15 Метод частичных функций распределения

Наряду с методом ансамблей Гиббса существует и другой – основанный на концепции частичных функций распределения. Этот метод имеет определенные преимущества при описании неидеальных равновесных систем, а также при анализе эволюции системы от неравновесного к равновесному состоянию.

15.1 Частичные функции распределения

Возвратимся к определению макроскопической величины $\mathrm{B}(\vec{r},t)$, соответствующей заданной микроскопической функции $b(x_1,\ldots,x_N;\vec{r})$:

$$B(\vec{r},t)=\langle b\rangle\equiv\int dx_1\ldots dx_N b(x_1,\ldots,x_N)\varrho(x_1,\ldots,x_N;t),\ x_i\equiv(q_i,p_i). \qquad (1)$$

Предполагаем, что реальные физические величины представляют такие b, которые симметричны относительно перестановок любых двух переменных $b(\ldots,x_i,\ldots,x_j,\ldots)=b(\ldots,x_j,\ldots,x_i,\ldots)$. Любую функцию такого типа можно представить в виде разложения

$$b(x_1,\ldots,x_N)=b_0+\sum_{i=1}^{N}b_1(x_i)+\sum_{i_1=1}^{N}\sum_{i_2=1}^{N}b_2(x_{i_1}x_{i_2})+\ldots+b_N(x_1,\ldots,x_N), \quad (2)$$

где $b_k(x_{i_1},\ldots,x_{i_k})$ зависит только от фазовых переменных и несводимо к комбинации функций b_i с $i<k$, т. е. является неприводимой функцией. Определение (2) можно переписать в виде

$$b(x_1,\ldots,x_N)=b_0+\sum_{i}b_1(x_i)+\frac{1}{2}\sum_{i_1}\sum_{i_2\neq i_1}b_2(x_{i_1}x_{i_2})+\ldots+b_N(x_1,\ldots,x_N). \quad (3)$$

Реальный физический интерес представляют динамические функции, зависящие только от конечного числа неприводимых функций $b_{k\leq s}\neq 0$, $b_{k>s}\equiv 0$. В качестве примера приведем две такие динамические функции:

1) $n_1(\vec{q}_1,\ldots,\vec{q}_N;\vec{r})=\sum\limits_{i=1}^{N}\delta(\vec{q}_i-\vec{r})$ – плотность числа частиц; среднее значение плотности (макроскопическая плотность) –

$$\langle n_1\rangle\equiv n_1(\vec{r},t)=\int dX\sum_{i=1}^{N}\delta(\vec{q}_i-\vec{r})\varrho(X,t),\ X\equiv(x_1,\ldots,x_N);$$

2) $n_2(\vec{q}_1,\ldots,\vec{q}_N;\vec{r}_1,\vec{r}_2)=(1/2)\sum\limits_{i_1}\sum\limits_{i_2\neq i_1}\delta(\vec{q}_{i_1}-\vec{r}_1)\delta(\vec{q}_{i_2}-\vec{r}_2)$ – двухточечная плотность числа частиц; соответствующая макроскопическая величина –

$$\langle n_2\rangle\equiv n_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)=\frac{1}{2}\int dX\sum_{i_1}\sum_{i_2\neq i_1}\delta(\vec{q}_{i_1}-\vec{r}_1)\delta(\vec{q}_{i_2}-\vec{r}_2)\varrho(X,t).$$

В общем случае $n_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)\neq n_1(\vec{r}_1,t)n_1(\vec{r}_2,t)$. Величину

$$g_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)=n_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)-n_1(\vec{r}_1,t)n_1(\vec{r}_2,t)$$

называют двухчастичной корреляционной функцией; $g_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)\neq 0$ для систем с взаимодействием между частицами и $g(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)=0$ для идеальных систем.

