

Física estatística

Hierarquia BBGKY

MEFT, IST

“Se as pessoas não acreditam que a matemática é simples, é apenas porque não se aperceberam de quão complicada é a vida.”

von Neumann

A hierarquia BBGKY

BBGKY: Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood, Yvon

Hierarquia:

- Na dedução da equação de Boltzmann aparecia a função de correlação de duas partículas $f_{12}...$
- Se tentarmos escrever a equação para f_{12} aparece a função de correlação de três partículas!
- E assim sucessivamente até à função de correlação de N partículas!
- Temos um sistema de equações – hierarquia – que é preciso truncar...

O início

- Consideremos um conjunto estatístico (*ensemble*).
- Cada elemento do conjunto é um gás com N moléculas contidas num volume V , com hamiltoneano \mathcal{H} .
- Notação: $z_i = (\vec{p}_i, \vec{r}_i)$, $\int dz_i = \int d^3p_i d^3r_i$
- Assume-se $\rho(z_1, \dots, z_N, t)$ *simétrica* em z_1, \dots, z_N
- Do teorema de Liouville, o integral de ρ no espaço de fase é constante \Rightarrow podemos normalizá-lo a 1:

$$\int dz_1 \cdots dz_N \rho(z_1, \dots, z_N, t) = 1$$

- As médias de qualquer grandeza no conjunto estatístico são calculadas por

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int dz_1 \cdots dz_N \rho(z_1, \dots, z_N, t) \mathcal{O}(z_1, \dots, z_N)$$

Re-escrita do teorema de Liouville

- Teorema de Liouville:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left(\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \rho \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \mathcal{H} - \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \rho \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \mathcal{H} \right)$$

- Assumimos que o Hamiltoniano tem a forma

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i=1}^N U_i + \sum_{i < j} V_{ij}$$

$$U_i = U(\vec{r}_i) \quad ; \quad V_{ij} = V_{ji} = V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

- Temos então

$$\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \mathcal{H} = \frac{\vec{p}_i}{m} \quad ; \quad \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \mathcal{H} = -\vec{F}_i - \sum_{j \neq i} \vec{K}_{ij}$$

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_i) \quad ; \quad \vec{K}_{ij} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

Re-escrita do teorema de Liouville (cont.)

- Finalmente, o teorema de Liouville escreve-se ($1 \equiv z_1$):

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + h_N(1, \dots, N) \right] \rho(1, \dots, N, t) = 0$$

$$h_N(1, \dots, N) = \sum_{i=1}^N S_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^N P_{ij}$$

$$S_i = \frac{\vec{p}_i}{m} \cdot \vec{\nabla}_{r_i} + \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{p_i}$$

$$P_{ij} = \vec{K}_{ij} \cdot \vec{\nabla}_{p_i} + \vec{K}_{ji} \cdot \vec{\nabla}_{p_j} = \vec{K}_{ij} \cdot (\vec{\nabla}_{p_i} - \vec{\nabla}_{p_j})$$

Função de distribuição de 1 partícula

A função de distribuição de uma partícula é dada por

$$\begin{aligned} f_1(\vec{p}, \vec{r}, t) &= \left\langle \sum_{i=1}^N \delta^3(\vec{p} - \vec{p}_i) \delta^3(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle \\ &= \int dz_1 dz_2 \cdots dz_N \rho(1, 2, \cdots, N, t) \sum_{i=1}^N \delta^3(\vec{p} - \vec{p}_i) \delta^3(\vec{r} - \vec{r}_i) \\ &= N \int dz_2 \cdots dz_N \rho(z, 2, \cdots, N, t) \end{aligned}$$

com $z \equiv (\vec{p}, \vec{r})$.

[Factor N : todos os termos no somatório têm o mesmo valor, pois $\rho(z_1, \cdots, z_N)$ é simétrica em z_1, \cdots, z_N ; poderíamos ter escrito a equação final directamente...]

Função de distribuição de 1 partícula (cont.)

- A função de distribuição de uma partícula é a mesma que utilizámos na primeira dedução da equação de Boltzmann: $f_1(\vec{p}, \vec{r}, t) d^3p d^3r$ dá o número (médio) de partículas no elemento $d^3p d^3r$ em torno de (\vec{p}, \vec{r}) no instante t .
- Ou seja, é a função de distribuição que já encontramos, com

$$N = \int d^3p d^3r f_1(\vec{p}, \vec{r}, t)$$

$$n(\vec{r}, t) = \int d^3p f_1(\vec{p}, \vec{r}, t)$$

$$\vec{v}(\vec{r}, t) = \int d^3p \frac{\vec{p}}{m} f_1(\vec{p}, \vec{r}, t)$$

Função de distribuição de s partículas

A função de distribuição de s partículas é definida por

$$f_s(1, \dots, s, t) = \frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N \rho(1, \dots, N, t)$$

O factor $\frac{N!}{(N-s)!}$ é o número de arranjos de s partículas de um conjunto de N [não queremos saber qual a partícula que está em z_1 , etc.]

