### 4.3. Forma funcional de la desviación del equilibrio

Como se ha señalado en el capítulo anterior, para un sistema donde se conserva su número de partículas y energía,  $g_{nM}(t)$  debe cumplir ciertas restricciones, las cuales presentamos a continuación:

1. La tendencia al equilibrio para valores de tiempo muy grandes

$$\lim_{t \rightarrow \infty} g_{nM}(t) = 0. \quad (4.3.0.1)$$

2. La conservación del número de partículas del sistema

$$\sum_{M=1}^K \sum_n \bar{f}_n g_{nM}(t) \delta V_M = 0. \quad (4.3.0.2)$$

3. La conservación de la energía total del sistema

$$\sum_{M=1}^K \sum_n \bar{f}_n g_{nM}(t) \epsilon_n \delta V_M = 0. \quad (4.3.0.3)$$

---

4. El comportamiento monótono de la desviación y su derivada temporal

$$\begin{aligned} \text{si } g_{nM}(t) < 0 & \text{ entonces } \dot{g}_{nM}(t) > 0, \\ \text{si } g_{nM}(t) > 0 & \text{ entonces } \dot{g}_{nM}(t) < 0. \end{aligned} \quad (4.3.0.4)$$

5. La restricción de primer orden

$$|g_{nM}(t)| \ll 1. \quad (4.3.0.5)$$

Si el sistema, no conserva el número de partículas ni energía, entonces podemos eliminar las restricciones 2 y 3.

Para los fines de este trabajo de tesis, consideramos solo sistemas donde se conservan el número de partículas y energía. Además, por simplicidad, suponemos que la desviación no depende del número cuántico principal. En consecuencia, las restricciones (4.3.0.2) y (4.3.0.3) se transforman en

$$\bar{N} \sum_M g_M(t) \delta V_M = 0, \quad (4.3.0.6)$$

y

$$\bar{E} \sum_M g_M(t) \delta V_M = 0. \quad (4.3.0.7)$$

Si consideramos las restricciones (4.3.0.1) y (4.3.0.4), se puede intuir que una forma funcional para  $g_{nM}$  puede ser una función exponencial de la forma

$$g_M(t) = \pm A_M e^{-a(t)} = \pm A_M e^{-(t-t_0)b_0}, \quad (4.3.0.8)$$

donde  $t_0$ ,  $A_M$  y  $b_0$  son constantes y, además, la función  $a(t)$  se define como una función positiva de la forma  $a(t) = (t-t_0)b_0$  por simplicidad. Note que, con respecto al estado de equilibrio, el signo positivo corresponde a las celdas que contienen un exceso de partículas o energía, mientras que el signo negativo corresponde a las celdas que les falten partículas o energía. La constante  $b_0$  se debe determinar para cada sistema y debería ser diferente para cada sistema que se analice. La constante  $A_M$  representa la condición inicial de la celda  $M$ -ésima. Por otro lado, se puede encontrar valores aproximados para la constante  $t_0$  de la ecuación (4.3.0.5).

En la siguiente sección presentamos un programa hecho en C++ donde se verifica que, dado un sistema conformado por un gas ideal cuántico de bosones bajo ciertas condiciones iniciales, la forma funcional (4.3.0.8) es consistente con las restricciones

del sistema (ecuaciones (4.3.0.6) y (4.3.0.7)) y, además,  $\Delta_M(t)$  y  $\delta_M(t)$  tienden a cero para tiempos muy grandes.

## 4.4. Verificación de la forma funcional de $g(t)$

Antes de comenzar con el resumen del programa en C++, definimos por conveniencia algunas variables.

A la constante  $b_0$  se le asigna el siguiente valor <sup>2</sup>

$$b_0 = \frac{1}{K\bar{T}\tau}(\bar{\mu} - \bar{\mathcal{E}}) = \frac{1}{\tau}(\hat{\mu} - \hat{\mathcal{E}}), \quad (4.4.0.1)$$

donde  $\bar{\mu}$ ,  $\bar{\mathcal{E}}$ ,  $\bar{T}$  son el potencial químico, la energía y la temperatura respectivamente cuando el sistema está en equilibrio global;  $K$  es la constante de Boltzmann;  $\tau$  es una constante con unidades de tiempo y  $\hat{\mu} = \frac{\bar{\mu}}{K\bar{T}}$ ,  $\hat{\mathcal{E}} = \frac{\bar{\mathcal{E}}}{K\bar{T}}$  son el potencial químico y la energía adimensionales, respectivamente.

Dados estos cambios de variable, se procede a darle valores numéricos a las condiciones iniciales del sistema. Primeramente, el volumen donde está contenido el gas, se divide en 27 celdas, formando una malla cúbica tridimensional. Además, el número de partículas en el sistema se fija a  $N = 27 \times 10^7$  y la temperatura a  $\bar{T} = 300K$ , que es la temperatura ambiente. Por conveniencia, restringimos el análisis a sistemas que tienen disponible dos niveles energéticos  $\{\epsilon_n\} = \{\epsilon_1, \epsilon_2\} = \{1eV, 2eV\}$ . Con estos valores, la energía del sistema estará entre

