

2.3.3) Hierarquia BBGKY

(Bogoliubov + Born + Green + Kirkwood + Yvon)

Consideremos um ensemble de gases neutros por N moléculas num volume V : $\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}$ $i=1, \dots, N$
 $\Rightarrow \Xi_i = (\vec{r}_i, \vec{p}_i) = \int dz_i = \int d\vec{q}_i d\vec{p}_i$

Função densidade $\rho(1, \dots, N, t)$ é simétrica em z_1, \dots, z_N e

$$\int dz_1 \dots dz_N \rho(1, \dots, N, t) = 1.$$

$\Rightarrow O(q)$ função $O(1, \dots, N)$ tem

$$\langle O \rangle = \int dz_1 \dots dz_N \rho(1, \dots, N, t) O(1, \dots, N)$$

Usando as eqs de Hamilton podemos reescrever Teo. Liouville como

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

Se $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N U_i + \sum_{i < j} v_{ij}$ onde

$$U_i = U(\vec{r}_i) \quad \text{e} \quad v_{ij} = v_{ji} = v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

$$\Rightarrow \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} H = \frac{\vec{p}_i}{m} \quad \text{e} \quad \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} H = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U_i - \sum_{j \neq i} \vec{K}_{ij}$$

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_i)$$

$$\vec{K}_{ij} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

\Rightarrow Teo. Liouville:

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

$$\text{onde } h_v(1 \dots u) = \sum_{i=1}^u S_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^u P_{ij}$$

$$\text{e } S_i = \sum_m \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} + \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \quad (1)$$

$$P_{ij} = K_{ij} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} + K_{ji} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_j} = K_{ij} \cdot (\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} - \vec{\nabla}_{\vec{p}_j}) \quad (2)$$

Função de distribuição de 1-corpo:

$$f_1(\vec{r}, \vec{p}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta^3(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta^3(\vec{p} - \vec{p}_i) \right\rangle$$

$$= N \int dz_2 \dots dz_N \rho(1 \dots N, t) \quad \text{pela simetria de } \rho \quad \left(\int dz_i \rho_i = 1 \right)$$

Em geral =

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

\Rightarrow Eq. de movimento para f_s :

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

$$\times h_v \rho$$

$$\text{Mas } h_v(1 \dots N) = \sum_{i=1}^s S_i + \sum_{i=s+1}^N S_i +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^s P_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=s+1 \\ (i \neq j)}}^N P_{ij} + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij}$$

$$= h_s(1 \dots s) + h_{N-s}(s+1 \dots N) + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij}$$

$$\text{Mas } \int dz_{s+1} \dots dz_N h_{N-s}(s+1 \dots N) \rho(1 \dots N) = 0$$

porque h_{N-s} consiste de $\vec{\nabla}_{\vec{p}}$ e/ coeficientes independentes de \vec{p} e de $\vec{\nabla}_{\vec{r}}$ e/ coeficientes independentes de \vec{r} $\Rightarrow \rho$ na fronteira e

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

1.º ρ / 2.º linha porque \sum_j dá $(N-s)$ termos idênticos.

Substituindo $P_{i,s+1}$ por (2) e notando que o 2.º termo é uma integral de superfície = 0 temos.

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

$s=1, \dots, N$. Esta é a hierarquia BBGKY.

Duas primeiras equações:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_1} + \vec{F}_1 \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_1} \right) f_1(z_1, t) = - \int dz_2 \vec{K}_{12} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_1} f_2(z_1, z_2, t)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_1} + \frac{\vec{p}_2}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_2} + \vec{F}_1 \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_1} + \vec{F}_2 \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_2} + \frac{1}{z} \vec{K}_{12} (\vec{\nabla}_{\vec{p}_1} - \vec{\nabla}_{\vec{p}_2}) \right] f_2(z_1, z_2, t)$$

$$= - \int dz_3 (\vec{K}_{13} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_1} + \vec{K}_{23} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_2}) f_3(z_1, z_2, z_3, t)$$

