

1 Лекции 4,5,

В середине девятнадцатого века термодинамика оформилась как наука. Она основывалась на постулатах и феноменологических законах. С другой стороны было ясно, что в основе всех физических законов должна лежать ньютоновская механика. Объединение этих двух областей, однако, было не простой задачей. В частности очевидной трудностью, которую было необходимо преодолеть, являлась проблема необратимости. Действительно, второй закон термодинамики утверждает, что все процессы протекают преимущественно в одном выделенном направлении, тогда как уравнения движения в механике очевидно инвариантны по отношению к обращению времени. Поэтому утверждение о том, что вещество состоит из атомов и молекул, которые подчиняются законам классической механики казалось сомнительным. Более того само существование атомов (атомистическая гипотеза) подвергалось сомнению большей частью научного сообщества.

Мостом между термодинамикой и классической механикой стала статистическая механика, отправной точкой развития которой было построение кинетической теории газов, в значительной степени связанное с именем австрийского физика Людвиг Больцмана. В основе кинетической теории газов лежит представление о газе как о системе большого числа частиц (атомов или молекул), которые подчиняются законам классической механики. Поэтому, подходя формально, чтобы описать поведение такой системы, мы должны были бы задать начальные условия и решить уравнения движения для этих частиц. Количество частиц в одном моле вещества определяется числом Авогадро $N_A = 6 \times 10^{23}$ моль⁻¹. Решение такого числа уравнений движения не возможно не только технически, но и принципиально. Дело в том, что динамика большого числа частиц сильно нерегулярна. Её фазовая траектория изобилует областями неустойчивости, в следствие чего эволюция системы имеет ярко выраженный хаотический характер. Для описания макроскопических параметров системы этот факт однако оказывается не недостатком а достоинством. Динамическая система большого числа частиц быстро забывает о своей предыдущей истории, и ее положение в фазовом пространстве можно рассматривать с помощью вероятностного описания. Основная идея статистической физики — рассматривать величины задающие микроскопическое состояние системы как случайные. Это описание оказывается хорошим, если число степеней свободы у системы достаточно велико.

1.1 Фазовое пространство. Микро- и макросостояния.

Рассмотрим систему из N взаимодействующих частиц. В механике состояние такой системы полностью описывается набором $3N$ компонент координат $\underline{q} = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$ и $3N$ компонент импульсов $\underline{p} = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$, или, другими словами, заданием точки в $6N$ -мерном фазовом пространстве $\Gamma \subset \mathbb{R}$. При статистическом описании мы будем различать понятия микросостояний и макросостояний системы. Первое подразумевает подробное описание

состояния системы в терминах точек фазового пространства, вторые описываются небольшим набором термодинамических величин, таких как температура давление и т.д.

Здесь, однако, требуется некоторое уточнение. В реальности не существует инструмента, которым можно было бы измерять физические величины с любой наперед заданной точностью. Поэтому для задания микросостояний Больцман использовал не индивидуальные точки фазового пространства Γ , а кубические ячейки $\Delta(\underline{p}_i, \underline{q}_i)$ объема $\|\Delta\| \simeq h^{3N}$ с центрами в точках $(\underline{p}_i, \underline{q}_i)$, $i = 1, 2, \dots$ решетки в $6N$ -мерном пространстве с периодом \sqrt{h} в каждом измерении. Величина h , имеющая размерность действия, — разрешение нашего воображаемого прибора, измеряющего проекции импульса и координаты каждой частицы с точностью $\delta q \delta p \geq h$. С точки зрения возможностей прибора точки внутри каждой ячейки неразличимы, т.е. соответствуют одному и тому же микросостоянию. Тогда как в рамках классической теории величина h является до некоторой степени произвольным параметром теории, в квантовой механике постулирована принципиальная невозможность одновременного измерения координаты и импульса с точностью выше масштаба, определяемого постоянной Планка $h_{\text{Planck}} = 6,26 \times 10^{-27}$ эрг · сек. Это утверждение, известное как принцип неопределенности Гейзенберга, устанавливает нижнюю границу для выбора параметра h . Заметим, что Больцман брал в качестве характерных параметров неопределенности δq и δp характерное расстояние между частицами $\delta q = \sqrt[3]{V/N}$ и средний импульс одной частицы $\delta p = \bar{p} = \sqrt{2mk_B T}$. При таком выборе величина h , вычисленная для водорода в нормальных условиях $v = 10^{-19} \text{ cm}^3$, $T = 273 \text{ K}$ оказывается порядка $h = 2,04 \times 10^{-25}$ эрг · сек, т.е. превосходит постоянную Планка всего на 2 порядка.

Тогда как микросостояние связано с точкой (ячейкой) фазового пространства и определяется заданием $6N$ координат, для описания макросостояния нужно задать небольшое число параметров. Поэтому с каждым макросостоянием связано множество микросостояний, а точнее вероятностное определение на пространстве Γ . Для задания вероятностных распределений также естественно начать с разбиения пространства Γ на ячейки. Преположим, в данном макросостоянии мы производим \mathcal{N} независимых измерений импульсов и координат всех частиц, и в $\delta\mathcal{N}(\Delta_i)$ из них измеренные значения попадают в ячейку $\Delta_i \equiv \Delta(\underline{p}_i, \underline{q}_i)$. Если для всех $i = 1, 2, \dots$ в некотором смысле существует предел ¹

$$P(\Delta_i) = \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \frac{\delta\mathcal{N}(\Delta_i)}{\mathcal{N}},$$

то мы говорим, что вероятностное распределение $P(\Delta_i)$ задает данное мак-

¹Все знаки пределов в дальнейшем имеют чисто символический характер. Строгое математическое построение требует использования аппаратов теории меры и теории вероятности. В нашем изложении мы ограничимся физическим уровнем строгости.

росостояние. Очевидно выполнется равенство

$$\sum_{i \in \mathbb{N}} P(\Delta_i) = 1$$

Макроскопические (термодинамические) параметры задаются функциями $\mathcal{O}(\underline{p}, \underline{q})$ на Γ , а их значения, соответствующие данному макросостоянию — средними по соответствующему вероятностному распределению

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_{i \in \mathbb{N}} P(\Delta_i) \mathcal{O}(\underline{p}_i, \underline{q}_i).$$

Например в качестве функции $\mathcal{O}(\underline{p}, \underline{q})$ можно выбрать функцию Гамильтона системы $\mathcal{H}(\underline{q}, \underline{p})$. Тогда ее среднее будет определять внутреннюю энергию в данном макросостоянии

$$U = \langle \mathcal{H}(\underline{p}, \underline{q}) \rangle.$$

Предположим, что зависимость наших вероятностных распределений от разбиения фазового пространства такова, что при измельчении разбиения существует предел

$$\rho(\underline{q}, \underline{p}) \equiv \lim_{h \rightarrow 0} \frac{P(\Delta(\underline{q}, \underline{p}))}{h^{3N}}.$$

Другими словами вероятностное распределение задается полностью вероятности $\rho(\underline{q}, \underline{p})$. Физически это значит, что вероятность обнаружить систему в ячейке фазового пространства малого объема пропорциональна этому объему, т.е. также очень мала. В случае существования плотности, суммы можно заменить на интегралы

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O} \rangle &= \int_{\Gamma} \mathcal{O}(\underline{p}, \underline{q}) \rho(\underline{p}, \underline{q}) d\Gamma, \\ 1 &= \int_{\Gamma} \rho(\underline{p}, \underline{q}) d\Gamma, \end{aligned}$$

где

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N d^3 \vec{p}_i d^3 \vec{q}_i -$$

инфинезимальный элемент объема фазового пространства.