$$27 \times 10^7 eV \leq E \leq 54 \times 10^7 eV. \quad (4.4.0.2)$$

Al azar, escogemos que la energía del sistema sea  $E = 36.45 \times 10^7 eV$ . Esto permite determinar que cada celda, cuando llegue al estado de equilibrio global, tendrá  $\bar{N} = 1 \times 10^7$  partículas y una energía de  $\bar{\mathcal{E}} = 1.35 \times 10^7 eV$ . Con los valores mencionados anteriormente, determinamos los valores adimensionales de la energía ( $\hat{\mathcal{E}} = 522223511.7$ ) y de los niveles energéticos ( $\hat{\epsilon}_1 = 38.68174172$ ,  $\hat{\epsilon}_2 = 77.36348343$ ), donde

$$\hat{\epsilon}_n = \frac{1}{K\bar{T}}\epsilon_n. \quad (4.4.0.3)$$

---

<sup>2</sup>Este valor puede no coincidir con los experimentos. Esta forma se obtuvo usando el parámetro de degeneración que aparece en la función de distribución de equilibrio. Se justifica su uso porque este parámetro es propio del estado de equilibrio del sistema.

Por otro lado, el potencial químico se calcula con la siguiente expresión

$$\bar{N} = \sum_{n=1}^2 \frac{1}{e^{\frac{1}{kT}(\bar{\mu} - \epsilon_n)} - 1}. \quad (4.4.0.4)$$

El valor del potencial químico adimensional en el equilibrio obtenido de (4.4.0.4) es  $\hat{\mu} = 38.68174162$ . También fijamos  $\tau = 10^{-10} s$  por conveniencia para poder ver el comportamiento de la desviación.

De las ecuaciones (3.2.2.4) y (3.2.2.5), podemos relacionar  $\Delta_M(t)$  y  $\delta_M(t)$  con las constantes  $A_M$  como sigue

$$\Delta_M(t) = \pm \bar{N} A_M e^{-a(t)}, \quad (4.4.0.5)$$

y

$$\delta_M(t) = \pm \bar{E} A_M e^{-a(t)}. \quad (4.4.0.6)$$

Como se conocen los valores de  $\Delta_M(t = 0)$  y  $\delta_M(t = 0)$  para cada celda, se puede calcular los valores de  $A_M$ .

Con todas las constantes determinadas, podemos encontrar los valores de  $\Delta_M(t)$  y  $\delta_M(t)$  para  $t > 0$  y graficarlos. A su vez, graficaremos las restricciones del sistema para corroborar que el número de partículas y la energía se conservan.

En la tabla 4.1 listamos las condiciones iniciales de cada celda del sistema. Note que en la primera columna se enumera cada celda de la malla, la segunda columna contiene el número de partículas de su respectiva celda, la tercera columna el valor de su energía en unidades de Electronvoltio (eV) y la última columna su temperatura medida en Kelvin (K).

Cada celda tiene asociada un vector que indica su posición espacial, la desviación dada por (4.3.0.8) al tiempo  $t = 0$  y sus condiciones iniciales. Con esta información calculamos la constante  $A_M$  por medio de la ecuación (4.4.0.5). Hecho esto, evaluamos las ecuaciones (4.4.0.5) y (4.4.0.6) para diferentes valores de tiempo. Específicamente, para  $t = 0, 1, 2, \dots, 120 s$ .

Para ver el comportamiento de  $\Delta_M(t)$  y  $\delta_M(t)$ , elegimos por simplicidad  $t_0 = -10s$  para satisfacer la condición (4.3.0.5).

Lo anterior corresponde a un gas de bosones a temperatura ambiente, conformado por  $27 \times 10^7$  partículas (un número pequeño comparado con el número de partículas que podemos encontrar en un material, que es alrededor de  $10^{20}$  partículas), con una energía total de  $36.45 \times 10^7 eV$  (una energía muy baja si consideramos que el sistema se encuentra a energía ambiente), en una condición inicial fuera de equilibrio donde

Número de celda	Número de partículas ( $\times 10^7$ )	Energía ( $\times 10^7$ eV)	Temperatura (K)
1	1.00003	1.35004	301
2	1.00007	1.35009	303
3	0.99995	1.34993	296
4	0.99992	1.34998	297
5	1.00002	1.35002	303
6	0.99996	1.34994	298
7	0.99991	1.34998	299
8	1.00008	1.35001	306
9	0.99999	1.34996	299
10	1.00003	1.35004	303
11	1.00002	1.35002	302
12	0.99998	1.34997	298
13	0.99990	1.34995	290
14	0.99997	1.34996	297
15	1.00009	1.35001	305
16	0.99994	1.34991	294
17	1.00012	1.35001	309
18	1.00003	1.35004	303
19	1.00006	1.35008	305
20	1.00002	1.35002	304
21	0.99992	1.34997	297
22	0.99993	1.34999	299
23	1.00004	1.35005	302
24	1.00005	1.35006	301
25	0.99996	1.34994	299
26	0.99997	1.34998	298
27	1.00004	1.35005	305

Figura 4.1: Tabla de las condiciones iniciales de las celdas.