Escala de tempo

$$\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_p \sim \frac{1}{\tau_c}; \quad \tau_c - \text{duração da colisão}$$

$$\vec{F} \cdot \vec{\nabla}_p \sim \frac{1}{\tau_e}; \quad \tau_e - \text{tempo para percorrer a distância de variação de } U(\vec{r})$$

$$\frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_r \sim \frac{1}{\tau_s}; \quad \tau_s - \text{Tempo para percorrer a distância de variação da correlação}$$

$$\tau_s > \tau_e > \tau_c$$

$E_{q,p}/f_1$ estabelece tempo característico de escoamento
Integral de colisão estabelece a escala de tempo de f_1 , o que explica porque a condição de equilíbrio é determinada por $\partial \Sigma f_1 / \partial t = 0$

$E_{q,p}/f_2$ contém termos de colisão $\mathcal{O}(1/\tau_c)$. Integral de colisão $\mathcal{O}(nr_0^3)$ ($n \rightarrow$ densidade e r_0 - alcance da interação) devido a integral em \vec{r}_2 existe num volume de raio r_0 . Mas $r_0 \sim 10^{-8}$ cm e $n \sim 10^{19}$ cm $^{-3} \Rightarrow nr_0^3 \sim 10^{-5}$
 $\Rightarrow f_2 \rightarrow$ tempo de escoamento e despreza-se o 2º termo. Se $\vec{F} = 0$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{p}_1 \cdot \vec{\nabla}_1 \right) f_1(z,t) = - \int dz_2 \vec{k}_{12} \cdot \vec{\nabla}_p f_2(z,z_2,t) \equiv \left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (3)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \vec{\nabla}_1 + \frac{\vec{p}_2}{m} \cdot \vec{\nabla}_2 + \frac{1}{2} \vec{k}_{12} \cdot (\vec{\nabla}_{p_1} - \vec{\nabla}_{p_2}) \right] f_2(z,z_2,t) = 0 \quad (4)$$

$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| < r_0$ então $\vec{k} = 0$ fora deste volume.

$\Rightarrow f_2$ varia com $\tau \sim \tau_c$ e $l \sim r_0$ e

f_1 varia mais lentamente (nr_0^3 menor) \Rightarrow

\Rightarrow escalas mais lentas

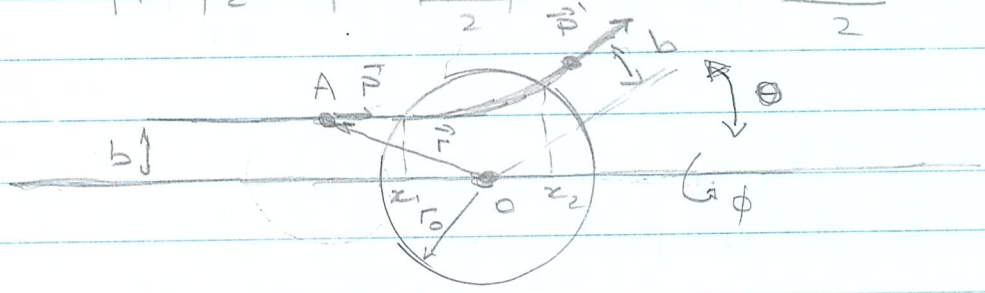
Correlações em f_2 produzidas por colisões entre 1 e 2

$$f_2(z_1, z_2, t) \longrightarrow f_1(z, t) f_2(z_2, t)$$

$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \gg r_0$

Vamos desenvolver $\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{coll}$.