1.2 Эволюция макросостояний. Уравнение Лиувилля.

Пусть макросостояние системы задается плотностью вероятности, т.е. будем работать в предположении $h \rightarrow 0$. Из термодинамики нам известно, что все термодинамические системы в процессе эволюции стремятся к состоянию термодинамического равновесия, в котором энтропия достигает своего максимума. Основно вопрос, который теперь стоит перед нами — куда эволюционирует макросостояние большой системы, если эволюция подчиняется законам ньютоновской механики.

Эволюция импульсов и координат задается уравнениями движения, которые полностью определяются заданием функции Гамильтона $\mathcal{H}(\underline{q}, \underline{p})$. Импульсы и координаты подчиняются уравнениям Гамильтона:

$$\dot{\underline{q}}_i = \{\underline{q}_i, \mathcal{H}\} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \underline{p}_i}, \quad (1)$$

$$\dot{\underline{p}}_i = \{\underline{p}_i, \mathcal{H}\} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \underline{q}_i}, \quad (2)$$

где точкой обозначена производная по времени, а $\{, \}$ — скобки Пуассона,

$$\begin{aligned} \{(\underline{q}_i)_k, (\underline{q}_j)_l\} &= 0, \\ \{(\underline{p}_i)_k, (\underline{p}_j)_l\} &= 0, \\ \{(\underline{q}_i)_k, (\underline{p}_j)_l\} &= \delta_{i,j} \delta_{k,l}, \end{aligned}$$

$i, j = 1, \dots, N, \quad k, l = x, y, z.$

Предположим в некоторый момент $t = 0$ система находится в макросостоянии задаваемом плотностью вероятности $\rho_0(\underline{q}, \underline{p}, t = 0)$. Из \mathcal{N} измерений $6N$ проекций координат и импульсов в ячейке $\Delta(\underline{p}(0), \underline{q}(0))$ находится

$$\delta \mathcal{N}(\underline{q}(0), \underline{p}(0)) \simeq \|\Delta\| \rho(\underline{q}(0), \underline{p}(0), 0) \quad (3)$$

Гамильтонова эволюция задается семейством отображений $S_t : \Gamma \rightarrow \Gamma, t \in \mathbb{R}$. За время t точки ячейки $\Delta(\underline{q}(0), \underline{p}(0))$ переходят в

$$\Delta'(\underline{p}(t), \underline{q}(t)) = S_t \Delta(\underline{q}(0), \underline{p}(0))$$

. Из курса механики известно, что гамильтонова эволюция сохраняет фазовый объем²

$$\|\Delta(\underline{q}(0), \underline{p}(0))\| = \|\Delta'(\underline{p}(t), \underline{q}(t))\|. \quad (4)$$

С другой стороны все $\delta \mathcal{N}$ точек, которые были внутри ячейки Δ оказались в Δ' по истечении времени t

$$\delta \mathcal{N}(\underline{q}(0), \underline{p}(0)) = \delta \mathcal{N}(\underline{q}(t), \underline{p}(t)). \quad (5)$$

Сопоставляя формулы (3,4,5), получаем

$$\rho(\underline{q}(0), \underline{p}(0), 0) = \rho(\underline{q}(t), \underline{p}(t), t),$$

или на языке дифференциальных уравнений

$$\frac{d}{dt} \rho(\underline{q}(t), \underline{p}(t), t) = 0.$$

²В общем случае фазовый объем сохраняется при канонических преобразованиях обобщенных координат. В курсе механики показывается, что временная эволюция также суть частный случай канонического преобразования.

Рапишем это уравнение подробнее

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{d}{dt}\rho \\
&= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \dot{p}_i \frac{\partial\rho}{\partial\vec{p}} + \sum_{i=1}^N \dot{q}_i \frac{\partial\rho}{\partial\vec{q}} \\
&= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \dot{p}_i \frac{\partial\rho}{\partial\vec{p}} + \sum_{i=1}^N \dot{q}_i \frac{\partial\rho}{\partial\vec{q}} \\
&= \frac{\partial\rho}{\partial t} - \sum_{i=1}^N \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\vec{q}} \frac{\partial\rho}{\partial\vec{p}} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\vec{p}} \frac{\partial\rho}{\partial\vec{q}} \\
&= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, \mathcal{H}\},
\end{aligned}$$

где при переходе от третьей к четвертой строчке мы воспользовались уравнениями Гамильтона. Таким образом, мы получили уравнение Лиувилля для плотности вероятност на фазовом пространстве

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\{\rho, \mathcal{H}\}.$$

Заметим, что уравнения для плотности вероятности отличается знаком перед скобкой Пуассона от уравнения на функции импульсов и координат. Рассмотрим следствия этого уравнения.

1. Эволюция средних.

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle \mathcal{O}(\underline{q}, \underline{p}) \rangle &= \int_{\Gamma} \mathcal{O}(\underline{p}, \underline{q}) \frac{\partial\rho(\underline{p}, \underline{q}, t)}{\partial t} d\Gamma \\
&= \int_{\Gamma} \mathcal{O} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\vec{q}} \frac{\partial\rho}{\partial\vec{p}} - \sum_{i=1}^N \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\vec{p}} \frac{\partial\rho}{\partial\vec{q}} \right) d\Gamma \\
&= - \int_{\Gamma} \rho \left(\sum_{i=1}^N \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\vec{q}} \frac{\partial\mathcal{O}}{\partial\vec{p}} - \sum_{i=1}^N \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\vec{p}} \frac{\partial\mathcal{O}}{\partial\vec{q}} \right) d\Gamma \\
&\quad - \int_{\Gamma} \rho \mathcal{O} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial\vec{p}\partial\vec{q}} - \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial\vec{q}\partial\vec{p}} \right) d\Gamma \\
&= \int_{\Gamma} \rho \{\mathcal{O}, \mathcal{H}\} d\Gamma \\
&= \langle \{\mathcal{O}, \mathcal{H}\} \rangle.
\end{aligned}$$

Здесь при переходе от второй к третьей строчке мы применили интегрирование по частям и использовали предположении о равенстве $\rho(\underline{p}, \underline{q})$ нулю на границе области интегрирования.

