Física estatística

Hierarquia BBGKY e a equação de Boltzmann

MEFT, IST

"Boltzmann é ainda a mais bela equação do mundo, mas Vlasov também não é má de todo"

Cédric Villani

A hierarquia BBGKY

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

As duas primeiras equações são:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \vec{\nabla}_{r_1} + \vec{F}_1 \cdot \vec{\nabla}_{p_1}\right) f_1(z_1, t) = -\int dz_2\, \vec{K}_{1,2} \cdot \vec{\nabla}_{p_1} f_2(z_1, z_2, t)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \vec{\nabla}_{r_1} + \frac{\vec{p}_2}{m} \cdot \vec{\nabla}_{r_2} + \vec{F}_1 \cdot \vec{\nabla}_{p_1} + \vec{F}_2 \cdot \vec{\nabla}_{p_2} + \right.$$

$$\left. + \vec{K}_{1,2} \cdot \left(\vec{\nabla}_{p_1} - \vec{\nabla}_{p_2}\right)\right] f_2(z_1, z_2, t) =$$

$$= -\int dz_3 \left(\vec{K}_{1,3} \cdot \vec{\nabla}_{p_1} + \vec{K}_{2,3} \cdot \vec{\nabla}_{p_2}\right) f_3(z_1, z_2, z_3, t)$$

Tempos característicos

Os vários termos têm dimensões f_s por unidade de tempo. Temos vários tempos característicos:

- $\vec{K} \cdot \vec{\nabla}_p \sim \frac{1}{\tau_c}$; τ_c é o tempo característico de duração a colisão;
- $\vec{F} \cdot \vec{\nabla}_p \sim \frac{1}{\tau_e}$; τ_e é o tempo que uma molécula leva a atravessar a distância típica na qual o potencial exterior varia significativamente;
- $\frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_r \sim \frac{1}{\tau_s}$; τ_s é o tempo que uma molécula leva a atravessar a distância típica na qual a função de correlação f_s varia significativamente;

τ_c é o tempo mais curto, τ_e é o tempo mais longo.

A evolução de f_1

A equação para f_1 é muito particular: o lado esquerdo não inclui difusão molecular (pois corresponde a uma única partícula!)

- Esse termo do lado esquerdo define uma escala de tempo de evolução muito longa.
- É o integral de colisão (termo do lado direito), que varia mais rapidamente, que determina a escala de tempo para f_1.

$\Rightarrow$ A condição de equilíbrio vai corresponder ao anular do integral de colisão.

A evolução de f_2

A equação para f_2 (e todas as de ordens superiores) já contêm um termo de colisão (da ordem de ${\tau_c}^{-1}$) no lado esquerdo.

- Seja r_0 o alcance do potencial intermolecular ($r_0 \sim 10^{-8}$ cm) e n a densidade do gás ($n \sim 10^{19}$) cm^{-3}.
- O integral de colisão envolve uma integração em $\vec{r}_3$, que na prática só é importante num volume de raio r_0.
- Ou seja, o integral de colisão é tipicamente da ordem de $n{r_0}^3 \sim 10^{-5}$ menor que o termo em ${\tau_c}^{-1}$
- Para f_2 (e funções de correlação de ordem superior) a escala de tempo é definida pelo termo de colisão do lado esquerdo e não pelo integral de colisão!

$\Rightarrow$ Um truncatura possível (para $s > 1$) é negligenciar o integral de colisão!

Novamente a equação para f_1

A equação para f_1 escreve-se

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m}\cdot\vec{\nabla}_{r_1} + \vec{F}_1\cdot\vec{\nabla}_{p_1}\right) f_1(z_1,t) = \left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{col.}$$

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{col.} = -\int dz_2\,\vec{K}_{1,2}\cdot\vec{\nabla}_{p_1} f_2(z_1,z_2,t)$$

As várias aproximações propostas para $\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{col.}$ conduzem a:

- equação de Boltzmann sem segundo membro;
- equação de Vlasov;
- equação de Boltzmann;
- equação de Landau;
- equação de Lenard-Balescu; *etc.*

A equação de Boltzmann sem segundo membro

Hipótese mais brutal: pura e simplesmente negligenciar as interacções entre partículas $\ddot{\smile}$

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{col.} = 0$$

Vem

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \vec{\nabla}_{r_1} + \vec{F}_1 \cdot \vec{\nabla}_{p_1}\right) f_1(z_1, t) = 0$$

que é a equação de Boltzmann sem segundo membro.