Найдем теперь фазовые средние членов ряда (3):

$$\begin{aligned}
\langle b_0\rangle &= b_0,\\
\langle b_1\rangle &= \int dx_1\cdots dx_N\sum_{i=1}^{N}b_1(x_i)\varrho(X,t)=N\int dx_1dx_2\cdots dx_Nb_1(x_1)\varrho(X,t)=\\
&= \int dx_1b_1(x_1)f_1(x_1,t),\ \ \ldots\ ,\\
\langle b_l\rangle &= \frac{1}{l!}\int dx_1\cdots dx_N\sum_{i_1=1}^{N}\cdots\sum_{i_l=1}^{N}b_l(x_{i_1},\ldots,x_{i_l})\varrho(X,t)=\\
&= \frac{N!}{(N-l)!l!}\int dx_1dx_2\cdots dx_Nb_l(x_{i_1},\ldots,x_{i_l})\varrho(X,t)=\\
&= \frac{1}{l!}\int dx_1\cdots dx_lb_l(x_1,\ldots x_l)f_l(x_1,\ldots x_l,t),
\end{aligned}\qquad(4)$$

где

$$\begin{aligned}
f_1(x_1,t) &\equiv N\int dx_2\cdots dx_N\varrho(X,t),\\
f_2(x_1,x_2,t) &\equiv N(N-1)\int dx_3\cdots dx_N\varrho(X,t),\ \ \ldots\ ,\\
f_l(x_1,\ldots x_l,t) &\equiv \frac{N!}{(N-l)!}\int dx_{l+1}\cdots dx_N\varrho(X,t)\ ,
\end{aligned}\qquad(5)$$

одно–, двух–, ..., l–частичная функции распределения, удовлетворяющие условию нормировки

$$\int f_l(x_1,\ldots,x_l,t)dx_1\cdots dx_l=\frac{N!}{(N-l)!}.$$

Таким образом, среднее от динамической функции b можно определить через набор частичных функций распределения f_l :

$$\langle b\rangle = \sum_{l=0}^{N} \frac{1}{l!} \int dx_1 \cdots dx_l b_l(x_1, \ldots x_l) f_l(x_1, \ldots, x_l, t). \tag{6}$$

Если ввести N–мерные векторы $\vec{f} \equiv (f_0, f_1, \ldots, f_N)$, $\vec{b} \equiv (b_0, b_1, \ldots, b_N)$, то основной постулат статистической физики можно записать компактно

$$B \equiv \langle b\rangle = (\vec{b}, \vec{f}), \tag{7}$$

где скалярное произведение $(\vec{b}, \vec{f})$ понимается в смысле (6). Компоненты вектора распределения не являются независимыми, поскольку связаны соотношениями

$$\begin{aligned} f_l(x_1, \ldots, x_l, t) &= \frac{N!}{(N-l)!} \int dx_{l+1} \cdots dx_N \varrho(X, t) = \\ &= \frac{(N-k)!}{(N-l)!} \int dx_{l+1} \cdots dx_k f_k(x_1, \ldots, x_k, t), \quad (l \le k \le N), \end{aligned}$$

т. е. младшие частичные функции выражаются через старшие, но не наоборот.

Введенное описание с помощью частичных функций распределения эквивалентно описанию с помощью статистической функции распределения $\varrho(x_1, \ldots, x_N, t)$, но для описания систем с взаимодействием этот метод обладает определенным преимуществом, особенно в двух крайних случаях – когда взаимодействие между частицами мало и когда плотность мала, а взаимодействие произвольно, но не приводит к образованию связанных состояний. Сама эквивалентность упомянутых подходов имеет место, поскольку это касается точных результатов. В большинстве же нетривиальных реальных задач можно найти лишь приближенное выражение либо для Z_N, либо для f_l, и здесь результаты могут существенно зависеть от метода.

