Capítulo 1

Evolución temporal de sistemas macroscópicos

1.1 Teorema de Liouville

Un sistema de N partículas en el espacio físico $3D$ descripto por

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\{p_i, q_i\}, t) \qquad 1 \leq i \leq 3N$$

evolucionará de acuerdo a

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \qquad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$$

Entonces se tendrá que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \qquad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial t} \right]$$

$\rho = \rho(\{p_i, q_i\}, t)$ describe un ensamble

Pero el número de estados se conserva. Sea ω un volumen arbitrario, el número de estados en ω es

$$\Omega_\omega = \int \rho d^{3N} q d^{3N} p \equiv \int_\omega \rho d\omega$$

Los estados que se fugan van a parar a otros ω dentro del ensamble

y entonces si hay una variación es porque se fugan estados de ω y

$$-\frac{\partial}{\partial t} (\Omega_\omega) = \int_{S=\partial\omega} \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S}$$

siendo el rhs el flujo saliente de estados del volumen ω huyendo por la superficie S y siendo $\mathbf{v} \equiv (\dot{q}_1, \dot{q}_2, ..., \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dot{p}_2, ..., \dot{p}_{3N})$. Aplicando teorema de la divergencia,

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_\omega \rho d\omega = \int_\omega \mathrm{div}(\rho \mathbf{v}) d\omega$$

$$\int_\omega \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho \mathbf{v}) \right] d\omega = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i) = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0$$

y vemos que se tiene un cero en

$$\rho \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i = 0$$

El ensamble evoluciona como un fluido incompresible, pues el volumen se conserva.

1.2 Jerarquía BBGKY

Podemos definir funciones de correlación f_s. Las ecuaciones de movimiento para calcularlas resultan acopladas de modo que relacionan f_1 con f_2, f_2 con f_3, etc.

Este sistema es la jerarquía BBGKY. Truncándola se puede llegar a Boltzmann

$$z_i \equiv (\vec{p}_i, \vec{q}_i) \quad \text{con } i = 1, 2, ..., N$$

f_s : probabilidad de hallar s partículas con ciertos $\{p_i, q_i\}$ $(i = 1, ..., s)$

$$1 = \int \rho(z_1, z_2, ..., z_N) dz_1 ... dz_N \quad \text{normalizada}$$

$$f_s = \int dz_{s+1} ... dz_N \rho(z_1, z_2, ..., z_N) \Rightarrow f_s = f_s(z_1, z_2, ..., z_s)$$

Es una matnera de pasar de Γ a μ

Dadas $(N-s)$ partículas con cualesquiera $\vec{p}, \vec{q}$ consideramos la probabilidad de tener s partículas con ciertos $\vec{p}, \vec{q}$

$$f_1 = f_1(z_1) \quad \text{es la función de distribución}$$

Se reescribe Liouville $\partial\rho/\partial t = 0$ con $\rho = \rho(\{p_i, q_i\}, t)$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial q_i}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\nabla_{\vec{q}_i}\rho \cdot \nabla_{\vec{p}_i}\mathcal{H} - \nabla_{\vec{p}_i}\rho \cdot \nabla_{\vec{q}_i}\mathcal{H}\right] = 0 \qquad \text{con un } \mathcal{H} \text{ generico}$$

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

y tomándole el gradiente

$$\nabla_{\vec{p}_k}\mathcal{H} = \frac{|\vec{p}_k|\hat{k}}{m} = \frac{\vec{p}_k}{m}, \qquad \nabla_{\vec{q}_k}\mathcal{H} = \nabla_{\vec{q}_k}U_k + \sum_{i<j}^{N}\nabla_{\vec{q}_k}V_{kj}$$

$$, \nabla_{\vec{q}_k}\mathcal{H} = -\vec{F}_k - \sum_{i<j}^{N}\vec{K}_{kj}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\vec{p}_i}{2m}\cdot\nabla_{\vec{q}_i}\rho + \vec{F}_i\cdot\nabla_{\vec{p}_i}\rho + \sum_{i<j}^{N}\vec{K}_{kj}\cdot\nabla_{\vec{p}_i}\rho = 0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i}^{N}\frac{\vec{p}_i}{2m}\cdot\nabla_{\vec{q}_i} + \vec{F}_i\cdot\nabla_{\vec{p}_i} + \sum_{i\neq j}^{N}\frac{1}{2}\vec{K}_{kj}\cdot\left(\nabla_{\vec{p}_i} - \nabla_{\vec{p}_j}\right)\right]\rho = 0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \underbrace{\sum_{i}^{N} S_i + \frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\sum_{j}^{N} i \neq j P_{ij}}_{\equiv h_N(1,2,\ldots,N)}\right]\rho = 0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + h_N(1, 2, ..., N)\right]\rho = 0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}+\sum_{i}^{S}S_i+\sum_{i=S+1}^{N}S_i+\frac{1}{2}\sum_{i}^{S}\sum_{j}^{S}i\neq jP_{ij}+\frac{1}{2}\sum_{i=S+1}^{N}\sum_{j=S+1}^{N}i\neq jP_{ij}\right]\rho=0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}+h_S(1,2,...,S)+h_{N-S}(S+1,...,N)+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{S}\sum_{j=S+1}^{N}i\neq jP_{ij}\right]\rho=0$$

Ahora

$$f_s(1,2,...,S)=\frac{N!}{(N-S)!}\int dz_{S+1}...dz_N$$