2. Стационарное решение.

Нас интересует к какому стационарному распределению может сходиться эволюция нашей системы. Уравнения Лиувилля позволяет предположить как может выглядеть стационарное распределение. Легко видеть, что функция импульсов и координат, зависимость которой от своих переменных записывается только через зависимость от функции Гамильтона, является стационарным решением уравнения Лиувилля:

$$\frac{\partial \rho(\underline{q}, \underline{p}, t)}{\partial t} = 0,$$

если $\rho(\underline{q}, \underline{p}) = f(\mathcal{H}(\underline{q}, \underline{p}))$. В частности на поверхности постоянной энергии $\mathcal{H}(\underline{q}, \underline{p}) = \text{const}$ плотность вероятности постоянна $\rho(\underline{q}, \underline{p}, t) = \text{const}$.

3. Если имеются интегралы движения, т.е. функции $L_1(\underline{p}, \underline{q}), \dots, L_n(\underline{p}, \underline{q})$, такие что

$$\{L_i(\underline{p}, \underline{q}), \mathcal{H}\} = 0.$$

то любая функция $f(L_1, \dots, L_n, \mathcal{H})$ также является стационарным решением уравнения Лиувилля.

4. Симметрия по отношению к обращению времени.

Так же как сходные уравнения Гамильтона, уравнения Лиувилля инвариантны относительно обращения времени. Действительно, подразумевая инвариантность функции Гамильтона по отношению к замене \vec{p}_i на $-\vec{p}_i$, и поскольку скобка Пуассона меняет знак при замене \vec{p}_i на $-\vec{p}_i$ для всех $i = 1, \dots, N$, мы видим, что каждому решению уравнения Лиувилля $\rho(\underline{q}, \underline{p}, t)$ соответствует решение $\rho(\underline{q}, -\underline{p}, -t)$.

1.3 Цепочка Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ).

До сих пор мы описывали систему в терминах распределений на $6N$ -мерном фазовом пространстве Γ . Большинство физических величин, тем не менее можно выразить через функции меньшего числа переменных, таких, например, как число частиц с данным импульсом и координатой. Оказывается что уравнение можно переписать в виде иерархии уравнений, связывающих функции координат и импульсов одной и двух частиц, двух и трех и т.д. Этот подход особенно эффективен при рассмотрении системы тождественных частиц, для которых плотность вероятности $\rho(\underline{q}, \underline{p}, t)$ инвариантна относительно одновременных перестановок импульсов и координат частиц: $(\vec{p}_i, \vec{q}_i) \longleftrightarrow (\vec{p}_j, \vec{q}_j)$. Рассмотрим газ из N тождественных частиц с функцией Гамильтона

$$\mathcal{H}(\underline{q}, \underline{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \Phi_N(\underline{q}), \quad (6)$$

где потенциальная энергия содержит только двухчастичные взаимодействия и одночастичное внешнее поле:

$$\Phi_N(\underline{q}) = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} \Phi_2(\vec{q}_i - \vec{q}_j) + \sum_{1 \leq i \leq N} \Phi_1(\vec{q}_i). \quad (7)$$

Последнее также может описывать стенки сосуда. Введем функцию плотности частиц

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

Каждое слагаемое в этой сумме можно выразить через плотность вероятности $\rho(\underline{q}, \underline{p}, t)$, проинтегрировав последнюю по всем координатам кроме одной

$$\begin{aligned} f_1(\vec{p}, \vec{q}, t) &= \sum_{i=1}^N \int \rho(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \dots, \vec{p}_i = \vec{p}, \vec{q}_i = \vec{q}, \dots, \vec{p}_N, \vec{q}_N, t) \prod_{i \neq k=1}^N d\vec{p}_k d\vec{q}_k \\ &= N \int \rho(\vec{p}_1 = \vec{p}, \vec{q}_1 = \vec{q}, \vec{p}_2, \vec{q}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{q}_N, t) d\Gamma_{2,N}, \end{aligned}$$

где мы ввели обозначение и воспользовались свойством симметричности $\rho(\underline{q}, \underline{p}, t)$ по отношению к перестановкам аргументов. Аналогично вводится функция

$$f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2, t) = N(N-1) \int \rho(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{q}_N, t) d\Gamma_{3,N},$$

а также для произвольного $s > 0$

$$f_s(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \dots, \vec{p}_s, \vec{q}_s, t) = \frac{N!}{(N-s)!} \int \rho(\underline{q}, \underline{p}, t) d\Gamma_{s+1,N}.$$

Аналогично можно рассматривать функции

$$\rho_s(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \dots, \vec{p}_s, \vec{q}_s, t) = \int \rho(\underline{q}, \underline{p}, t) d\Gamma_{s+1,N},$$

и $\rho_N \equiv \rho$, которые задают плотность вероятности на \mathbb{R}^{3s}

$$\int \rho_s(\underline{q}, \underline{p}, t) d\Gamma_{1,s} = 1,$$

тогда как функции $f_s = \frac{N!}{(N-s)!} \rho_s$ нормированы условием

$$\int f_s(\underline{q}, \underline{p}, t) d\Gamma_{1,s} = \frac{N!}{(N-s)!}.$$

Чтобы записать уравнения на функции f_s запишем гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{1,s} + \mathcal{H}^{s+1,N} + \mathcal{H}',$$

где

$$\mathcal{H}^{i,j} = \sum_{k=i}^j \frac{\vec{p}_k^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \leq k \neq l \leq j} \Phi_2(\vec{q}_i - \vec{q}_j) + \sum_{k=i}^j \Phi_1(\vec{q}_i)$$

и

$$\mathcal{H}' = \sum_{\substack{1 \leq i \leq s \\ s+1 \leq j \leq N}} \Phi_2(\vec{q}_i - \vec{q}_j).$$

Уравнение лиуввиля запишется в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, \mathcal{H}^{1,s}\} + \{\rho, \mathcal{H}^{s+1,N}\} + \{\rho, \mathcal{H}'\} = 0.$$

Проинтегрировав его по $d\Gamma^{s+1,N}$, получим

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + J^{1,s} + J^{s+1,N} + J' = 0,$$

где буквами $J^{1,s}$, $J^{s+1,N}$, J' обозначены интегралы от скобки пуассона с соответствующими частями гамильтонианов. В первом из них гамильтониан не зависит от переменных интегрирования, и его можно вынести из под интеграла, а интегрирование плотности дает ρ_s

$$J^{1,s} = \{\rho_s, \mathcal{H}^{1,s}\}.$$

Далее рассмотрим интегрирование в $J^{s+1,N}$:

$$\begin{aligned} J^{s+1,N} &= \int \sum_{i=s+1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}^{s+1,N}}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial \rho}{\partial \vec{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}^{s+1,N}}{\partial \vec{q}_i} \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_i} \right) d\Gamma_{s+1,N} \\ &= - \int \rho \sum_{i=s+1}^N \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \vec{q}_i \partial \vec{p}_i} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i \partial \vec{q}_i} \right) d\Gamma_{s+1,N} = 0. \end{aligned}$$