15.2 Вычисление термодинамических величин с помощью частичных функций распределения

Рассмотрим классическую систему с гамильтонианом

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \mathcal{U}, \quad \mathcal{U} = \sum_{i<j} \phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j).$$

Из определения (5) получим

$$f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = n(\vec{r}_1) f_M(\vec{p}_1), \tag{8}$$

где $f_M(\vec{p}_1) = 1/(2\pi mkT)^{3/2} \exp(-\vec{p}_1^{\,2}/2mkT)$ – распределение Максвелла, а $n(\vec{r}_1)$ – плотность числа частиц:

$$n(\vec{r}_1) = \frac{N}{V^N} \frac{1}{Q_N} \int d^3 r_2 \cdots d^3 r_N \exp\left[-\beta \sum_{i<k} \phi(\vec{r}_i, \vec{r}_k)\right], \tag{9}$$

где Q_N – конфигурационный интеграл (см.(14.2)).

В пространственно однородной системе одночастичная функция распределения не зависит от $\vec{r}$, так как имеет место трансляционная инвариантность (инвариантность относительно сдвига на произвольный вектор $\vec{a}$): $f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = f_1(\vec{r}_1', \vec{p}_1)$, где $\vec{r}_1' = \vec{r}_1 + \vec{a}$. Выбирая $\vec{a} = -\vec{r}_1$, получим $n_1(\vec{r}_1) = n = \text{const}$.

Найдем теперь двухчастичную функцию распределения

$$f_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2) = \tilde{n}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f_M(\vec{p}_1) f_M(\vec{p}_2), \tag{10}$$

где

$$\tilde{n}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{V^N Q_N} \int d^3 r_3 \cdots d^3 r_N \exp\left(-\beta \sum_{i<k} \phi(\vec{r}_i, \vec{r}_k)\right). \tag{11}$$

Для однородной системы удобно ввести функцию парного распределения $n_2(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = n_2(r)$ соотношением

$$n_2(r) = \frac{\tilde{n}_2(r)}{n^2}, \tag{12}$$

а также парную корреляционную функцию $g_2(r) = n_2(r) - 1$. Точно так же введем k–частичную корреляционную функцию $n_k(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_k) = \tilde{n}_k(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_k)/n^k$:

$$f_k(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \ldots, \vec{r}_k, \vec{p}_k) = \tilde{n}_k(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_k) f_M(\vec{p}_1) \cdots f_M(\vec{p}_k),$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{n}_k(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_k) &= \frac{N!}{(N-k)! V^N Q_N} \int d^3 r_{k+1} \cdots d^3 r_N \exp\left(-\beta \sum_{i<j} \phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)\right) = \\ &= n^k n_k(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_k). \end{aligned} \tag{13}$$

Вычислим внутреннюю энергию этого газа. В соответствии с определением (2) имеем $b_0 = 0,\ b_1 = \vec{p}_1^{\,2}/2m,\ b_2 = \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|),\ b_{k>2} \equiv 0$, поэтому, используя (6), (8) (10)–(12), найдем

$$\begin{aligned} U &= \int d^3 r_1 d^3 p_1 \left(\frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2m}\right) f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) + \frac{1}{2} \int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 p_1 d^3 p_2 \phi(r) f_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2) = \\ &= nV \int d^3 p_1 \left(\frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2m}\right) f_M(\vec{p}_1) + \frac{1}{2} \int d^3 p_1 d^3 p_2 f_M(\vec{p}_1) f_M(\vec{p}_2) \times \\ &\times \int d^3 r_1 d^3 r_2 \phi(r) \tilde{n}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{3}{2} NkT + \frac{n^2}{2} V \int d^3 r \phi(r) n_2(r). \end{aligned}$$

Чтобы получить выражение для давления, воспользуемся методом Боголюбова. Пусть

$$G(V) = \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N g(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N).$$

Выполним масштабное преобразование $\vec{r}_i \to \lambda \vec{r}_i,\ (i = \overline{1, N})$:

$$G(\lambda^3 V) = \int \lambda^3 d^3 r_1 \cdots \lambda^3 d^3 r_N g(\lambda \vec{r}_1, \ldots, \lambda \vec{r}_N).$$