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



$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_r + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_r - \vec{K}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_p \right) f_2(\vec{p}, \vec{r}, \vec{p}, \vec{r}, t) = 0$$

$$\vec{p} = 0 \Rightarrow C.M. \quad \vec{K}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}_r v(r)$$

Em 1ª ordem em dt

$$f_2\left(\vec{p} + \vec{K}(\vec{r})dt, \vec{r} + \frac{\vec{p}}{m}dt, t + dt\right) = f_2(\vec{p}, \vec{r}, t)$$

\Rightarrow trajetória clássica.

Condições de equilíbrio $\frac{\partial f_2}{\partial t} = 0 \Rightarrow$ espalhamento

estacionário por $\vec{K}(\vec{r})$ de uma feixe com todos os \vec{p} 's e b 's. \Rightarrow pela figura $f_2(z, z_2, t) = f_1(z, t) f_2(z_2, t)$

Substituindo (4) em (3)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{coll} &= - \int_{r_0} dz_2 \vec{K}_{12} \cdot \vec{\nabla}_p f_2(z, z_2, t) \\ &= - \int_{r_0} dz_2 \vec{K}_{12} \cdot (\vec{\nabla}_p - \vec{\nabla}_{p_2}) f_2(z, z_2, t) \\ &= \frac{1}{m} \int_{r_0} dz_2 (\vec{p}_1 \cdot \vec{\nabla}_r + \vec{p}_2 \cdot \vec{\nabla}_{r_2}) f_2(z, z_2, t) \end{aligned}$$

Examplos avaliadas do C.M.

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{1}{m} \int d^3 p_2 \int_{r_1 r_2} d^3 r (\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \cdot \vec{\nabla}_r f_2$$

$$= \frac{1}{m} \int d^3 p_2 |\vec{p}_1 - \vec{p}_2| \int d\phi \int b db \int_{x_1}^{x_2} dx \frac{\partial}{\partial x} f_2$$

$$f_2(x_1) = f_1(\vec{p}_1) f_2(\vec{p}_2)$$

$$f_2(x_2) = f_1(\vec{p}_1') f_2(\vec{p}_2')$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \int d^3 p_2 \int d\Omega |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \frac{d\phi}{d\Omega} (f_1' f_2' - f_1 f_2)$$

$$\text{onde } f_1' = f_1(\vec{p}_1') \quad f_2' = f_2(\vec{p}_2')$$

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

que é a eq. de Boltzmann deduzida anteriormente.



23.4) Teorema A.

Aprendemos em estatística I que

$$\rho_{\beta} = \frac{1}{Z} e^{-\sum_i \lambda_i A_i} \quad \text{onde } Z = \mathcal{T}_N e^{-\sum_i \lambda_i A_i} \quad \text{e } \langle A_i \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i}$$

$$S_{\beta} = -k_B \mathcal{T}_N \rho_{\beta} \ln \rho_{\beta} = k_B \ln Z - k_B \sum_i \lambda_i A_i$$

$$i \rightarrow (\vec{r}_i, \vec{p}_i) \quad \lambda_i \rightarrow \lambda(\vec{r}_i, \vec{p}_i) \quad \sum_i \rightarrow \int d^3r d^3p$$

$$\sum_i \lambda_i A_i \rightarrow \int d^3r d^3p \lambda(\vec{r}, \vec{p}) A(\vec{r}, \vec{p})$$

$$\sum_i A_i = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{p} - \vec{p}_i)$$

$$\Rightarrow \sum_i \lambda_i A_i \rightarrow \sum_{i=1}^N \lambda(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$$

No Gran-Canônico:

$$\mathcal{T}_N = \sum_N \frac{1}{N!} \int \prod_{j=1}^N \frac{d^3r_j d^3p_j}{h^3}$$

$$\Rightarrow Z_G = \sum_N \frac{1}{N!} \int \prod_{j=1}^N \frac{d^3r_j d^3p_j}{h^3} e^{-\lambda(\vec{r}_j, \vec{p}_j)}$$

$$= \exp \left\{ \frac{1}{h^3} \int d^3r d^3p e^{-\lambda(\vec{r}, \vec{p})} \right\}$$

$$\Rightarrow \ln Z_G = \frac{1}{h^3} \int d^3r d^3p e^{-\lambda(\vec{r}, \vec{p})}$$