Здесь учли, что $\mathcal{H}^{s+1,N}$ зависит только от координат и импульсов частиц с номерами $s+1, \dots, N$, проинтегрировали по частям и воспользовались равенством смешанных производных. И наконец

$$J' = \int \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial \rho}{\partial \vec{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial \vec{q}_i} \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_i} \right) d\Gamma_{s+1,N}.$$

Интегралы от слагаемых с номерами $s+1, \dots, N$ зануляются по той же причине, что и в предыдущем интеграле, а оставшиеся дают

$$J' = - \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N \int \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial \Phi_2(\vec{q}_i - \vec{q}_j)}{\partial \vec{q}_i} d\Gamma_{s+1,N}.$$

Теперь воспользуемся симметричностью ρ и заменим $(\vec{p}_j, \vec{q}_j) \leftrightarrow (\vec{p}_{s+1}, \vec{q}_{s+1})$ и выделим интегрирование по $d^3 \vec{p}_{s+1} d^3 \vec{q}_{s+1}$. Оставшееся интегрирование по $d\Gamma_{s+2,N}$ дает ρ_{s+1}

$$J' = -(N-s) \sum_{i=1}^s \int \frac{\partial \rho_{s+1}}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial \Phi_2(\vec{q}_i - \vec{q}_{s+1})}{\partial \vec{q}_i} d^3 \vec{p}_{s+1} d^3 \vec{q}_{s+1}.$$

В результате мы приходим к цепочке уравнений

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \{\rho_s, \mathcal{H}^{1,s}\} = (N-s) \sum_{i=1}^s \int \frac{\partial \rho_{s+1}}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial \Phi_2(\vec{q}_i - \vec{q}_{s+1})}{\partial \vec{q}_i} d^3 \vec{p}_{s+1} d^3 \vec{q}_{s+1},$$

или для функций f_s

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} + \{f_s, \mathcal{H}^{1,s}\} = \sum_{i=1}^s \int \frac{\partial f_{s+1}}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial \Phi_2(\vec{q}_i - \vec{q}_{s+1})}{\partial \vec{q}_i} d^3 \vec{p}_{s+1} d^3 \vec{q}_{s+1}.$$

Таким образом вместо одного уравнения для функции $6N$ переменных мы получили систему уравнений связывающих функции s и $s+1$ переменных.

1.4 Уравнение Больцмана.

Выпишем явно два первых уравнения из цепочки ББГКИ, связывающие функции $f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1), f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2)$ и $f_3(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2, \vec{p}_3, \vec{q}_3)$.

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{q}_1} - \frac{\partial \Phi_1(\vec{q}_1)}{\partial \vec{q}_1} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{p}_1} = \int \frac{\partial f_2}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \Phi_2(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} d^3 \vec{p}_2 d^3 \vec{q}_2, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} - \frac{\partial \Phi_1(\vec{q}_1)}{\partial \vec{q}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\vec{p}_2}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} - \right. \\ & \left. \frac{\partial \Phi_1(\vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_2} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} - \frac{\partial \Phi_2(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) \right] f_2 \\ & = \int \left(\frac{\partial f_3}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \Phi_2(\vec{q}_1 - \vec{q}_3)}{\partial \vec{q}_1} + \frac{\partial f_3}{\partial \vec{p}_2} \frac{\partial \Phi_2(\vec{q}_2 - \vec{q}_3)}{\partial \vec{q}_2} \right) d^3 \vec{p}_3 d^3 \vec{q}_3, \end{aligned} \quad (9)$$

где во втором уравнении мы учли, что $\partial \Phi_2(\vec{q}_1 - \vec{q}_2) / \partial \vec{q}_1 = -\partial \Phi_2(\vec{q}_1 - \vec{q}_2) / \partial \vec{q}_2$. В уравнениях для f_s есть три характерных масштаба размерности обратного времени.

$$\begin{aligned} \tau_e^{-1} & \simeq \left| \frac{\partial \Phi_1}{\partial \vec{q}} \right| \frac{1}{|\vec{p}|} \\ \tau_c^{-1} & \simeq \left| \frac{\partial \Phi_2}{\partial \vec{q}} \right| \frac{1}{|\vec{p}|} \\ \tau_f^{-1} & \simeq \int \frac{1}{|\Delta \vec{p}|_2} \frac{\partial \Phi_2}{\partial \vec{q}} \frac{f_{s+1}}{f_s} d^3 \vec{p}_s d^3 \vec{q}_s. \end{aligned}$$

Время τ_e (е от external) — это характерное время вносимое в систему внешним полем Φ_1 время, за которое частица, движущаяся с характерной скоростью v , преодолевает характерное расстояние неоднородности внешнего поля, которое сравнимо с размером системы L

$$\tau_e \simeq \frac{L}{v}.$$

Характерная скорость молекул газов при комнатной температуре $T = 300\text{ K}$ порядка $v \sim 100\text{ м/с}$. Взяв $L \sim 10^{-3}\text{ м}$, получим $\tau_e \sim 10^{-5}\text{ с}$.

Второе время τ_c (с от collision) — характерное время столкновения частиц. Здесь при той же скорости движения расстояние дается характерным радиусом взаимодействия d , который определяется размером атомов или молекул.

$$\tau_c \simeq \frac{d}{v}.$$

Для электронейтральных атомов или молекул радиус взаимодействия измеряется в Ангстремах, т.е. $d \sim 10^{-10}\text{ м}$, что дает $\tau_c \sim 10^{-12}\text{ с}$.

Еще одно время τ_f (f от free), время свободного пробега, отличается от τ_c множителем f_{s+1}/f_s , который интегрируется по области пространства размером порядка d , в которой $\partial\Phi_2/\partial\vec{q}$ отлично от нуля. Отношение f_{s+1}/f_s имеет один порядок с f_1 , т.е. интеграл дает число частиц в объеме d^3 , равное ρd^3 , где $\rho = N/V$ — объемная плотность частиц. В результате имеем

$$\tau_f \simeq \frac{\tau_c}{\rho d^3} = \frac{1}{v\rho d^2}.$$

В том, что это время свободного пробега, можно убедиться, заметив, что vd^2 — это, с точностью до постоянных множителей, объем цилиндра, который частица заметает за единицу времени, двигаясь прямолинейно без столкновений. Умножение этого объема на ρ дает число частиц в таком цилиндре, т.е. количество столкновений происходящих в единицу времени, а обратная ему величина — время между столкновениями. Типичная концентрация частиц в газе — $\rho = N_A/V_m \simeq 2,7 \times 10^{25}\text{ м}^{-3}$, где $V_m = 22,4\text{ л/моль}$ — молярный объем большинства газов при нормальных условиях, что дает $\tau_f \simeq 10^5\tau_c \simeq 10^{-7}\text{ с}$.