Обозначив $y = \lambda^3 V$, найдем

$$\frac{\partial G(\lambda^3 V)}{\partial V} = \frac{\partial G(y)}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial V} = \lambda^3 \frac{\partial G(y)}{\partial y}, \quad \frac{\partial G(\lambda^3 V)}{\partial \lambda} = \frac{\partial G(y)}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \lambda} = 3\lambda^2 V \frac{\partial G(y)}{\partial y};$$

$$\frac{\partial G(\lambda^3 V)}{\partial V} = \frac{\lambda}{3V} \frac{\partial G(\lambda^3 V)}{\partial \lambda},$$

и при $\lambda \to 1$

$$\frac{\partial G(V)}{\partial V} = \frac{1}{3V}\frac{\partial G(\lambda^3 V)}{\partial \lambda}\bigg|_{\lambda=1}. \tag{14}$$

Применим последнее для вычисления давления, используя (11) и (12):

$$P = kT(\partial/\partial V)\ln Z_N = (kT/Z_N)\partial Z_N/\partial V = nkT + (kT/Q_N)\partial Q_N/\partial V;$$

$$Q_N(T,\lambda^3 V) = \frac{\lambda^{3N}}{(\lambda^3 V)^N}\int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \exp\left[-\frac{1}{kT}\sum_{i<j}\phi(\lambda|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)\right],$$

$$\frac{\partial Q_N}{\partial \lambda} = -\frac{Q_N n^2 V}{2kT}\int d^3 r \frac{d\phi(\lambda r)}{d(\lambda r)} r n_2(\lambda r).$$

Подставляя (14) (см. также (14.8)), найдем:

$$P = nkT - \frac{2\pi n^2}{3}\int_0^\infty dr \frac{d\phi(r)}{dr} r^3 n_2(r).$$

Для системы невзаимодействующих частиц $\phi(r) \equiv 0,\ n_2(r) = 1,$ и мы получим уравнение состояния идеального газа. Каноническое распределение в этом случае есть произведение одночастичных функций

$$\varrho_N = \frac{1}{N^N}\prod_{i=1}^N f_1(\vec{r}_i, \vec{p}_i),$$

и при $N \gg 1, N! \simeq N^N$, имеем поэтому:

$$f_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2) = n^2 f_M(\vec{p}_1) f_M(\vec{p}_2) = f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) f_1(\vec{r}_2, \vec{p}_2),$$

$$f_l(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \ldots, \vec{r}_l, \vec{p}_l) = \prod_{i=1}^N f_1(\vec{r}_i, \vec{p}_i), \tag{15}$$

что означает отсутствие корреляций частиц в идеальных газах.

Найдем выражение для энтропии идеальной системы исходя из определения

$$S = -k\int dX \varrho_N(X)\ln \varrho_N(X):$$

$$\begin{aligned} S &= -k\int dX \varrho_N(X)\left[\sum_{i=1}^N \ln f_1(\vec{r}_i, \vec{p}_i) - N\ln N\right] = \\ &= -k\int d^3 r d^3 p f_1(\vec{r}, \vec{p})\ln f_1(\vec{r}, \vec{p}) + kN\ln N, \end{aligned} \tag{16}$$

где мы воспользовались первым соотношением из (4), положив $b_1 = lnf_1$. Выражение (16) с точностью до постоянной $S_0 = kN\ln N$ совпадает с формулой для энтропии, впервые полученной Л. Больцманом (1872):

$$S = -k\int d^3rd^3pf_1(\vec{r},\vec{p})\ln f_1(\vec{r},\vec{p}). \tag{17}$$

15.3 Цепочка уравнений ББГКИ

Рассмотрим классическую систему из N точечных частиц с попарным взаимодействием $\phi_{ik} \equiv \phi(\vec{r}_i,\vec{r}_k)$, находящуюся в объеме V под действием внешнего поля $U^{\text{вн}} = \sum\limits_i u_i^{\text{вн}}$. Функция Гамильтона такой системы есть

$$H = \sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \sum_k\sum_{i<k}\phi_{ik} + \sum_{i=1}^{N}u_i^{\text{вн}}. \tag{18}$$