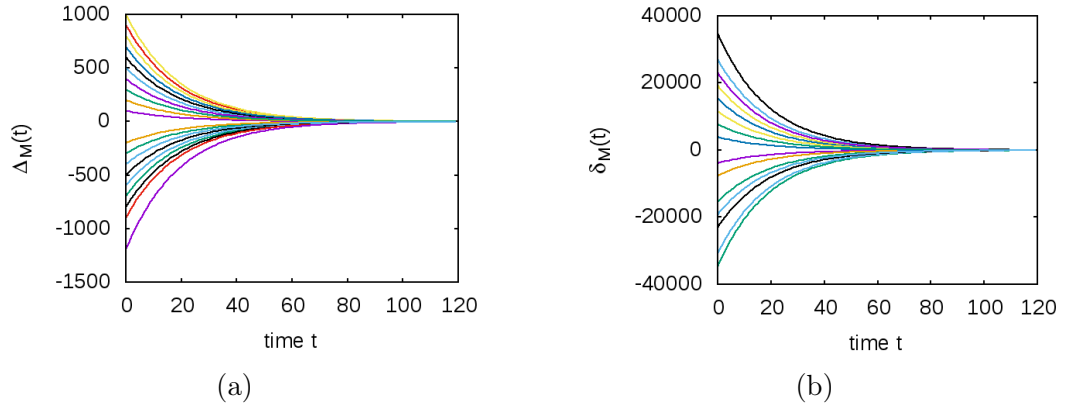


Figura 4.2: (a) Desviación del número de partículas,  $\Delta_M(t)$ , como función del tiempo para todas las celdas en el sistema. Cada curva representa cómo cambia la desviación del equilibrio del número de partículas de una celda con respecto al tiempo.

(b) Desviación de la energía,  $\delta_M(t)$ , como función del tiempo para todas las celdas en el sistema. Cada curva representa cómo cambia la desviación del equilibrio de la energía de una celda con respecto al tiempo.

cada celda contiene un exceso o faltante, tanto de partículas como de energía, con respecto al estado de equilibrio global del sistema. Por medio de  $g(t)$ , pretendemos

describir el proceso de relajación del sistema, que debe ser físicamente consistente con el esquema desarrollado en este trabajo.

Con todo lo mencionado anteriormente, obtenemos las gráficas del número de partículas y energía de cada celda (gráficas 4.2a y 4.2b respectivamente) y las gráficas de las restricciones del sistema (4.3a y 4.3b). Cada curva en 4.2a y 4.2b representa el comportamiento de la desviación del número de partículas y de la energía del equilibrio global como función del tiempo respectivamente de una celda del sistema. En estas gráficas, se reúne el comportamiento de estas cantidades de todas las celdas para poder compararlas entre ellas.

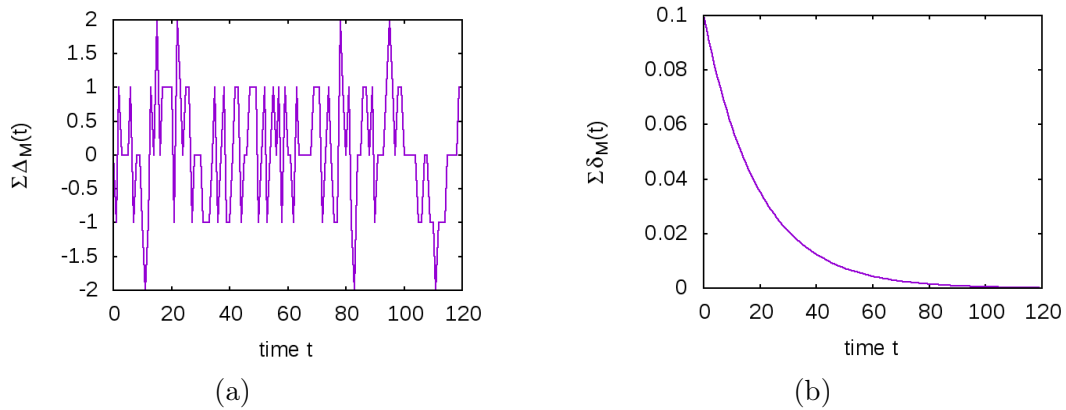


Figura 4.3: Restricciones de (a) la conservación del número de partículas,  $\sum \Delta_M$ , y (b) de la energía,  $\sum \delta_M$ , como funciones del tiempo.

Se puede observar de las gráficas (4.2a) y (4.2b) que el sistema llega al equilibrio global aproximadamente en 100 unidades de  $\tau$ . Por tanto, al sistema le toma un tiempo de  $10^{-8}s$  llegar a este estado. Este tiempo lo llamamos el tiempo de relajación del sistema  $\tau_r$ .

Note que de la gráfica (4.3a), el número de partículas no se conserva. De hecho, su valor oscila entre  $\pm 2$ . Sin embargo, si comparamos estas fluctuaciones con el valor del número total de partículas ( $27 \times 10^7$ ), el valor de las fluctuaciones es despreciable, por lo que se puede considerar que el número de partículas se conserva. Para el caso de la energía (gráfica 4.3b), si se compara la escala de la gráfica (entre  $10^{-1}$  y  $10^{-2}$ ) con el valor adimensional de la energía ( $\hat{\mathcal{E}} = 522223511.7$ ), entonces se puede tomar el valor de la restricción de la energía como cero y se obtiene que la energía del sistema se conserva.