Таким образом, для многих газов при нормальных условиях справедливо соотношение

$$\tau_f \gg \tau_c. \quad (10)$$

Это предположение и лежит в основе вывода уравнения Больцмана. (Заметим, что строгий математический анализ позволяет доказать, что в пределе $N \rightarrow \infty$, $d \rightarrow 0$, $Nd^2 = \text{const}$, называемом пределом Больцмана-Грэда, уравнение Больцмана становится точным при малых временах, т.е. его решения воспроизводят решения уравнения Лиувилля (цепочки ББГКИ). Впервые этот результат был доказан Ланфордом для газа твердых шариков в 1973 г., и позже обобщен на случай быстро убывающих потенциалов.)

Рассмотрим уравнения цепочки ББГКИ и воспользуемся неравенством (10). Исключительность первого уравнения состоит в том, что это единственное уравнение, которое не содержит членов порядка τ_c^{-1} в левой части. В остальных уравнениях правая часть оказывается много меньше левой, и ей можно пренебречь. Тогда в левой части уравнения (9) остаются только члены описывающие эволюцию двух изолированных частиц. Естественно

ожидать, что на расстояниях много большего радиуса взаимодействия такие частицы ведут себя как независимые

$$f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2) \simeq f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_2) \text{ при } |\vec{q}_1 - \vec{q}_2| \gg d.$$

Гипотеза о факторизации f_2 в произведение двух f_1 , известная под названием **гипотеза молекулярного хаоса** (в оригинале **Stosszahlansatz** — гипотеза о числе частиц), — основное приближение, которое Больцман положил в основу эвристического вывода своего уравнения. Релаксация к такому виду происходит за время порядка τ_c . Чтобы получить зависимость f_2 от координат в области малых $|\vec{q}_1 - \vec{q}_2|$, приравняем нулю максимальные члены из левой части уравнения (9)

$$\left[\frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \frac{\vec{p}_2}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} - \frac{\partial \Phi_2(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) \right] f_2 = 0 \quad (11)$$

Заметим, что эволюцию f_2 можно разделить на две независимых части. За время порядка τ_c функция f_2 приходит к квазистационарному режиму, в котором справедливо последнее равенство, тогда как остальные члены описывают медленную эволюцию центра масс частиц с характерным временным масштабом τ_e .

Перепишем правую часть уравнения (8) в виде

$$\int \left(\frac{\partial f_2}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial f_2}{\partial \vec{p}_2} \right) \frac{\partial \Phi_2(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} d^3 \vec{p}_2 d^3 \vec{q}_2,$$

где мы добавили полную производную $\partial f_2 / \partial \vec{p}_2$, интеграл от которой можно заменить на интеграл по границе, равный нулю. Используя (11), получаем

$$\int \left(\frac{\partial f_2}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial f_2}{\partial \vec{p}_2} \right) \frac{\partial \Phi_2(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} d^3 \vec{p}_2 d^3 \vec{q}_2.$$

Сделаем замену переменных под интегралом, введя

$$\vec{q} = \vec{q}_2 - \vec{q}_1, \vec{Q} = \frac{\vec{q}_1 + \vec{q}_2}{2},$$

и заметим, что в области интегрирования f_2 — медленно меняющаяся функция \vec{Q} и быстро меняющаяся функция \vec{q} , т.е.

$$\frac{\partial f_2}{\partial \vec{q}} \gg \frac{\partial f_2}{\partial \vec{Q}}$$

и

$$\frac{\partial f_2}{\partial \vec{q}_1} \approx - \frac{\partial f_2}{\partial \vec{q}_2} \approx - \frac{\partial f_2}{\partial \vec{q}}.$$

Равенство (11) дает

$$\left(\frac{\vec{p}_2 - \vec{p}_1}{m} \right) \frac{\partial f_2}{\partial \vec{q}} = \left(\frac{\partial f_2}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial f_2}{\partial \vec{p}_2} \right) \frac{\partial \Phi_2(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1},$$

что приводит интеграл к виду

$$\int \left(\frac{\vec{p}_2 - \vec{p}_1}{m} \right) \frac{\partial f_2}{\partial \vec{q}} d^3 \vec{p}_2 d^3 \vec{q}.$$

Для интегрирования по координате \vec{q} используем формализм, развитый для описания рассеяния частиц. Перейдем в цилиндрические координаты $\vec{q} = (z, \vec{b})$, где ось z выбрана параллельной с вектором $\vec{p}_2 - \vec{p}_1$ так, что координата z отрицательна до столкновения и положительна после. Вектор \vec{b} задает точки в плоскости перпендикулярной z . Если импульсы \vec{p}_1 и \vec{p}_2 направлены навстречу друг другу, т.е. до рассеяния частиц вектор \vec{b} называется прицельным параметром. Интегрирование по z дает

$$\begin{aligned} & \int \frac{|\vec{p}_2 - \vec{p}_1|}{m} \frac{\partial f_2}{\partial z} d^3 \vec{p}_2 dz d^2 \vec{b} = \\ & \int \frac{|\vec{p}_2 - \vec{p}_1|}{m} \left(f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, +) - f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, -) \right) d^3 \vec{p}_2 d^2 \vec{b}, \end{aligned}$$

где $f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, \pm) = \lim_{z \rightarrow \pm \infty} f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, z)$ — двухчастичные плотности задолго до (-) и много после (+) того, как рассеяния имеет место. Для $f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, -)$ можно непосредственно воспользоваться гипотезой молекулярного хаоса,

$$f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, -) = f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1),$$

где, учитывая малость расстояния $|\vec{q}_1 - \vec{q}_2|$ по сравнению с расстояниями на которых изменяется f_1 , мы отождествили \vec{q}_2 и \vec{q}_1 , и убили зависимость от \vec{b} . Для $f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, +)$ нельзя использовать гипотезу молекулярного хаоса — тот факт, что рассеяние произошло делает координаты частиц детерминистически зависимыми от координат в другой точке фазового пространства. Действительно, каждая пара рассеявшихся частиц, характеризуемая после рассеяния импульсами \vec{p}_1, \vec{p}_2 и вектором \vec{b} , получена в результате рассеяния частиц с однозначно определяемыми импульсами $\vec{p}'_1(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{b}), \vec{p}'_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{b})$ и вектором \vec{b}' . Поскольку в нашем приближении функция f_2 дается решением уравнения Лиувилля для изолированной системы двух частиц, она постоянна на решениях уравнения движения, которые переводят $\vec{p}'_1(\vec{b}), \vec{p}'_2(\vec{b}), \vec{b}'$ в $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{b}$, т.е.