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\delta \ln Z_G}{\delta \lambda(\vec{r}, \vec{p})} = \frac{1}{h^3} e^{-\lambda(\vec{r}, \vec{p})}$$



$$\Rightarrow \lambda(\vec{r}, \vec{p}) = k_B \ln(h^3 f(\vec{r}, \vec{p}))$$

$$S_B = k_B \ln Z_C - k_B \sum_i \lambda_i A_i$$

$$\Rightarrow S_B = k_B \int d^3r d^3p f(\vec{r}, \vec{p}) [1 - \ln(h^3 f(\vec{r}, \vec{p}))]$$

$$s_B = k_B \int d^3p f(\vec{r}, \vec{p}) [1 - \ln(h^3 f(\vec{r}, \vec{p}))]$$

$$\vec{j}_s = k_B \int d^3p \vec{v} f(\vec{r}, \vec{p}) [1 - \ln(h^3 f(\vec{r}, \vec{p}))]$$

Quando $h \rightarrow 0$, $S_B \approx -k_B \int d^3r d^3p f(\vec{r}, \vec{p}) \ln f(\vec{r}, \vec{p}) = -k_B H$
 que Planck pode ser obtida por $p_i(\vec{r}, \vec{p}, \dots, \vec{r}, p_n) \propto \prod f(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$

Teorema H de Boltzmann: Se $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ satisfaz eq. Boltzmann

$$\Rightarrow \frac{dS_B}{dt} \geq 0$$

Multiplicando a eq. por $-k_B \ln(h^3 f)$, $\int d^3p$, e usando $\ln(f[1 - \ln(h^3 f)])$
 $= -\ln[h^3 f] \cdot df$

$$\frac{\partial s_B}{\partial t} \cdot \vec{v} \cdot \vec{j}_s = -k_B \int_{i=1}^4 \int_{i=1}^4 d^3p_i \ln(h^3 f_i) [f_{34} f_1 - f_1 f_{24}] W(12 \rightarrow 34)$$

$$= \frac{k_B}{4} \int_{i=1}^4 \int_{i=1}^4 d^3p_i \ln \frac{f_1 f_2}{f_3 f_4} [f_1 f_2 - f_3 f_4] W(12 \rightarrow 34)$$

$$= \frac{k_B}{4} \int_{i=1}^4 \int_{i=1}^4 d^3p_i \underbrace{\ln \frac{f_1 f_2}{f_3 f_4}}_{\geq 0} \underbrace{[f_1 f_2 - f_3 f_4]}_{\geq 0} W(12 \rightarrow 34) \geq 0$$

$\Rightarrow \frac{dS_B}{dt} \geq 0$. Então, podemos afirmar que

$$\Rightarrow \frac{dS_B}{dt} = 0 \Leftrightarrow \text{integrando} = 0$$

$$\Rightarrow \ln f_0(\vec{p}_1) + \ln f_0(\vec{p}_2) = \ln f_0(\vec{p}_1') + \ln f_0(\vec{p}_2')$$

$\Rightarrow \ln f_0(\vec{p}) = \chi(\vec{p})$ conservada, ou seja, é uma combinação linear de p^2 e das componentes p_i

$$\Rightarrow f_0(\vec{p}) = \frac{n}{\sqrt{2\pi m k_B T}} e^{-\vec{p} \cdot \vec{p} / m k_B T}$$

que é a distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Análise do Teorema H:

Para uma distribuição $f(\vec{p}, t)$; $S_B = -k_B \int d^3p f(\vec{p}, t) \ln f(\vec{p}, t)$

Evolução de $S_B(t)$ é determinada por $f(\vec{p}, t)$ que não satisfaz Boltzmann. Só satisfaz EqB ^{do} caos molecular é válido

O Teorema H diz que se caos molecular em $t \Rightarrow$ em $t+\epsilon$

a) $dS_B/dt \geq 0$

b) $dS_B/dt = 0 \Leftrightarrow f(\vec{p}, t)$ é M.B.