---

## 4.5. Análisis de resultados

Basados en los resultados previamente discutidos, se puede considerar el esquema de trabajo desarrollado en esta tesis como una alternativa para describir sistemas que se relajan al equilibrio. Un sistema de fonones fuera de equilibrio, como el estudiado en [33, 34], es un buen ejemplo. Estos fonones se crean al incidir dos láseres perpendicularmente polarizados sobre un semiconductor. En la referencia [33] los autores determinan el número de ocupación de fonones por medio de las intensidades de los rayos dispersados y el tiempo de relajación de los fonones mediante el decaimiento de la señal de los rayos dispersados. De este proceso, los autores encuentran un tiempo de relajación de  $7 \pm 1$  ps.

Para el sistema de bosones que se reporta en [33], el teorema  $H$  se cumple, ecuación (3.2.2.13), si su desviación  $g_{nM}$  satisface que  $g_{nM}\dot{g}_{nM} < 0$  y  $\dot{g}_{nM} < 0$ , tomando en cuenta que los fonones no tienen masa,  $\mu = 0$ , y que no cumplen las restricciones de conservación del sistema, ecuación (3.2.1.6). Por otro lado, si se utiliza la función exponencial definida en (4.3.0.8) como propuesta para describir  $g_{nM}$ , será necesario conocer el orden de magnitud de la constante  $b_0$  para obtener el orden de magnitud del tiempo de relajación reportado en [33]. Como se mencionó al principio de la sección 4.4, la expresión (4.4.0.1) no es necesariamente correcta para ajustar el tiempo de relajación de este sistema. Sin embargo, se ve que en este caso podemos definir la constante  $b_0$  como

$$b_0 = \frac{a_0}{KT\tau}(\bar{\mu} - \bar{\mathcal{E}}), \quad (4.5.0.1)$$

donde  $a_0$  es una constante de proporcionalidad que dependerá de la naturaleza de cada sistema similar a éste.

# Capítulo 5

## Comentarios y conclusiones

El enunciado del teorema  $H$  para gases no degenerados se puede resumir en el siguiente enunciado “la evolución temporal del sistema es tal que  $dH/dt \leq 0$ ”. Tratando de entender la forma de la función de distribución del equilibrio, Boltzmann, en su demostración supone que la función de distribución que describe a un gas fuera de equilibrio es espacialmente homogénea. En contraste con la versión presentada por Kesting en el apéndice B y la nuestra discutida en el capítulo 3, donde partimos de una función de distribución explícitamente inhomogénea.

Por otro lado, en la demostración del teorema  $H$  en su versión cuántica desarrollada por Tolman, también se supone que la función de distribución es espacialmente homogénea. En este contexto, la descripción cuántica no sería válida para estudiar la evolución hacia el equilibrio de sistemas con inhomogeneidades espaciales. Con el objetivo de incluir a los sistemas espacialmente inhomogéneos en la demostración del teorema  $H$  cuántico, desarrollamos un esquema simple basado en celdas y mostramos que puede ser útil para describir los procesos de relajación al equilibrio de gases degenerados descritos mediante funciones de distribución explícitamente dependientes de la posición. De esta forma introdujimos de manera simple las inhomogeneidades explícitamente en  $H'$  y en  $\mathcal{H}$ . Así entonces, uno de los resultados importantes de este trabajo ha sido el demostrar la validez del teorema  $H$  para sistemas clásicos y cuánticos considerando explícitamente funciones de distribución espacialmente inhomogéneas. Los sistemas que satisfacen las condiciones anteriormente mencionadas, evolucionarán al equilibrio, y la evolución será tal que  $dH'/dt \leq 0$ , ecuación (3.1.1.1) y  $d\mathcal{H}/dt \leq 0$ , ecuación (3.2.1.2), para gases clásicos y cuánticos diluidos respectivamente.

Claramente hemos mostrado que las funcionales  $H$  clásica y cuántica que aquí proponemos satisfacen el principio de correspondencia y permiten recobrar de mane-



---

ra correcta las funciones de distribución más probables en estados fuera de equilibrio (localmente) y por supuesto cuando el sistema global alcanza el estado de equilibrio. El haber considerado explícitamente inhomogeneidades en las funciones de distribución nos permitió formular un esquema simple para describir los procesos de relajación al equilibrio mediante funciones monótonas decrecientes para sistemas con espectro discreto.

Es claro que, para describir el proceso de relajación de un sistema en concreto, es necesario conocer, al menos aproximadamente, las formas específicas de las funciones monótonas  $g'_M$  y  $g_{nM}$  para los sistemas clásicos y cuánticos. Mostramos que la forma exponencial, como primera aproximación para las funciones monótonas para un gas diluido de bosones, es consistente con la conservación del número de partículas y de la energía totales del sistema. Sin embargo, para poder definir estas funciones en forma unívoca para describir a las celdas, los flujos, tanto de partículas como de energía entre las celdas, deben ser tales que, las celdas con mayor concentración deben ceder, ya sea partículas o energía, a las celdas con menor concentración.

Para describir los procesos de relajación mediante el esquema desarrollado en esta tesis, solo se requiere de la validez de la hipótesis de equilibrio local en las celdas. De esta manera, introducimos de manera simple las inhomogeneidades espaciales en las funciones de distribución y las funcionales  $H$ , sin recurrir a la definición de las fuerzas generalizadas.