A equação de Vlasov

Quando a densidade é tal que não podemos negligenciar as interacções, a segunda hipótese mais simples é negligenciar as correlações entre partículas:

$$f_2(z_1, z_2, t) = f_1(z_1, t) f_1(z_2, t)$$

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{col.} = -\int dz_2 \, \vec{K}_{1,2} \cdot \vec{\nabla}_{p_1} f_1(z_1, t) f_1(z_2, t)$$

$$= -\left[\vec{\nabla}_{p_1} f_1(z_1, t)\right] \cdot \int dz_2 \, \vec{K}_{1,2} \, f_1(z_2, t)$$

Podemos definir o *campo de carga de espaço* $\vec{F}_1'$ por

$$\vec{F}_1' = \int dz_2 \, \vec{K}_{1,2} \, f_1(z_2, t)$$

A equação de Vlasov (cont.)

- O campo de carga de espaço é devido aos efeitos globais (ou colectivos) das restantes partículas sobre a partícula 1 (tipicamente $\vec{F}_1'$ é uma força electrostática).

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \vec{\nabla}_{r_1} + (\vec{F}_1 + \vec{F}_1') \cdot \vec{\nabla}_{p_1} \right) f_1(z_1, t) = 0$$

- A equação de Vlasov é *formalmente* idêntica à equação de Boltzmann sem segundo membro, mas inclui nas forças aplicadas a força $\vec{F}_1'$ devida às cargas de espaço.

$\Rightarrow$ É adequada para estudar os movimentos colectivos de um gás de partículas carregadas relativamente denso.

A equação de Boltzmann

- Vlasov: reduzimos as interacções a um campo colectivo de carga de espaço.
- Boltzmann: é o extremo oposto – os fenómenos de interacção são colisões binárias brutais, localizadas e entre colisões não há interacções entre as partículas

A equação de Boltzmann (cont.)

- Negligenciamos o integral de colisão na equação de f_2 (hipótese A).
- Assumimos ainda que as forças $\vec{K}_{1,2}$ se anulam para lá do alcance r_0, *i.e.*, só interessa a região $|\vec{r_1} - \vec{r_2}| < r_0$ (hipótese B).

Temos apenas um sistema de duas equações acopladas.

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p_1}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{r_1}\right) f_1(z_1, t) = -\int_{r_0} dz_2\, \vec{K}_{1,2} \cdot \vec{\nabla}_{p_1} f_2(z_1, z_2, t) \equiv \left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{col.}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p_1}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{r_1} + \frac{\vec{p_2}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{r_2} + \vec{F_1} \cdot \vec{\nabla}_{p_1} + \vec{F_2} \cdot \vec{\nabla}_{p_2} + \right.$$

$$\left. + \vec{K}_{1,2} \cdot \left(\vec{\nabla}_{p_1} - \vec{\nabla}_{p_2}\right)\right] f_2(z_1, z_2, t) = 0$$

A equação de Boltzmann (cont.)

Notar que:

- f_2 varia no tempo com tempo característico τ_c e no espaço com distância característica r_0.
- f_1 varia mais lentamente (um factor $\sim nr_o^3$) que f_2.
- f_2 atinge o equilíbrio antes de f_1, *i.e.*, podemos assumir $\partial f_2/\partial t \simeq 0$ no cálculo de f_1. A partir deste "equilíbrio" f_2 pode variar, mas a sua evolução deve-se essencialmente às variações de f_1 e não a modificações nas correlações entre pares (hipótese C).
- O integral em $\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{col.}$ é calculado integrando $\vec{r}_2$ numa esfera de raio r_0 centrada em $\vec{r}_1$

A equação de Boltzmann (cont.)

- nos termos em $\vec{\nabla}_{p_1}$ supomos que, no interior da esfera de interacção, as forças exteriores $\vec{F}$ são muito menores que a força de interacção $\vec{K}_{1,2}$ (hipótese D);
- Para usar na equação de f_1, f_2 é então dada por

$$\left[\frac{\vec{p}_1}{m}\cdot\vec{\nabla}_{r_1}+\frac{\vec{p}_2}{m}\cdot\vec{\nabla}_{r_2}+\vec{K}_{1,2}\cdot\left(\vec{\nabla}_{p_1}-\vec{\nabla}_{p_2}\right)\right]f_2=0$$

Ora,

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{col.} = -\int_{r_0} dz_2\,\vec{K}_{1,2}\cdot\vec{\nabla}_{p_1}f_2(z_1,z_2,t)$$

$$= -\int_{r_0} dz_2\,\vec{K}_{1,2}\cdot\left(\vec{\nabla}_{p_1}-\vec{\nabla}_{p_2}\right)f_2(z_1,z_2,t)$$

$$= \frac{1}{m}\int_{r_0} dz_2\left(\vec{p}_1\cdot\vec{\nabla}_{r_1}+\vec{p}_2\cdot\vec{\nabla}_{r_2}\right)f_2(z_1,z_2,t)$$

A equação de Boltzmann (cont.)

