Иногда уравнение Больцмана записывают в более симметричном представлении, при котором в интеграле столкновений проводится интегрирование по всем значениям импульсов сталкивающихся частиц.

Именно в силу законов сохранения импульса и энергии можно написать

$$b-a=\int \sigma v_{\text{отн}}\left[f_2 f_3-f f_1\right] d\boldsymbol{p}_1\, d\boldsymbol{\Omega}=$$
$$=\int \sigma v_{\text{отн}}\left[f_2 f_3-f f_1\right] \delta\left(\boldsymbol{p}_3+\boldsymbol{p}_2-\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}\right) d\boldsymbol{p}_1\, d\boldsymbol{p}_2 \times$$
$$\times \delta\left(\varepsilon_2+\varepsilon_3-\varepsilon-\varepsilon_1\right) d\varepsilon_3\, d\boldsymbol{\Omega}, \qquad (14,13)$$

где дельта-функция векторного аргумента $\delta(\boldsymbol{p})$ означает

$$\delta(\boldsymbol{p})=\delta\left(p_x\right) \delta\left(p_y\right) \delta\left(p_z\right).$$

Вместо интегрирования по энергии ε_3 можно ввести интегрирование по импульсу p_3, поскольку

$$d\varepsilon_3\, d\Omega\, \delta\left(\varepsilon_2+\varepsilon_3-\varepsilon_1-\varepsilon\right)=2m\, \delta\left(p_2^2+p_3^2-p_1^2-p^2\right) d\varepsilon_3\, d\boldsymbol{\Omega}=$$
$$=\frac{2p_3}{m}\, d\Omega\, dp_3\, \delta\left(p_2^2+p_3^2-p_1^2-p^2\right)=\delta\left(p_2^2+p_3^2-p_1^2-p^2\right) \frac{2d\boldsymbol{p}_3}{p_3}.$$

Поэтому можно переписать (14,8) в виде

$$b-a=\int \sigma v_{\text{отн}}\left[f_2 f_3-f_1 f\right] \delta\left(\boldsymbol{p}_2+\boldsymbol{p}_3-\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}\right) \times$$
$$\times \delta\left(p_3^2+p_2^2-p_1^2-p^2\right)\left(\frac{1}{p_3}+\frac{1}{p_2}\right) \frac{d\boldsymbol{p}_1\, d\boldsymbol{p}_2\, d\boldsymbol{\Omega}}{m}. \qquad (14,14)$$

При этом мы вместо $\frac{2}{p_3}$ написали симметричное выражение $\left(\frac{1}{p_2}+\frac{1}{p_3}\right)$, воспользовавшись полным равноправием импульсов $\boldsymbol{p}_3$ и $\boldsymbol{p}_2$.

§ 15. Основное кинетическое уравнение для коррелятивной функции

Приведенный выше вывод уравнения Больцмана, весьма простой и наглядный, страдает, однако, рядом недостатков, как принципиальных, так и практических. Действительно, в этом выводе рассмотрены только попарные соударения молекул. При этом парный характер соударений является весьма существенным, и совершенно не видно, каким образом можно обобщить вывод на случай тройных, четверных и т. д. столкновений. Вся область применимости общей теории суживается до случая весьма разреженных газов. С другой стороны, в приведенном выводе совершенно не видно важного принципиального момента: с одной стороны, в его сторону положены обратимые во времени уравнения классической механики. Движение частиц и их соударения совершаются по строго детерминизированным законам. С другой стороны, из уравнения Больцмана вытекает, что в результате соударений в газе устанавливается молекулярный хаос и энтропия газа монотонно возрастает, стремясь к некоторому пределу (см. § 19). При этом не ясно, в каком именно месте в ход выкладок вносится статистический, вероятностный момент. Многие критики работ Больцмана усматривали в этом парадоксальный и необоснованный результат. Поэтому весьма существенно получить более последовательный и прозрачный вывод уравнения Больцмана.

Мы приведем вариант такого вывода, основанный на использовании коррелятивных функций[1]).

В части III были определены коррелятивные функции ρ_m, для которых получена система зацепляющихся уравнений, в которой коррелятивные функции младшего порядка выражаются через функции старшего порядка.

При этом, однако, мы ограничивались коррелятивными функциями, зависящими от координат частиц. Сейчас нам необходимо обобщить определение коррелятивных функций на случай, когда они зависят также от импульсов и времени.

Чтобы избежать громоздких обозначений, всю совокупность переменных $(p_1, p_2, \ldots, p_{3N}; q_1, q_2, \ldots, q_{3N}, t)$ мы запишем как (x_N, t). Функция распределения системы, содержащей N частиц $\rho(x_N, t)$, должна удовлетворять общему уравнению

$$\frac{d\rho(x_N, t)}{dt} = 0, \tag{15,1}$$

выражающему закон сохранения числа изобразительных точек в фазовом пространстве. Распишем полную производную в виде

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial\rho}{\partial p_i}\frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial\rho}{\partial q_i}\frac{dq_i}{dt} =$$
$$= \frac{\partial\rho}{\partial t} - \frac{\partial\rho}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} + \frac{\partial\rho}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{\partial\rho}{\partial t} - \{H; \rho\} = 0. \tag{15,2}$$

Уравнение (15,2) носит название уравнения Лиувилля.