Un aspecto importante del esquema propuesto en esta tesis se relaciona con la “entropía” de sistemas fuera de equilibrio. Como las funcionales  $H'$  y  $\mathcal{H}$  se pueden relacionar con una densidad de “entropía” de gases diluidos, ya sea clásicos o cuánticos, el hecho de que estas funcionales estén definidas sobre un sistema dividido en celdas nos permite su uso para definir la entropía de cada celda en un sistemas fuera de equilibrio y que globalmente nos describiría una cantidad dependiente de la posición en el sistema total. Específicamente, y derivado de los trabajos previos [35, 36], las funcionales  $H'$  y  $\mathcal{H}$  se podrían usar para describir tanto la entropía como la generación de entropía que ocurre en el crecimiento de sistemas complejos, tales como los fractales. Posiblemente, estudiar este tipo de sistemas podría darnos la forma correcta de las funciones  $g'_M$  y  $g_{nM}$ .

También se puede aplicar este esquema a sistemas fermiónicos que presentan procesos de relajación. Por ejemplo, un sistema de electrones calientes, como los descritos en las referencias [37–39]. Este sistema se puede crear de la siguiente manera: Cuando se irradia un metal con luz, una parte de la energía absorbida se usa para transferir electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, la

---

otra parte es absorbida por electrones de conducción. Los electrones excitados en la banda de conducción se equilibran rápidamente a través de la dispersión electrón-electrón para crear una distribución de electrones en cuasi-equilibrio conocido como un sistema de electrones calientes. (Este término fue acuñado por L. Landau en la primera mitad del siglo XX.) La distribución de electrones calientes luego se relaja a través de la dispersión de electrones y fonones en una escala de tiempo de unos pocos picosegundos. Durante este tiempo, los electrones calientes, a los que se les puede describir mediante una temperatura efectiva mucho mayor que la temperatura de la red, se relajan hasta alcanzar el equilibrio. Este tiempo de relajación de la red de electrones calientes se podría obtener usando el esquema mostrado en este trabajo de la misma manera que se explicó para el caso del sistema de fonones utilizando la forma funcional (4.3.0.8) y redefiniendo la constante  $b_0$  como (4.5.0.1).

Otro tipo de sistemas que se podrían describir con este esquema de trabajo son aquellos sistemas que se generan mediante crecimiento estocástico [35, 36, 40–43]. Dichos sistemas crecen con el tiempo por medio de diferentes procesos de agregación estocástica y mediante diferentes dinámicas como: crecimiento balístico, agregación limitada por difusión (DLA), entre otros, donde las partículas se van agregando a un cúmulo central de tal forma que se crean estructuras complejas, generalmente con características multifractales. Durante la etapa de crecimiento, cuando una partícula se agrega al fractal, esta partícula busca una posición tal que la energía total del sistema sea mínima, mientras que su entropía sea máxima. Esto nos lleva a buscar una relación para la generación de entropía por unidad de área (si el sistema es bidimensional) del sistema. Esta relación nos permitiría, por medio de la entropía variacional encontrada en (3.2.1.16), predecir las características del fractal tal que alcance su estado de equilibrio donde maximiza su entropía. Este fenómeno ha sido investigado en varios contextos diferentes y con diferentes objetivos.

El análisis profundo de estos sistemas bajo el esquema mostrado en este trabajo de tesis es materia de trabajo futuro y actualmente en progreso.

Recordemos también que nuestro modelo de procesos de relajación es aplicable cuando los sistemas se encuentran no muy lejos del estado de equilibrio.

En resumen, se propuso un procedimiento variacional para demostrar los teoremas  $H$  clásico y cuántico considerando explícitamente inhomogeneidades espaciales, los cuales nos permiten describir, desde un punto de vista mesoscópico (escala celular), la evolución temporal al equilibrio de un sistema espacialmente inhomogéneo.

# Bibliografía

- [1] K. Huang. *Statistical Mechanics*. John Wiley & Sons, Inc., 1963.
- [2] R.C. Tolman. *The principles of statistical mechanics*. Dover, 1979.
- [3] H. Grabert and W. Weidlich. Master equation, H-theorem and stationary solution for coupled quantum systems. *Zeitschrift für Physik*, 268(2):139, 1974.
- [4] Ángel Rivas and Miguel A. Martín-Delgado. Topological heat transport and symmetry-protected boson currents. *Sci. Rep.*, 7:6350, 2017.
- [5] G. Amato, H.P. Breuer, S. Wimberger, A. Rodríguez, and A. Buchleitner. Noninteracting many-particle quantum transport between finite reservoirs. *Phys. Rev. A*, 102(2):022207, 2020.
- [6] F. Nicacio, A. Ferraro, A. Imparato, M. Paternostro, and F.L. Semi ao. Thermal transport in out-of-equilibrium quantum harmonic chains. *Phys. Rev. E*, 91(4):042116, 2015.
- [7] R. Hussein and S. Kohler. Quantum transport, master equations, and exchange fluctuations. *Phys. Rev. B*, 89(20):205424, 2014.
- [8] A.N. Gorban. General H-theorem and Entropies that Violate the Second Law. *Entropy*, 16(5):2408, 2014.
- [9] A. Ben-Naim. Entropy, Shannon, Measure of Information and Boltzmann, H-theorem. *Entropy*, 19(2):48, 2017.
- [10] R. Silva, D. H. A. L. Anselmo, and J. S. Alcaniz. Nonextensive quantum H-theorem. *EPL (Europhysics Letters)*, 89(1):10004, 2010.
- [11] W. De Roeck, C. Maes, and Karel K. Netočný. Quantum macrostates, equivalence of ensembles, and an H-theorem. *Journal of Mathematical Physics*, 47(7):073303, 2006.