Comentários

i) Estado de caos molecular $\Rightarrow f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)$ que tem a ver com a correlação e não com a forma de $f \Rightarrow$ dado um certo $f(\vec{p})$ ele pode ou não estar em caos molecular.

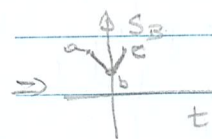
ii) Se o estado é de caos molecular $\Rightarrow S_B$ está num vale local. Consideremos ^{que} um gás diluído com $\vec{F}=0$ é preparado

c/ condição inicial invariante por inversão temporal $\Rightarrow f = f(|\vec{v}|)$.

Suponha que f é um estado de caos molecular e \tilde{n} M.B.

$\Rightarrow dS_B/dt \geq 0$ em $t=0^+$. Consideremos agora outro gás no mesmo estado, mas com $\vec{v} \rightarrow -\vec{v} \Rightarrow dS_B/dt \geq 0$ em $t=0^+$

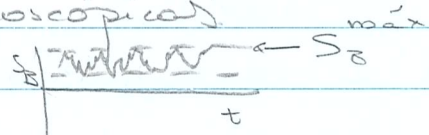
Mas por reversão temporal o passado de um gás = futuro do outro $\Rightarrow \frac{dS_B}{dt} \geq 0$ em $t=0^+$ e $\frac{dS_B}{dt} \leq 0$ em $t=0^-$

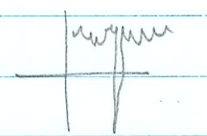


\Rightarrow Se S_B não está num vale f não apresenta caos molecular \Rightarrow colisões criam caos mol. onde

ele \tilde{n} existe e o destroem quando existe.

Forma de $S_B(t)$:

- a) S_B atinge seu valor máximo q' f é M.B. $\Rightarrow S_B^{\text{máx}}$
 b) Colisões ocorrem de forma aleatória \Rightarrow sequência temporal de estados escolhidos aleatoriamente de forma a satisfazer condições macroscópicas
 $\Rightarrow f$ é quase sempre M.B. 

Se f é muito diferente de M.B. $\Rightarrow S_B \neq S_B^{\text{máx}}$ 
 \Rightarrow altamente provável que colisões passem $S_B \rightarrow S_B^{\text{máx}}$. Duração da flutuação \ll tempo entre colisões

Região de flutuação contém $f \approx f_{\text{M.B.}}$. Então:

- a) Na prática S_B nunca sai da região de flutuação \Rightarrow sistema em equilíbrio não abandona o seu estado espontaneamente
 b) Se S_B está fora da região de flutuação em poucos tempos de colisão da volta à esta região $\Rightarrow \bar{n} \text{ eq} \rightarrow \text{eq} \Rightarrow b+a \Rightarrow 2^{\text{a}} \text{ Lei}$.

c) Dentro da região de flutuação o sistema está em equilíbrio mas as flutuações podem causar efeitos observáveis como no espalhamento de luz \rightarrow azul do céu.

Argumentamos que se $f \neq f_{\text{M.B.}} \Rightarrow S_B$ está provavelmente em um vale. Por outro lado, estado de caos molecular \Rightarrow vale local. Então estado de caos molecular é um modelo conveniente de $f \neq f_{\text{M.B.}} \Rightarrow E_{\text{qB}}$ deve ser encarada estatisticamente.



é neste sentido que E_{qB} descreve a relaxação p/ equilíbrio. Em poucos tempos de colisão teremos equilíbrio local $f_0(\vec{r}, \vec{p}, t)$ que relaxa para o equilíbrio pelo fenômeno de transporte.