$$\begin{aligned} f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, +) &= f_2(\vec{p}'_1(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{b}), \vec{q}_1, \vec{p}'_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{b}), \vec{b}', -) \\ &= f_1(\vec{p}'_1(\vec{b}), \vec{q}_1) f_1(\vec{p}'_2(\vec{b}), \vec{q}_1) \end{aligned}$$

Второе равенство следует из того, что функция с минусом описывает частицы до рассеяния, и для нее можно применить Stosszahlansatz. Подстановка этого результата в правую часть уравнения (8) дает нам уравнение Больцмана в виде

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{q}_2} - \frac{\partial \Phi_1(\vec{q}_1)}{\partial \vec{q}_2} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{p}_1} = \\ & \int |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \left(f_1(\vec{p}'_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}'_2, \vec{q}_1) - f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1) \right) d^3 \vec{p}_2 d^2 \vec{b}. \end{aligned}$$

Заметим, что в силу обратимости уравнений движения, рассеяние частиц с импульсами $-\vec{p}_1$ и $-\vec{p}_2$ с прицельным параметром \vec{b} приводит к образованию пары с импульсами $-\vec{p}'_1(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{b})$, $-\vec{p}'_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{b})$. Явная зависимость $\vec{p}'_1(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{b})$, $\vec{p}'_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{b})$ от $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{b}$ может быть получена прямым интегрированием уравнений движения. Однако, в силу выполнения законов сохранения импульса

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}'_1 + \vec{p}'_2$$

и энергии

$$(\vec{p}_1)^2 + (\vec{p}_2)^2 = (\vec{p}'_1)^2 + (\vec{p}'_2)^2$$

при упругом рассеянии модуль скорости относительного движения не меняется

$$|\vec{p}_1 - \vec{p}_2| = |\vec{p}'_1 - \vec{p}'_2|,$$

и вся зависимость конечных импульсов от начальных дается углом поворота этого вектора. Введем

$$\vec{p} = \vec{p}_2 - \vec{p}_1, \vec{p}' = \vec{p}'_2 - \vec{p}'_1.$$

Тогда

$$\vec{p}' = \vec{\Omega}(|\vec{p}|, \vec{b}) |\vec{p}|,$$

где $\vec{\Omega}(|\vec{p}|, \vec{b})$ — единичный вектор, задающий направление рассеяния. Воспользовавшись сохранением импульса получим

$$\begin{aligned} \vec{p}'_1 &= \frac{1}{2} \left(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - |\vec{p}_1 - \vec{p}_2| \vec{\Omega}(|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|, \vec{b}) \right), \\ \vec{p}'_2 &= \frac{1}{2} \left(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 + |\vec{p}_1 - \vec{p}_2| \vec{\Omega}(|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|, \vec{b}) \right). \end{aligned}$$

Теперь от интегрирования по $d^2\vec{b}$ можно перейти к интегрированию по телесному углу $d^2\vec{\Omega}$. В результате получим окончательный вид уравнения Больцмана

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{q}_2} - \frac{\partial \Phi_1(\vec{q}_1)}{\partial \vec{q}_2} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{p}_1} = \frac{\partial f_1}{\partial t} \Big|_c,$$

где величина в левой части

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} \Big|_c = \int |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| (f_1(\vec{p}'_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}'_2, \vec{q}_1) - f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1)) \left| \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right| d^3\vec{p}_2 d^2\vec{\Omega}$$

называется интегралом столкновений Больцмана. Функция $|\partial\sigma/\partial\Omega|$ называется дифференциальным сечением рассеяния, и есть просто якобиан перехода от переменной интегрирования \vec{b} к переменной интегрирования $\vec{\Omega}$. По смыслу величина $d\sigma = |\partial\sigma/\partial\Omega| d^2\vec{\Omega}$ — это элемент площади плоскости перпендикулярной потоку частиц, налетающих параллельно на центр рассеяния, проходя через которую, они рассеиваются в телесный угол $d^2\vec{\Omega}$.

1.5 Н-теорема.

Введем функцию макросостояния системы:

$$H(t) = \int f_1(\vec{p}, \vec{q}, t) \ln f_1(\vec{p}, \vec{q}, t) d^3 \vec{p} d^3 \vec{q}$$

Теорема 1. (Больцман) Пусть эволюция $f_1(\vec{p}, \vec{q}, t)$ задана уравнением Больцмана. Тогда

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (12)$$

Доказательство. Продифференцируем $H(t)$

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{d}{dt} \int f_1 \ln f_1 d^3 \vec{p} d^3 \vec{q} \\ &= \int \frac{\partial f_1}{\partial t} (1 + \ln f_1) d^3 \vec{p} d^3 \vec{q}, \end{aligned}$$

и заменим производную по времени $\partial f_1 / \partial t$, её выражением, следующим из уравнения Больцмана

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \int (1 + \ln f_1) \left(-\frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{q}_2} + \frac{\partial \Phi_1(\vec{q}_1)}{\partial \vec{q}_2} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\partial f_1}{\partial t} \Big|_c \right) d^3 \vec{p} d^3 \vec{q} = \\ &= \int \left[\left(-\frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} + \frac{\partial \Phi_1(\vec{q}_1)}{\partial \vec{q}_2} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} \right) f_1 \ln f_1 + (1 + \ln f_1) \frac{\partial f_1}{\partial t} \Big|_c \right] d^3 \vec{p} d^3 \vec{q} \end{aligned}$$

Заметим, что первое выражение в квадратных скобках содержит полные производные по импульсу и координате, интеграл от которых можно вывести на границу интегрирования и где функция $f_1 \ln f_1$ обращается в ноль. Оставшаяся часть, содержащая интеграл столкновений, дает

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \int (1 + \ln f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1)) (f_1(\vec{p}'_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}'_2, \vec{q}_1) - f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1)) \\ &\quad \times |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \left| \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right| d^3 \vec{p}_2 d^2 \vec{\Omega} d^3 \vec{p}_1 d^3 \vec{q}_1. \end{aligned}$$

Далее заметим, что в силу законов сохранения и инвариантности уравнений движения относительно обращения времени выражение $|\vec{v}_2 - \vec{v}_1| |\partial \sigma / \partial \Omega| d^3 \vec{p}_2 d^2 \vec{\Omega} d^3 \vec{p}_1$ инвариантно относительно замен $(p_1, p_2) \rightarrow (p_2, p_1)$ и $(p_1, p_2) \rightarrow (p'_1, p'_2)$. Поэтому произведение таких замен под интегралом не меняет значения интеграла. Представляя последний интеграл в виде среднего от суммы исходного интеграла и интегралов полученных с помощью каждой из этих замен, а так же их комбинации, получим