В рассматриваемом нами случае системы взаимодействующих частиц функция Гамильтона имеет вид

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum U_{ij}(|q_i - q_j|)$$

[1]) См. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.

и скобка Пуассона $\{H;\ \rho\}$ определена равенством

$$\{H;\ \rho\} = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial \rho}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial \rho}{\partial q_i}\right). \qquad (15,3)$$

Взаимодействие между частицами считается парным. Введем коррелятивную функцию ρ_s, определив ее так же, как и в § 48 ч. III:

$$\rho_s(x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_s,\ t) = V^s \int \rho(x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_N)\, dx_{s+1}\ \ldots\ dx_N. \qquad (15,4)$$

В дальнейшем нас будет интересовать только ординарная функция

$$\rho_1(x_1,\ t) \equiv \rho_1(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{p}_1,\ t) = (V/N)\, f(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{p}_1,\ t), \qquad (15,5)$$

представляющая (с точностью до множителя V/N) функцию распределения частиц в газе, и бинарная функция

$$\rho_{12}(x_1,\ x_2,\ t) \equiv \rho_{12}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{p}_1,\ \boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{p}_2,\ t) = V^2/N^2 f_{12}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{p}_1,\ \boldsymbol{p}_2,\ t).$$

Пользуясь определениями (15,2) и (15,3), находим

$$-\frac{\partial \rho_1}{\partial t} \equiv V/N\,\frac{\partial f}{\partial t} = V\int \{H;\ \rho\}\, dx_2\ \ldots\ dx_N =$$
$$= V\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\right) dx_2\ \ldots\ dx_N =$$
$$= V\int \left(\frac{\partial H}{\partial p_1}\frac{\partial \rho}{\partial q_1} - \frac{\partial H}{\partial q_1}\frac{\partial \rho}{\partial p_1}\right) dx_2\ \ldots\ dx_N +$$
$$+ V\sum_{i=2}^{N}\int \left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\right) dx_2\ \ldots\ dx_N =$$
$$= V\int \frac{\boldsymbol{p}_1}{m}\frac{\partial \rho}{\partial \boldsymbol{r}_1}\, dx_2\ \ldots\ dx_N - \int \frac{\partial \rho}{\partial \boldsymbol{p}_1}\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{r}_1}\, dx_2\ \ldots\ dx_N +$$
$$+ V\sum_{i=2}^{N}\int \left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\right) dx_2\ \ldots\ dx_N. \qquad (15,6)$$

Имеем очевидно

$$\int \frac{\boldsymbol{p}_1}{m}\frac{\partial \rho}{\partial r_1}\, dx_2\ \ldots\ dx_N = \frac{\boldsymbol{p}_1}{m}\frac{1}{V}\frac{\partial \rho_1}{\partial \boldsymbol{r}_1}. \qquad (15,7)$$

Далее, поскольку все частицы одинаковы,

$$\int \frac{\partial \rho}{\partial \boldsymbol{p}_1}\left(\sum_{i=2}^{N}\frac{\partial U_{1i}}{\partial \boldsymbol{r}_1}\right) dx_2\ \ldots\ dx_N = (N-1)\int \frac{\partial \rho}{\partial \boldsymbol{p}_1}\frac{\partial U_{12}}{\partial \boldsymbol{r}_1}\, dx_2\ \ldots\ dx_N =$$
$$= \frac{N-1}{V^2}\int \frac{\partial U_{12}}{\partial \boldsymbol{r}_1}\frac{\partial \rho_{12}}{\partial \boldsymbol{p}_1}\, d\boldsymbol{r}_2\, d\boldsymbol{p}_2. \qquad (15,8)$$

Наконец, члены оставшейся суммы можно написать в виде

$$\int dx_3 \ldots dx_{i-1}\, dx_{i+1} \ldots dx_N \int \left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\right) dx_i =$$

$$= \int dx_3 \ldots dx_{i-1}\, dx_{i+1} \ldots dx_N \left[\int \frac{p_i}{m}\, d\boldsymbol{p}_i \int \frac{\partial \rho}{\partial \boldsymbol{r}_i}\, d\boldsymbol{r}_i - \right.$$

$$\left. - \int \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{r}_i}\, d\boldsymbol{r}_i \int \frac{\partial \rho}{\partial \boldsymbol{p}_i}\, d\boldsymbol{p}_i\right].$$

При всех разумных предположениях о виде функции распределения можно считать, что

$$\int \frac{\partial \rho}{\partial \boldsymbol{r}_i}\, d\boldsymbol{r}_i \to 0; \quad \int \frac{\partial \rho}{\partial \boldsymbol{p}_i}\, d\boldsymbol{p}_i \to 0 \tag{15,9}$$

при неограниченном возрастании области интегрирования. Таким образом, все слагаемые третьей суммы в (15,6) равны нулю; пользуясь (15,7) и (15,8) получаем вместо (15,6)