Эволюция такой системы описывается уравнением Лиувилля

$$\frac{\partial\varrho}{\partial t} = \hat{L}\varrho, \tag{19}$$

где $\hat{L}$ – оператор Лиувилля:

$$\hat{L} = \sum_i\left[(\vec{\nabla}_iH)\vec{\partial}_i - (\vec{\partial}_iH)\vec{\nabla}_i\right] = \sum_i\hat{L}_i^0 + \sum_i\sum_{k>i}\hat{L}_{ik} + \sum_i\hat{L}_i^{\text{вн}}. \tag{20}$$

В (20) введены обозначения:

$$\vec{\nabla}_i \equiv \frac{\partial}{\partial\vec{r}_i},\quad \vec{\partial}_i \equiv \frac{\partial}{\partial\vec{p}_i},\quad \partial_t \equiv \frac{\partial}{\partial t};$$

и

$$\begin{aligned}\hat{L}_i^0 &= -\frac{\vec{p}_i}{m}\vec{\nabla}_i,\quad \hat{L}_{ik} = \vec{\nabla}_i\phi_{ik}(\vec{\partial}_i - \vec{\partial}_k) = \vec{\nabla}_i\phi_{ik}\vec{\partial}_{ik},\\ \hat{L}_i^{\text{вн}} &= \vec{\nabla}_iu_i^{\text{вн}}\vec{\partial}_i - \vec{\partial}_iu_i^{\text{вн}}\vec{\nabla}_i.\end{aligned} \tag{21}$$

(В (21) учтена симметрия $\phi_{ik} = \phi_{ki}$, $\vec{\nabla}_i\phi_{ik} = -\vec{\nabla}_k\phi_{ik}$.) В этих обозначениях уравнение Лиувилля имеет вид

$$\partial_t\varrho = \sum_i\left(\hat{L}_i^0 + \hat{L}_i^{\text{вн}}\right)\varrho + \sum_i\sum_{k>i}\hat{L}_{ik}\varrho. \tag{22}$$

Проинтегрировав (22) по $d^3r_{l+1}d^3p_{l+1}\cdots d^3r_N d^3p_N$, получим:

$$\partial_t f_l = \frac{N!}{(N-l)!}\int d^3r_{l+1}d^3p_{l+1}\cdots d^3r_N d^3p_N \left[\sum_i \left(\hat{L}_i^0 + \hat{L}_i^{\text{вн}}\right)\varrho + \sum_i \sum_{k>i} \hat{L}_{ik}\varrho\right]. \tag{23}$$

Из $\int dX\,\varrho(X,t) = 1$ следует $\partial_t \int dX\,\varrho(X,t) = 0$, поэтому

$$\int dx_1\cdots dx_N \left[\sum_i \left(\hat{L}_i^0 + \hat{L}_i^{\text{вн}}\right) + \sum_i \sum_{k>i} \hat{L}_{ik}\right]\varrho = 0,$$

т. е.

$$\int d^3r_i d^3p_i \hat{L}_i^0 \varrho = \int d^3r_i d^3p_i \hat{L}_i^{\text{вн}}\varrho = \int d^3r_i d^3p_i d^3r_k d^3p_k \hat{L}_{ik}\varrho = 0. \tag{24}$$

(Последнее можно проверить непосредственным вычислением:

$$\int d^3r_i \nabla_i \varrho = 0, \quad \int d^3p_i \vec{\partial}_i \varrho = 0,$$

так как на границах области фазового пространства ϱ вместе с производными обращается в нуль.)