- [12] J. Acharya, I. Issa, N. V. Shende, and A. B. Wagner. Measuring Quantum Entropy. 1(2):454, 2019.
- [13] R.E. Kastner. On quantum collapse as a basis for the second law of thermodynamics. *Entropy*, 19(3):106, 2017.
- [14] X. Han and B. Wu. Entropy for quantum pure states and quantum H theorem. *Phys. Rev. E*, 91:062106, 2015.
- [15] B. Das and S. Biswas. Proof of quantum mechanical h-theorem beyond binary collisions in quantum gases. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2018(10):103101, 2018.
- [16] J. von Neumann. Proof of the ergodic theorem and the H-theorem in quantum mechanics. *The European Physical Journal H*, 35:201237, 2010.
- [17] H.R. Brown and W. Myrvold. Boltzmann’s H-theorem, its limitations, and the birth of (fully) statistical mechanics. arXiv, 2008.
- [18] A.C. Dragoljub. Paradoxes of Thermodynamics and Statistical Physics. arXiv, 2009.
- [19] C. Syros. Quantum thermodynamics - H-theorem and the second law. *Letters in Mathematical Physics*, 50:29, 1999.
- [20] G. B. Lesovik, A. V. Ledevev, I. A. Sadovskyy, M. V. Suslov, and V. M. Vinokur. H-theorem in quantum physics. *Sci. Rep.*, 6:32815, 2016.
- [21] G.B. Lesovik, I.A. Sadovskyy, M.V. Suslov, A.V. Lebedev, and V.M. Vinokur. Arrow of time and its reversal on the ibm quantum computer. *Scientific Reports*, 9:4396, 2019.
- [22] J. Keizer. *Statistical thermodynamics of nonequilibrium processes*. Springer-Verlag, New York, 1987.
- [23] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Physical Review*, 37(4):405, 1931.
- [24] E.D. Zanotto and J.C. Mauro. Comment on Glass Transition, Crystallization of Glass-Forming Melts, and Entropy. *Entropy*, 20(9):703, 2018.
- [25] J.W.P. Schmelzer and T.V. Tropin. Glass Transition, Crystallization of Glass-Forming Melts, and Entropy. *Entropy*, 20(2):103, 2018.

- [26] S.V. Nemilov. On the Possibility of Calculating Entropy, Free Energy, and Enthalpy of Vitreous Substances. *Entropy*, 20, 2018.
- [27] J. Kestin and J.R.Dorfman. *Statistical Thermodynamics*. Academic Press, Inc., 1971.
- [28] S.N. Li and B.Y. Cao. On Entropic Framework Based on Standard and Fractional Phonon Boltzmann Transport Equations. *Entropy*, 21(2):204, 2019.
- [29] M. Gring, M. Kuhnert, T. Langen, T. Kitagawa, B. Rauer, M. Schreitl, I. Mazets, D.A. Smith, E. Demler, and J. Schmiedmayer. Relaxation and prethermalization in an isolated quantum system. *Science*, 337(6100):1318, 2012.
- [30] Q.A. Wang and A. El Kaabouchiu. From Random Motion of Hamiltonian Systems to Boltzmann, H Theorem and Second Law of Thermodynamics: a Pathway by Path Probability. *Entropy*, 16(2):885, 2014.
- [31] Medel-Portugal C.; Solano-Altamirano J.M.; Carrillo-Estrada J.L.E. Classical and Quantum H-theorem Revisited: Variational Entropy and Relaxation Processes. *Entropy*, 23(3):366, 2021.
- [32] L. G. Colín. *Introducción a la termodinámica clásica*. Trillas, 2008.
- [33] J. Kuhl D. Von der Linde and H. Klinberg. Raman scattering from nonequilibrium lo phonons with picosecond resolution. *Phys. Rev. Lett.*, 44:1505, 1980.
- [34] J.L.Carrillo M.A.Rodríguez and J.Reyes. Thermalization and cooling processes in a dense photogenerated plasma in polar semiconductors: Effects of screening and phonon heating. *Physical Review B*, 35:6318, 1987.
- [35] J. R. Nicolás-Carlock, J. L. Carrillo-Estrada, and V. Dossetti. Fractality à la carte: a general particle aggregation model. *Scientific Reports*, 6:19505, 2016.
- [36] J.R. Nicolás-Carlock, J.M. Solano-Altamirano, and J.L. Carrillo-Estrada. The dynamics of the angular and radial density correlation scaling exponents in fractal to non-fractal morphodynamics. *Chaos, Solitons & Fractals*, 133:109649, 2020.
- [37] J.Reyes J.L.Carrillo and A.Zehe. A phenomenological model for the luminescence of hot electrons in the high excitation density regime. *Solid State Communications*, 45:655, 1983.