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}_1}{m}\frac{\partial \rho_1}{\partial \boldsymbol{r}_1} = \frac{N-1}{V}\int \frac{\partial U_{12}}{\partial \boldsymbol{r}_1}\frac{\partial \rho_{12}}{\partial \boldsymbol{p}_1}\, d\boldsymbol{r}_2\, d\boldsymbol{p}_2. \tag{15,10}$$

Поскольку U_{12} не зависит от импульсов, можно написать

$$\frac{\partial U_{12}}{\partial \boldsymbol{r}_1}\frac{\partial \rho_{12}}{\partial \boldsymbol{p}_1} = \frac{\partial U_{12}}{\partial \boldsymbol{r}_1}\frac{\partial \rho_{12}}{\partial \boldsymbol{p}_1} - \frac{\partial U_{12}}{\partial \boldsymbol{p}_1}\frac{\partial \rho_{12}}{\partial \boldsymbol{r}_1} = \{U_{12};\ \rho_{12}\},$$

так что (15,10) можно представить в виде (опуская индекс *1*)

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}}{m}\frac{\partial \rho_{12}}{\partial \boldsymbol{r}} = \frac{N-1}{V}\int \{U_{12};\ f_{12}\}\, d\boldsymbol{r}_2\, d\boldsymbol{p}_2. \tag{15,11}$$

Переходя к пределу бесконечно большой системы ($N \to \infty$; $V \to \infty$), имеющей большой, но конечный удельный объем $v = \frac{V}{N}$, имеем

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}}{m}\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} = \int \{U_{12};\ f_{12}\}\, d\boldsymbol{r}_2\, d\boldsymbol{p}_2. \tag{15,12}$$

Уравнение (15,12) определяет закон изменения ординарной функции $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$ от координат, импульсов и времени. Мы будем именовать его основным кинетическим уравнением для одинарной функции распределения f.

Как и в равновесном газе, ρ_1 выражается через ρ_{12}. В свою очередь, повторяя предыдущие выкладки, можно получить аналогичное уравнение для $\rho_{12}(x_1, x_2, t)$. Оно имеет аналогичный вид и содержит тернарную функцию ρ_{123}. Мы не будем, однако, выписывать это уравнение, поскольку в разрежённом газе величина $1/v$ весьма мала и является малым параметром в уравнении для ρ_1. Если мы будем интересоваться значением ρ_1 в первом приближении по малому параметру $1/v$, то в выражение (15,12) следует подставить значение ρ_{12} в нулевом приближении. Последнее может быть найдено без кинетического уравнения для ρ_{12}.

§ 16. Вывод уравнения Больцмана из основного кинетического уравнения

Рассмотрим достаточно разреженный газ, в котором частицы испытывают только попарные столкновения.

Для простоты в дальнейшем мы будем считать газ пространственно однородным, так что функция распределения ρ_1 зависит только от импульсов $\boldsymbol{p}$ и времени t, т. е.

$$\rho_1(t,\ x_1) = \rho_1(t,\ \boldsymbol{p}).$$

При этом бинарная функция распределения не должна изменяться при пространственном смещении двух частиц на постоянный вектор $\boldsymbol{a}$, т. е.

$$\rho_{12}(t,\ \boldsymbol{r}_1 + \boldsymbol{a},\ \boldsymbol{r}_2 + \boldsymbol{a},\ \boldsymbol{p}_1,\ \boldsymbol{p}_2) = \rho_{12}(t,\ \boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{p}_1,\ \boldsymbol{p}_2).$$

Это условие выполняется только в том случае, когда ρ_{12} является функцией расстояния между частицами $\boldsymbol{r}_{12} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$,

$$\rho_{12} = \rho_{12}(t,\ \boldsymbol{r}_{12},\ \boldsymbol{p}_1,\ \boldsymbol{p}_2).$$

Мы можем, очевидно, ввести следующую шкалу возрастающих времен: 1) время столкновения $\tau_c \sim \frac{r_0}{\bar{v}}$, где r_0 — радиус сферы взаимодействия и $\bar{v}$ — средняя скорость; 2) среднее время между двумя последовательными соударениями, $\tau \sim \frac{\lambda}{\bar{v}}$, где λ — средняя длина свободного пробега; как мы увидим в дальнейшем, τ представляет время релаксации в микроскопических объемах газа; 3) макроскопическое время релаксации или гидродинамическое время $\tau_{\text{macro}} \sim \frac{L}{\bar{v}}$, где L — макроскопическая длина, например, размер сосуда с газом.

Очевидно, что всегда

$$\tau_c \ll \tau \ll \tau_{\text{macro}}. \tag{16,1}$$

Рассмотрим поведение газа в течение промежутков времени Δt таких, что $\tau_c < \Delta t \ll \tau$. За это время лишь очень немногие молекулы в газе успевают испытать столкновения. Поэтому поведение во времени основного числа частиц за времена Δt описываются функцией ρ_1.

Те немногие частицы, которые за время Δt успевают испытать столкновения, мысленно объединим в пары. Ясно, что число