A equação que rege f_s é

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f_s &= \frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N \frac{\partial}{\partial t} \rho(1, \dots, N, t) \\ &= -\frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N h_N(1, \dots, N) \rho(1, \dots, N, t) \end{aligned}$$

Manipulando h_N ...

Isolemos os termos de h_N que só dependem de z_1, \dots, z_s :

$$\begin{aligned}h_N(1, \dots, N) &= \sum_{i=1}^N S_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^N P_{ij} \\&= \sum_{i=1}^s S_i + \sum_{i=s+1}^N S_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^s P_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=s+1; i \neq j}^N P_{ij} + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij} \\&= h_s(1, \dots, s) + h_{N-s}(s+1, \dots, N) + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij}\end{aligned}$$

As primeiras simplificações!

Mas, considerando que ρ se anula na fronteira do espaço de fase,...

$$\int dz_{s+1} \cdots dz_N h_{N-s}(s+1, \dots, N) \rho(1, \dots, N, t) = 0,$$

pois h_{N-s} contém o produto de termos em $\vec{\nabla}_p$ por coeficientes independentes de \vec{p} , e o produto de termos em $\vec{\nabla}_r$ por coeficientes independentes de \vec{r} !

Bónus: concretizando para um dos termos:

$$h_{N-s} = \frac{p_j}{m} \frac{\partial}{\partial r_j} \rho + \cdots = \frac{\partial}{\partial r_j} \left(\frac{p_j}{m} \rho \right) + \cdots$$

Integrando o termo explicitado em dr_j ,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dr_j \frac{\partial}{\partial r_j} \left(\frac{p_j}{m} \rho \right) = \frac{p_j}{m} (\rho)_{-\infty}^{+\infty} = 0, \text{ etc.}$$

Proseguindo: estamos quase!

Substituindo a expressão para h_N na equação para f_s ,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} f_s &= -\frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N h_s(1, \dots, s) \rho(1, \dots, N, t) \\ &\quad -\frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N h_{N-s}(1, \dots, s) \rho(1, \dots, N, t) \\ &\quad -\frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij} \rho(1, \dots, N, t)\end{aligned}$$

O primeiro termo dá $-h_s f_s$ (ver definição de f_s) e o segundo é nulo!

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + h_s\right) f_s = -\frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \cdots dz_N \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij} \rho(1, \dots, N, t)$$

Estamos *mesmo* quase 😊

O somatório em j dá $(N - s)$ termos iguais, donde

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + h_s \right) f_s(1, \dots, s, t) = \\ & = - \sum_{i=1}^s \int dz_{s+1} P_{i,s+1} \frac{N!}{(N - (s + 1))!} \int dz_{s+2} \dots dz_N \rho(1, \dots, N, t) \\ & = - \sum_{i=1}^s \int dz_{s+1} P_{i,s+1} f_{s+1}(1, \dots, s + 1, t) \end{aligned}$$

Substituindo $P_{i,s+1} = \vec{K}_{i,s+1} \cdot (\vec{\nabla}_{p_i} - \vec{\nabla}_{p_{s+1}})$, vemos que o segundo termo não contribui (como no caso de h_{N-s} , leva a um termo calculado na fronteira, que se anula)

Finalmente a hierarquia!

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + h_s \right) f_s(1, \dots, s, t) = - \sum_{i=1}^s \int dz_{s+1} \vec{K}_{i,s+1} \cdot \vec{\nabla}_{p_i} f_{s+1}(1, \dots, s+1, t)$$

$$(s = 1, \dots, N)$$

O termo do lado esquerdo só envolve as s partículas em consideração (para $s > 1$ inclui o efeito da difusão intermolecular entre as s partículas);

O termo do lado direito é o “integral de colisão”, que descreve o efeito da difusão entre as s partículas consideradas e uma partícula adicional \Rightarrow leva ao acoplamento entre f_s e f_{s+1} .

- O “integral de colisão” da equação para f_1 não se pode exprimir apenas em função de funções de distribuição de 1 partícula . . .
- . . . porque para conhecermos as interacções de uma partícula com outra precisamos de ter informação sobre onde está uma segunda partícula em relação à primeira (correlações!), que não está contida em f_1 .
- Alguma dessa informação está contida em f_2 , e assim sucessivamente.
- A equação para a evolução temporal de f_s é uma equação de “tipo Liouville”, descrevendo um “fluido” no espaço de fase de $6s$ dimensões, com um termo correctivo que representa a influência das forças devidas às $N - s$ partículas que decidimos não seguir.

- A resolução das equações da hierarquia BBGKY é tão difícil como a resolução da equação de Liouville de onde se partiu...
 - ... mas várias aproximações para truncar a hierarquia podem fazer-se imediatamente!
- ⇒ Temos um método aproximado de escrita de equações cinéticas “tratáveis” 😊

Nota: ver exercício 3 do teste de 26/3/2014 para o esboço duma dedução seguindo uma sequência menos assustadora.