- [38] J. Arriaga J.L. Carrillo, G. Luna-Acosta and M.A. Rodríguez. Influence of recombination centers on the relaxation process of a 2d photoexcited hot electron plasma. *Solid State Communications*, 63:773, 1987.
- [39] J.L. Carrillo and M.A. Rodríguez. Model for hot-electron phenomena: Theory and general results. *Physical Review B*, 44:2934, 1991.
- [40] F. Family and T. Vicsek. Simulating fractal aggregation. *Computers in Physics*, 4:44, 1990.
- [41] Thomas C. Halsey. Diffusion-limited aggregation: A model for pattern formation. *Physics Today*, 53:36, 2000.
- [42] G. P. Das Aritra Ghosh, R. Batabyal and B. N. Dev. An extended fractal growth regime in the diffusion limited aggregation including edge diffusion. *AIP Advances*, 6:015301, 2016.
- [43] H. Gould and J. Tobochnik. More on fractals and chaos: Multifractals. *Computers in Physics*, 4:202, 1990.

## Apéndice A

### Cálculo de la entropía variacional para energías discretas.

$$\begin{aligned}
 H(t) &= \sum_M \sum_n \left[ \left( \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \ln \left( \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}+\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \right] \\
 &\quad \pm \sum_M \sum_n \left[ \left( 1 \mp \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \ln \left( 1 \mp \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \right] \\
 &= \sum_M \sum_n \left[ \left( \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \ln \left( \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \right] \\
 &\quad - \sum_M \sum_n \left[ \left( \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \ln \left( 1 \mp \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \right] \\
 &\quad \pm \sum_M \sum_n \ln \left( 1 \mp \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \\
 &= \sum_M \sum_n \left[ \left( \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \ln \left( \frac{\frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1}}{1 \mp \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1}} \right) \right) \right] \\
 &\quad \pm \ln \left[ \prod_M \prod_n \left( 1 \mp \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \right] \\
 &= \sum_M \sum_n \left[ \left( \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \ln \left( \frac{\frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1}}{\frac{(e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1) \mp 1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1}} \right) \right] \\
 &\quad \pm \ln \left[ \prod_M \prod_n \left( 1 \mp \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \sum_M \sum_n \left[ \left( \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \ln \left( \frac{1}{\frac{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n}}} \right) \right] \\ &\quad \pm \ln \left[ \prod_M \prod_n \left( 1 \mp \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \right] = \\ &= \sum_M \sum_n \left[ \left( \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \ln \left( \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n}} \right) \right] \\ &\quad \pm \ln \left[ \prod_M \prod_n \left( 1 \mp \frac{1}{e^{-\bar{\alpha}-\bar{\beta}\bar{\epsilon}_n} \pm 1} \right) \right]. \end{aligned} \tag{A.0.0.1}$$



## Apéndice B

# Demostración del teorema $H$ clásico con dependencia continua en la posición

Iniciaremos tomando un sistema que satisfaga la ecuación de transporte de Boltzmann sin la influencia de fuerzas externas. Por tanto, la ecuación de transporte toma la forma

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r\right) f_1 = \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (f_2' f_1' - f_2 f_1). \quad (\text{B.0.0.1})$$

Ahora, definimos la funcional  $H$  de Boltzman para sistemas espacialmente inhomogéneos como

$$H(\mathbf{r}, t) = -k \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) d\mathbf{v}_1. \quad (\text{B.0.0.2})$$

Para encontrar una ecuación diferencial para  $H$ , multiplicamos la ecuación [\(B.0.0.1\)](#) por  $1 + \ln f$  y la integramos sobre todas las velocidades. De esta manera obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial H(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, t) \\ = -k \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (1 + \ln f_1) (f_2' f_1' - f_2 f_1), \end{aligned} \quad (\text{B.0.0.3})$$

donde

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, t) = -k \int \mathbf{v}_1 f \ln f d\mathbf{v}_1, \quad (\text{B.0.0.4})$$

y

$$\nabla \cdot \mathbf{S} = \frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_y}{\partial y} + \frac{\partial S_z}{\partial z}. \quad (\text{B.0.0.5})$$

El vector  $\mathbf{S}$  es la integral de  $H$  multiplicado por su velocidad  $\mathbf{v}$ , que representa el flujo local de la cantidad  $H$ . Consecuentemente, el miembro izquierdo de la ecuación (B.0.0.3) se vuelve idéntico a

$$\rho \frac{ds}{dt} + \frac{\partial \dot{\eta}_i}{\partial \xi_i} = \dot{\sigma}', \quad (\text{B.0.0.6})$$

( $\dot{\sigma}' > 0$  para procesos irreversibles y  $\dot{\sigma}' = 0$  para procesos reversibles o cuando el sistema está en equilibrio, donde  $\dot{\sigma}' = S_2 - S_1$ ), donde

$$\dot{\eta}_i = \frac{\dot{q}_i}{T}, \quad (\text{B.0.0.7})$$

denota el vector de flujo de entropía y  $q_i$  el vector de campo de flujo de calor. La cantidad  $\dot{\sigma}'$  representa la razón de cambio de la producción de entropía volumétrica total, el cual debe ser positiva durante un proceso irreversible y cuyo valor es cero en el equilibrio. Por tanto, solo falta demostrar que la ecuación de transporte de Boltzmann es compatible con la segunda parte de la segunda ley, es decir, probar que el miembro derecho de la ecuación (B.0.0.3) no es negativo. Intercambiando las variables de integración  $\mathbf{v}_1$  y  $\mathbf{v}_2$  en la integral del miembro derecho de la ecuación (B.0.0.3), obtenemos la identidad