Usamos as variáveis

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \quad ; \quad \vec{R} = \frac{\vec{r}_2 + \vec{r}_1}{2}$$

ou seja, $f_2 = f_2(z_1, z_2, t) = f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t) = f_2(\vec{r}, \vec{R}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t)$.

$$\vec{\nabla}_{r_1} = \frac{1}{2}\vec{\nabla}_R - \vec{\nabla}_r \quad ; \quad \vec{\nabla}_{r_2} = \frac{1}{2}\vec{\nabla}_R + \vec{\nabla}_r$$

Substituindo e negligenciando os termos em $\vec{\nabla}_R$ (esperamos que $\nabla_r f_2 \gg \nabla_R f_2$)

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{col.} = \frac{1}{m}\int d^3p_2 \int_{r<r_0} d^3r\, (\vec{p}_2 - \vec{p}_1) \cdot \vec{\nabla}_r f_2$$

A equação de Boltzmann (cont.)

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{col.} = \frac{1}{m}\int d^3p_2 \int_{r<r_0} d^3r\,(\vec{p}_2-\vec{p}_1)\cdot\vec{\nabla}_r f_2$$

Integrando em coordenadas cilíndricas $[\vec{r}=(b\cos\phi, b\sin\phi, x)]$ segundo a direcção do momento relativo $(\vec{p}_2-\vec{p}_1)/2$ [note-se que no integral em d^3r $(\vec{p}_2-\vec{p}_1)$ está fixo!]

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{col.} = \frac{1}{m}\int d^3p_2\,|\vec{p}_2-\vec{p}_1|\int b\,db\,d\varphi\int_{x_-}^{x_+} dx\,\frac{\partial}{\partial x}f_2$$

onde $x<0$ antes da colisão e $x>0$ após a colisão.

A equação de Boltzmann (cont.)

A integração em x é simplesmente

$$\int_{x_-}^{x_+} dx \, \frac{\partial}{\partial x} f_2 = f_2(\vec{p}_1, \vec{r}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_+, t) - f_2(\vec{p}_1, \vec{r}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_-, t) \ ,$$

onde $\vec{r}_\pm = (b\cos\phi, b\sin\phi, x_\pm)$.

Como as colisões $(1,2) \to (1', 2')$ e $(1', 2') \to (1, 2)$ são equivalentes (micro-reversibilidade),

$$f_2(\vec{p}_1, \vec{r}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_+, t) = f_2(\vec{p}_1', \vec{r}_1, \vec{p}_2', \vec{r}_-, t)$$

$\Rightarrow$ o integral de colisão fica escrito apenas em termos de f_2 *antes* da colisão.

A equação de Boltzmann (cont.)

As correlações em f_2 são devidas às colisões entre as partículas 1 e 2 no interior da esfera de colisão.

Quando 1 e 2 estão muito afastadas (para lá do alcance da força intermolecular), esperamos que não haja correlação entre 1 e 2:

$$f_2(z_1, z_2, t)_{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \gg r_0} \longrightarrow f_1(z_1, t) f_2(z_2, t)$$

Lamentavelmente$\cdots$ para calcular $(\partial f_1/\partial t)_{col.}$ precisamos de f_2 na região em que as partículas colidem e não para $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \gg r_0$.

Duas partículas estão correlacionadas apenas dentro da esfera de interacção r_0. Fora dessa esfera, f_2 é simplesmente o produto das duas funções de distribuição de uma partícula (hipótese E – hipótese do *caos molecular*).

A equação de Boltzmann (cont.)

Notando que $b\,db\,d\varphi = \sigma(\theta,\varphi)d\Omega$ e usando o caos molecular,

$$f_2(\vec{p}_1,\vec{r}_1,\vec{p}_2,\vec{r}_-,t) = f_1(\vec{p}_1,\vec{r}_1,t)f_1(\vec{p}_2,\vec{r}_1,t)$$

$$f_2(\vec{p}_1',\vec{r}_1,\vec{p}_2',\vec{r}_-,t) = f_1(\vec{p}_1',\vec{r}_1,t)f_1(\vec{p}_2',\vec{r}_1,t)$$

e na notação usada anteriormente na equação de Boltzmann...

$$f_1(\vec{p}_1)f_1(\vec{p}_2) = f_1 f_2$$

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{col.} = \int d^3p_2\,d\Omega\,|\vec{v}_2 - \vec{v}_1|\,\sigma(\theta,\varphi)\left(f_2' f_1' - f_2 f_1\right)$$

que é a equação de Boltzmann!

Notas finais

- Na passagem final voltámos a usar a hipótese das forças serem de curo alcance, ao calcular todas as funções f_1 em $\vec{r}_1$.
- Ou seja, fizemos um "coarse-graining" no espaço e não descrevemos escalas espaciais inferiores a r_0 (colisões *locais*)
- A hipótese do caos molecular foi sempre aplicada a $f_2(\vec{r}_-)$, *i.e.*, para a ausência de correlações *antes* das colisões.
- Esta assimetria está na origem da seta do tempo descrita pela equação de Boltzmann, a demonstrar com o teorema H.