Рассмотрим 1-й член в квадратных скобках равенства (23)

$$\sum_i \left(\hat{L}_i^0 + \hat{L}_i^{\text{вн}}\right)\varrho = \sum_{i=1}^{l}\left(\hat{L}_i^0 + \hat{L}_i^{\text{вн}}\right)\varrho + \sum_{i=l}^{N}\left(\hat{L}_i^0 + \hat{L}_i^{\text{вн}}\right)\varrho :$$

Первое слагаемое здесь не затрагивается интегрированием, поэтому дифференциальный оператор можно написать перед интегралом; второе же слагаемое в силу (24) дает нуль. Поэтому

$$\frac{N!}{(N-l)!}\int dx_{l+1}\cdots dx_N \sum_{i=1}^{N}\left(\hat{L}_i^0 + \hat{L}_i^{\text{вн}}\right)\varrho = \sum_{i=1}^{l}\left(\hat{L}_i^0 + \hat{L}_i^{\text{вн}}\right) f_l(x_1,\cdots,x_l,t). \tag{25}$$

Для последнего члена в (23) имеется три возможности:

1) $i \in (1,\ldots,l)$, $k \in (1,\ldots,l)$, тогда оператор $\hat{L}_{ik}$ выносится из–под интеграла;

2) $i \in (l+1,\ldots,N)$, $k \in (l+1,\ldots,N)$, и интеграл в силу (24) обращается в нуль;

3) $i \in (1,\ldots,l),\ k \in (l+1,\ldots,N),$ тогда

$$\frac{N!}{(N-l)!}\int dx_{l+1}\cdots dx_N \sum_{i=1}^{l}\sum_{k=l+1}^{N}\hat{L}_{ik}\varrho = \frac{N!(N-l)}{(N-l)!}\sum_{i=1}^{l}\int dx_{l+1}\cdots dx_N \hat{L}_{il+1}\varrho =$$

$$= \sum_{i=1}^{l}\int dx_{l+1}\hat{L}_{il+1}\frac{N!}{(N-l-1)!}\int dx_{l+2}\cdots dx_N\varrho =$$

$$= \sum_{i=1}^{l}\int dx_{l+1}\hat{L}_{il+1}f_{l+1}(x_1,\cdots,x_{l+1},t). \qquad (26)$$

Подставляя (25) и (26) в (23), получим систему зацепляющихся уравнений для частичных функций распределения ($l=\overline{1,N-1}$)

$$\partial_t f_l - \sum_{i=1}^{l}\left(\hat{L}_i^0 + \hat{L}_i^{\text{вн}}\right) f_l - \sum_i\sum_{k>i}\hat{L}_{ik}f_l = \sum_{i=1}^{l}\int dx_{l+1}\hat{L}_{il+1}f_{l+1}(x_1,\cdots,x_{l+1},t), \quad (27)$$

Система уравнений (27) носит название цепочки Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ). Предполагается, что (27) имеет место и в термодинамическом пределе ($N\to\infty,\ V\to\infty,\ N/V=n<\infty$), когда цепочка становится бесконечной. Первое уравнение цепочки ($k=1$) имеет вид

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m}\vec{\nabla}_1 f_1 - \vec{\nabla}_1 u_1^{\text{вн}}\frac{\partial f_1}{\partial \vec{p}_1} = \int d^3r_2 d^3p_2 \vec{\nabla}_1\phi_{12}(|\vec{r}_2-\vec{r}_1|)\frac{\partial f_2}{\partial \vec{p}_1}. \qquad (28)$$

Цепочка ББГКИ сама по себе эквивалентна уравнению Лиувилля, но в отличии от последнего в (27) при наличии тех или иных малых параметров имеется возможность оборвать цепочку и свести задачу к решению замкнутой системы уравнений для нескольких первых функций распределения. В основу обрыва цепочки ББГКИ можно положить принцип ослабления корреляции Боголюбова, отражающий то обстоятельство, что корреляции различных групп частиц убывают с увеличением расстояния между этими группами:

$$f_l(x_1,\cdots,x_l,t) \underset{R\to\infty}{\longrightarrow} f_k(x_1,\cdots,x_k,t)f_s(x_{k+1},\cdots,x_l,t), \quad k+s=l.$$

В частности, условие для двухчастичной функции распределения

$$f_2(\vec{r}_1,\vec{p}_1,\vec{r}_2,\vec{p}_2,t) \underset{|\vec{r}_2-\vec{r}_1|\to\infty}{\longrightarrow} f_1(\vec{r}_1,\vec{p}_1,,t)f_1(\vec{r}_2,\vec{p}_2,t)$$

позволяет получить замкнутое уравнение (но уже нелинейное !) для f_1 с интегралом столкновения в правой части – кинетическое уравнение Больцмана.