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}_2 \int d\Omega \quad \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (1 + \ln f_1) (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \\ = \int d\mathbf{v}_2 \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (1 + \ln f_2) (f'_2 f'_1 - f_2 f_1). \end{aligned} \quad (\text{B.0.0.8})$$

Por consecuencia, (B.0.0.3) se puede escribir como

$$\begin{aligned} \frac{\partial H(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, t) \\ = -\frac{k}{2} \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (2 + \ln f_1 + \ln f_2) (f'_2 f'_1 - f_2 f_1). \end{aligned} \quad (\text{B.0.0.9})$$

Si ahora insertamos las siguientes relaciones

$$|\mathbf{v}|b = |\mathbf{v}'|b', \quad (\text{B.0.0.10})$$

donde  $b$  representa el parámetro de impacto y

$$d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2, \quad (\text{B.0.0.11})$$

(la relación (B.0.0.10) corresponde la conservación del momento angular en la colisión y la relación (B.0.0.11) denota que el Jacobiano de la transformación de las velocidades durante la colisión es idénticamente igual a la unidad.) obtenemos que

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{v}_2 \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega \quad & \sigma(\Omega)|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|(1 + \ln f_1 f_2)(f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \\ & = \int d\mathbf{v}'_1 \int d\mathbf{v}'_2 \int d\Omega \sigma(\Omega)|\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2|(1 + \ln f_1 f_2)(f'_2 f'_1 - f_2 f_1). \end{aligned} \quad (\text{B.0.0.12})$$

Intercambiando las partes de  $\mathbf{v}_1$  y  $\mathbf{v}_2$  por un lado, y  $\mathbf{v}'_1$  y  $\mathbf{v}'_2$  por otro lado, podemos escribir

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{v}_2 \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega \quad & \sigma(\Omega)|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|(1 + \ln f_1 f_2)(f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \\ & = \int d\mathbf{v}_2 \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega)|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|(1 + \ln f'_1 f'_2)(f'_2 f'_1 - f_2 f_1), \end{aligned} \quad (\text{B.0.0.13})$$

para las llamadas *restituting collisions*<sup>1</sup>. Finalmente, combinando las ecuaciones (B.0.0.9) y (B.0.0.13) obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial H(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, t) \\ & = -\frac{k}{2} \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega)|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \ln \left( \frac{f_1 f_2}{f'_1 f'_2} \right) (f'_2 f'_1 - f_2 f_1). \end{aligned} \quad (\text{B.0.0.14})$$

---

<sup>1</sup>Este tipo de colisiones se puede obtener permitiendo que las moléculas con velocidades  $v'_2$  y  $v'_1$  colisionen con el negativo del mismo ángulo de dispersión como en una colisión directa. Ver [27]

De (B.0.0.14), podemos notar que

$$\ln \left( \frac{f_1 f_2}{f'_1 f'_2} \right) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \begin{cases} = 0 & \text{si } f'_1 f'_2 = f_1 f_2 \\ < 0 & \text{cualquier caso.} \end{cases} \quad (\text{B.0.0.15})$$

Esto prueba que

$$\dot{\sigma}' = \frac{\partial H}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{S} \geq 0, \quad (\text{B.0.0.16})$$

tal como requiere la segunda ley.

Ahora nos centraremos en la manera en la cual el sistema se aproxima al equilibrio. Si en el instante  $t = 0$  el sistema estuviera rodeado por una frontera rígida y adiabática, el flujo  $\mathbf{S}$  de  $H$  a través de la frontera cesaría a consecuencia de que la velocidad  $\mathbf{v}$  desaparecería sobre la superficie de la frontera. Por tanto, independientemente de la distribución  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, 0)$  en ese mismo instante,  $H$  cambiaría solamente a través de las colisiones internas, satisfaciendo la relación

$$\frac{dH}{dt} \geq 0, \quad (\text{B.0.0.17})$$

con

$$H = \int_V H(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (\text{B.0.0.18})$$

Podemos ver inmediatamente que

$$\frac{dH}{dt} = \int_V \frac{\partial H(\mathbf{r}, t)}{\partial t} d\mathbf{r}, \quad (\text{B.0.0.19})$$

en presencia de una frontera rígida que encierra un volumen fijo, y que el último integrando no es negativo en vista de la ecuación (B.0.0.17). Se puede demostrar también que  $H(t)$  alcanzará el máximo para una sola forma de la función de distribución, la cual corresponde a la función de distribución de Maxwell-Boltzmann.

Como  $H(t)$  es monótona, el sistema alcanza su máximo a través de una trayectoria a lo largo de la cual  $H(t)$  crece monótonamente con el tiempo.

Finalmente, una vez que alcanza su máximo, no habrá cambios sobre el valor de  $H(t)$  debido a que el integrando de las colisiones desaparece causando que  $f$  permanezca constante.

Podemos notar que el argumento anterior cuidadosamente evade el hecho de que  $H(t)$  o  $H$  representa la entropía del gas, exceptuando el caso límite cuando se alcanza el equilibrio. Sin embargo,  $H$  sirve al propósito de que la segunda parte de la segunda ley de la Termodinámica requiere de una entropía fuera de equilibrio.

Esta discrimina entre estados fuera de equilibrio los cuales son accesibles por un estado fuera de equilibrio dado y aquellos que no son accesibles, en el transcurso de la evolución del sistema hacia su estado de equilibrio.