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \int f_1(\vec{p}'_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}'_2, \vec{q}_1) \ln \frac{f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1)}{f_1(\vec{p}'_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}'_2, \vec{q}_1)} \times \\ &\quad \left(1 - \frac{f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1)}{f_1(\vec{p}'_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}'_2, \vec{q}_1)} \right) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \left| \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right| d^3 \vec{p}_2 d^2 \vec{\Omega} d^3 \vec{p}_1 d^3 \vec{q}_1. \end{aligned} \quad (13)$$

Кроме членов, положительных по определению, в подинтегральное выражение входит функция

$$g(x) = (1 - x) \ln x,$$

где через x обозначено выражение

$$x = \frac{f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1)}{f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1)}.$$

Легко видеть, что $g(x) \leq 0$ при $x \geq 0$. Отсюда немедленно следует неравенство (12) выражающее утверждение Н-теоремы. \square

Таким образом, явно предъявлена функция, которая с течением времени не возрастает в процессе эволюции больцмановского газа. Таким образом Н-функция с обратным знаком — естественный кандидат на роль энтропии

$$S = -k_B H(t).$$

1.6 Состояние равновесия

Как было показано в предыдущем разделе, Н-функция не убывает в течение эволюции системы. Поскольку в конце концов система приходит к состоянию термодинамического равновесия, естественно ожидать, что $H(t)$ достигает своего минимума, и далее остается неизменной. Как стало ясно из доказательства Н-теоремы, изменение Н-функции целиком определяется правой частью, т.е. интегралом столкновений, тогда как правая часть ответственна за участки эволюции, на которых Н-функция постоянна. Таким образом эволюцию больцмановского газа можно условно разделить на две стадии, которые имеют разные временные масштабы.

1. Быстрая релаксация неравновесных состояний, в результате которой производная $H'(t)$ достигает нулевого значения. Эта стадия определяется характерным временем τ_f .
2. Медленная эволюция, которую принято называть квазиравновесным состоянием, определяемая левой частью уравнения Больцмана. Она характеризуется внешней временной шкалой τ_e и не вносит непосредственного вклада в изменение $H(t)$. Тем не менее левая часть ответственна за медленное изменение распределения, в результате чего правая часть может снова стать отличной от нуля, инициировав тем самым быстрые релаксационные процессы первого типа.

Нужно заметить, что сама быстрая часть эволюции, с характерным временем τ_c , была выброшена в результате приближения, сделанного при выводе уравнения Больцмана. Эта часть ответственна за установление молекулярного хаоса, при отсутствии которого возможны кратковременные, продолжительностью порядка τ_c , периоды роста $H(t)$, которые формально исчезают в пределе Больцмана-Грэда. Окончательным результатом эволюции

будет одновременное зануление правой и левой частей уравнения Больцмана, что означает установление полного термодинамического равновесия в системе.

Рассмотрим условия установления локального равновесия, при котором $H'(t) = 0$. Поскольку по интегралом в правой части уравнения (13) стоят неотрицательные величины, зануление интегралла возможно при тождественном выполнении равенства

$$f_1(\vec{p}'_1, \vec{q}'_1) f_1(\vec{p}'_2, \vec{q}'_1) = f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1).$$

Какой должна быть функция $f_1(\vec{p}, \vec{q})$, чтобы это равенство тождественно выполнялось? Прологарифмируем это равенство

$$\ln f_1(\vec{p}'_1, \vec{q}'_1) + \ln f_1(\vec{p}'_2, \vec{q}'_1) = \ln f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) + \ln f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1)$$

и заметим, что справа и слева от знака равенства стоят суммы функций, зависящих от координат и импульсов сталкивающихся частиц до и после столкновения, соответственно. Потому, функция $\ln f_1(\vec{p}, \vec{q})$ — должна быть линейной комбинацией аддитивных интегралов движения, сохраняющихся в процессе рассеяния. Таковых существует всего пять: константа, суммарный импульс и кинетическая энергия частиц. Таким образом, локально равновесная функция $f_1(\vec{p}, \vec{q})$ имеет вид

$$\ln f_1(\vec{p}, \vec{q}) = a(\vec{q}) + \vec{\alpha}(\vec{q})\vec{p} - \beta(\vec{q}) \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + \Phi_1(\vec{q}) \right),$$

где $a(\vec{q})$, $\vec{\alpha}(\vec{q})$ и $\beta(\vec{q})$ — произвольные функции координат, а включение потенциала внешнего поля достигается переопределением функции $a(\vec{q})$. Таким образом функция распределения вида

$$f_1(\vec{p}, \vec{q}) = A(\vec{q}) e^{\vec{\alpha}(\vec{q})\vec{p} - \beta(\vec{q})\mathcal{H}_1(p,q)},$$

где $\mathcal{H}_1(p, q) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \Phi_1(\vec{q})$ — одночастичная функция Гамильтона, обеспечивает обращение в ноль интеграла столкновений в правой части уравнения Больцмана. Тем не менее присутствующий в левой части член $\{\mathcal{H}_1, f_1\}$ может привести к изменению $f_1(\vec{p}, \vec{q})$. Не трудно убедиться, что в отсутствие иных интегралов движения для обращения в ноль скобки Пуассона необходимо, чтобы функция $f_1(\vec{p}, \vec{q})$ зависела от импульсов и координат только через зависимость от функции Гамильтона, что эквивалентно требованию $\vec{\alpha}(\vec{q}) = 0$, а $A(\vec{q})$ и $\beta(\vec{q})$ — постоянные, $A(\vec{q}) = const$ и $\beta(\vec{q}) = const$.

Чтобы выяснить смысл параметров $a(\vec{q})$, $\vec{\alpha}(\vec{q})$ и $\beta(\vec{q})$, рассмотрим газ в покоящемся сосуде объема V запишем функцию распределения с параметрами, не зависящими от координат

$$f_1(\vec{p}, \vec{q}) = \mathcal{N}^{-1} \exp \left[-\beta \left(\frac{(\vec{p} - \vec{p}_0)^2}{2m} + \Phi_1(\vec{q}) \right) \right],$$

где $\vec{p}_0 = 2m\vec{\alpha}/\beta$ and $\mathcal{N} = \exp(-a - 2m\vec{\alpha}^2/\beta)$. Потенциал $\Phi_1(\vec{q})$ равен нулю внутри сосуда и бесконечности за его пределами. Постоянную \mathcal{N} можно найти из условия нормировки

$$N = \int f_1(\vec{p}, \vec{q}) d^3\vec{p} d^3\vec{q} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \mathcal{N}^{-1},$$

откуда мы заключаем, что

$$\mathcal{N}^{-1} = n \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{-3/2},$$

где $n = N/V$ — удельная концентрация, число молекул газа в единице объема. Имея нормированную функцию распределения, можно вычислять средние характеристики газа. В частности, средний суммарный импульс всех атомов равен

$$\langle \vec{P} \rangle = \int f_1(\vec{p}, \vec{q}) \vec{p} d^3\vec{p} d^3\vec{q} = N\vec{p}_0.$$