Упрощение описания связано с различным характером зависимости от времени многочастичных и одночастичной функций распределения. Именно на начальном этапе эволюции системы, когда t мало по сравнению с некоторым характерным временем хаотизации τ_0, f_l претерпевает очень быстрые изменения, тогда как одночастичная функция при этом практически не изменяется: f_1 существенно изменяется только за время, сравнимое со средним временем между столкновениями частиц τ_c ($\tau_0 \ll \tau_c$). На этой стадии, которую называют кинетической ($\tau_0 \ll t \ll \tau_c$), быстро изменяющаяся функция f_l успевает "подстроиться" к каждому мгновенному значению f_1, т. е. f_l становится функционалом одночастичной функции:

$$f_l(x_1, \cdots, x_l, t) \underset{\tau_0 \ll t \ll \tau_c}{\longrightarrow} f_l(x_1, \cdots, x_l \,|f_1(x_1, t)) \equiv \Phi,$$

и зависимость f_l от времени определяется только зависимостью f_1 от t. Функционал Φ является универсальным и не зависит от начальных условий для f_l.

При нормальных условиях для систем с малой плотностью время столкновения $\tau_0 \simeq 10^{-12}$ с, между столкновениями – $\tau_c \simeq 10^{-9} \div 10^{-10}$ с, и на кинетической стадии мы имеем два малых параметра: $\tau_0/\Delta t \ll 1$ и $\Delta t/\tau_c \ll 1$. Соответствующие τ_0 и τ_c пространственные масштабы есть радиус корреляции r_0 и длина свободного пробега ℓ_c, и при $r_0 \ll \Delta r \ll \ell_c$ имеем еще два малых параметра: $r_0/\Delta r \ll 1$ и $\Delta r/\ell_c \ll 1$. Пара малых параметров $\tau_0/\Delta t$, $r_0/\Delta r$ допускает возможность сглаживания быстрых и мелкомасштабных движений на интервалах Δt и Δr. Таким образом, на кинетической стадии мы имеем дело не с "точной" f_1, а с "огрубленной" (сглаженной) одночастичной функцией распределения.

Для разреженного газа выберем в качестве независимых параметров r_0 и $\bar{r} \sim n^{-1/3}$ – среднее расстояние между частицами. Условие $r_0 \ll \bar{r}$ дает безразмерный малый параметр $\xi = nr_0^3 \ll 1$. Например, воздух при нормальных условиях является разреженным газом: $\xi \sim 10^{-4}$.

Если выполняется еще одно условие: $\ell_c \ll L$ (L – размер системы)

и $\tau_c \ll t_L$ (t_L – время прохождения частицей всего сосуда), то возможно дальнейшее упрощение описания благодаря наличию еще одного малого параметра $\alpha = \ell_c/L \ll 1$ – газодинамического или параметра Кнудсена. Такую стадию эволюции системы называют гидродинамической (газодинамической): для описания состояния системы не нужна даже сама одночастичная функция, а достаточно знать локальные плотность числа частиц $n(\vec{r},t)$, скорость газа $v(\vec{r},t)$ и температуру $\theta(\vec{r},t)$.

Итак, мы подошли к задачам неравновесной статистической физики или кинетической теории. К ним относят

- нахождение уравнений, определяющих изменение частичных функций распределения в пространстве и во времени;
- установление связей между функциями распределения и макроскопическими величинами (потоками);
- описание процессов переноса в макроскопических системах;
- получение равновесных решений.