Поскольку в покоящемся сосуде он равен нулю, то мы заключаем, что

$$\vec{p}_0 = 0,$$

и выражение для функции распределения принимает вид

$$f_1(\vec{p}, \vec{q}) = n \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{-3/2} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}},$$

известный как распределение Максвелла. Вычислив средний квадрат импульса одной молекулы, мы убеждаемся, что оставшийся параметр β связан с средней кинетической энергией молекулы

$$K \equiv \left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{-3/2} \int \frac{\vec{p}^2}{2m} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3\vec{p} = \frac{3}{2\beta}.$$

Его можно интерпретировать как температуру больцмановского газа. Действительно, рассмотрим смесь двух разных газов, обозначаемых буквами a и b . Для ее описания введем одночастичные плотности $f_1^{(a)}(\vec{p}, \vec{q})$ и $f_1^{(b)}(\vec{p}, \vec{q})$, для которых можно записать систему двух уравнений Больцмана

$$\begin{cases} \frac{\partial f_1^{(a)}}{\partial t} + \{f_1^{(a)}, \mathcal{H}^{(a)}\} = C^{aa} + C^{ab} \\ \frac{\partial f_1^{(b)}}{\partial t} + \{f_1^{(b)}, \mathcal{H}^{(b)}\} = C^{ba} + C^{bb} \end{cases},$$

где соответствующие интегралы столкновений имеют общий вид

$$C^{\mu\nu}(\vec{p}, \vec{q}) = \int |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \left(f_1^{(\mu)}(\vec{p}', \vec{q}) f_1^{(\nu)}(\vec{p}_1', \vec{q}) - f_1^{(\mu)}(\vec{p}, \vec{q}) f_1^{(\nu)}(\vec{p}_1, \vec{q}) \right) \left| \frac{\partial \sigma^{\mu\nu}}{\partial \Omega} \right| d^3\vec{p}_1 d^2\vec{\Omega},$$

где индексы μ, ν принимают значения a или b . Соответствующая H-функция также будет суммой двух H-функций:

$$H(t) = H^{(a)}(t) + H^{(b)}(t),$$

где

$$H^\mu(t) = \int f_1^{(\mu)}(\vec{p}, \vec{q}, t) \ln f_1^{(\mu)}(\vec{p}, \vec{q}, t) d^3\vec{p} d^3\vec{q},$$

и $\mu = a, b$. Производная dH/dt теперь содержит четыре слагаемых происходящих от интегрирования C^{aa}, C^{ab}, C^{ba} и C^{bb} , которые в равновесном состоянии должны быть обращены в ноль по отдельности. Воспроизводя аргументы, использованные выше, для интегралов от C^{aa} и C^{bb} получаем, что равновесные распределения двух газов должны иметь вид

$$f_1^{(a)} \sim e^{-\beta_a \frac{\vec{p}^2}{2m}}, f_1^{(b)} \sim e^{-\beta_b \frac{\vec{p}^2}{2m}},$$

где β_a и β_b вообще говоря разные константы, связанные со средними кинетическими энергиями атомов каждого типа:

$$K_a = \left\langle \frac{\vec{p}_a^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2\beta_a}, K_b = \left\langle \frac{\vec{p}_b^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2\beta_b}.$$

Однако, чтобы обратились в ноль перекрестные члены с C^{ab} и C^{ba} , нужно также потребовать выполнения равенства

$$f_1^{(a)}(\vec{p}', \vec{q}) f_1^{(b)}(\vec{p}_1, \vec{q}) = f_1^{(a)}(\vec{p}, \vec{q}) f_1^{(b)}(\vec{p}_1, \vec{q}),$$

откуда в силу закона сохранения энергии следует

$$\beta_a = \beta_b \equiv \beta,$$

и, следовательно,

$$K_a = K_b = \frac{3}{2\beta},$$

т.е. наличие столкновений между молекулами разных газов приводит к уравниванию кинетических энергий их молекул, которая, таким образом, может служить эмпирической температурой. Действительно, обозначив

$$\beta^{-1} = k_B T,$$

получим одно из уравнений состояния идеального газа

$$U = \frac{3}{2} k_B T N.$$

Для построения функции энтропии, нужно также вычислить давление, средний импульс передаваемый единице площади стенки сосуда за единицу времени.

$$p = n \langle 2(\vec{p} \cdot \vec{n})(\vec{v} \cdot \vec{n}) \mathbf{1}((\vec{p} \cdot \vec{n}) > 0) \rangle$$

Здесь \vec{n} единичный направленный наружу нормальный к стенке сосуда вектор, $\vec{v} = \vec{p}/m$, $\mathbf{1}((\vec{p} \cdot \vec{n}) > 0)$ — индикаторная функция, обеспечивающая требование, что в усреднении учитывались только частицы летящие в направлении стенки. Вычисляя интеграл

$$\begin{aligned} 2n \langle (\vec{p} \cdot \vec{n})(\vec{v} \cdot \vec{n}) \mathbf{1}((\vec{p} \cdot \vec{n}) > 0) \rangle &= n \left\langle \frac{(\vec{p} \cdot \vec{n})^2}{m} \right\rangle \\ &= \frac{2n}{3} \left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{2n}{3} K = n\beta^{-1}, \end{aligned}$$

получаем еще одно уравнение состояния

$$pV = k_B N T.$$

Используя и второй закон термодинамики

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV)$$

и полученные уравнения состояния в виде $T = 2U / (3Nk_B)$ $p/T = k_B N/V$ можно легко найти выражение для энтропии.

$$\begin{aligned} S &= \int dS = Nk_B \int \left(\frac{3}{2} \frac{dU}{U} + \frac{dV}{V} \right) \\ &= Nk_B \ln \left(\left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right), \end{aligned}$$

где U_0 и V_0 - константы интегрирования. Наконец получим явный вид равновесной H-функции Больцмана.

$$\begin{aligned} H &= \int f_1 \ln f_1 d^3 \vec{p} d^3 \vec{q} \\ &= N \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{-3/2} \int \left[-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) + \ln n \right] e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3 \vec{p} \\ &= N \left(-\frac{3}{2} - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) + \ln \left(\frac{N}{V} \right) \right) \\ &= -N \ln \left(\frac{2\pi e m}{3} \left(\frac{U}{N} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right). \end{aligned}$$

Отсюда видно, что с точностью до постоянных зависимость H-функции от переменных U и V действительно позволяет установить предположенную выше ее связь с энтропией с энтропией

$$S = -k_B H.$$

1.7 Следствия уравнения Больцмана.

1.7.1 Законы сохранения.

1.7.2 Гидродинамика нулевого порядка.

2 Статистические ансамбли.

2.1 Эргодическая гипотеза и микроканонический ансамбль

2.2 Другие статистические ансамбли и их эквивалентность.