

MIT Açık Ders Malzemeleri

<http://ocw.mit.edu>

8.333 İstatistiksel Mekanik I: Parçacıkların İstatistiksel Mekaniği
2007 Güz

Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için

<http://ocw.mit.edu/terms> ve <http://tuba.acikders.org.tr>

sitesini ziyaret ediniz.

III.C Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon Hiyerarşisi

Faz uzayı yoğunluğunun bütünü, denge özelliklerinin tanımlanması için gerekenden çok daha fazla bilgi içerir. Örneğin, bir gazın basıncını hesaplamak için tek parçacık dağılımının bilinmesi yeterlidir. Tek parçacık yoğunluğu, N tane parçacıktan *herhangi* birinin, q konumunda, p momentumuyla, t anında bulunma olasılığıdır, ve tüm yoğunluk ρ 'dan şu şekilde hesaplanır:

$$f_1(\vec{p}, \vec{q}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta^3(\vec{p} - \vec{p}_i) \delta^3(\vec{q} - \vec{q}_i) \right\rangle \quad (III.16)$$

$$= N \int \prod_{i=2}^N d^3\vec{p}_i d^3\vec{q}_i \rho(\vec{p}_1 = \vec{p}, \vec{q}_1 = \vec{q}, \vec{p}_2, \vec{q}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{q}_N, t).$$

Yukarıdaki ikinci eşitliği elde ederken, delta fonksiyonlarının ilk çiftini kullanarak integrali aldık ve sonra yoğunluğun parçacık indislerinin yer değiştirmesine göre simetrik olduğunu varsaydık. Benzer şekilde, iki parçacık yoğunluğu şöyle hesaplanabilir:

$$f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2, t) = N(N-1) \int \prod_{i=3}^N dV_i \rho(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{q}_N, t), \quad (III.17)$$

burada, $dV_i = d^3\vec{p}_i d^3\vec{q}_i$ i inci parçacığının faz uzayı hacmine katkısıdır. Genel olarak, s parçacık yoğunluğu şöyle tanımlanır,

$$f_s(\vec{p}_1, \dots, \vec{q}_s, t) = \frac{N!}{(N-s)!} \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = \frac{N!}{(N-s)!} \rho_s(\vec{p}_1, \dots, \vec{q}_s, t), \quad (III.18)$$

burada ρ_s s tane parçacığın koordinatları için bir standart *koşulsuz* OYFdir ve $\rho_N \equiv \rho$.

ρ_s tüm değişkenleri üzerinden integrali alındığında bire normalleştirilmişken, s parçacık yoğunluğu $N!/(N-s)!$ değerine normalleştirilir. Bu iki niceliği birbirinin yerine kullanacağız.

Az-parçacık yoğunluklarının evrimi, Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood, ve Yvon'a atfen BBGKY denklem hiyerarşisiyle yönetilir. Kinetik teoride en basit, kayda değer Hamiltonyen şudur,

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{q}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{(i,j)=1}^N \mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j). \quad (III.19)$$

Bu Hamiltonyen zayıfça etkileşen gazı yeterince iyi tanımlar. m kütleli parçacıkların klasik kinetik enerjisinin yanısıra, bir *dış potansiyel* U ve parçacıklar arasında *iki-cisim etkileşmesi* \mathcal{V} 'yi içerir. Esas itibarıyla, üç ve daha yüksek cisim etkileşmeleri de

gerçekçi bir tanımlama için dahil edilmelidir, ancak bu terimler seyreltik gaz (ideale yakın) limitinde çok önemli değildir.

f_s 'in zamana göre değişimini hesaplamak için Hamiltonyeni şöyle bölümlenmek uygundur:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{N-s} + \mathcal{H}', \quad (\text{III.20})$$

burada, \mathcal{H}_s ve \mathcal{H}_{N-s} sadece o gruptaki parçacıklar arasındaki etkileşmeleri içerir,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_s &= \sum_{n=1}^s \left[\frac{\vec{p}_n^2}{2m} + U(\vec{q}_n) \right] + \frac{1}{2} \sum_{(n,m)=1}^s \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_m), \\ \mathcal{H}_{N-s} &= \sum_{i=s+1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{q}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{(i,j)=s+1}^N \mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j), \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

gruplar arasındaki etkileşmeler ise son terimde toplanmıştır,

$$\mathcal{H}' = \sum_{n=1}^s \sum_{i=s+1}^N \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_i). \quad (\text{III.22})$$

Denklem (III.18)'den f_s 'in (veya ρ_s 'in) zamana göre değişimi şöyle yazılır,

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \{ \rho, \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{N-s} + \mathcal{H}' \}, \quad (\text{III.23})$$

burada, ρ 'nun değişimi için denklem (III.9) kullanılmıştır. Şimdi sırada, denklem (III.23)'teki üç Poisson parantezinin hesaplanması var. İlk s koordinat için integral alınmadığından, Poisson parantezleri için integral ve türevlerin sırası değiştirilebilir:

$$\int \prod_{i=s+1}^N dV_i \{ \rho, \mathcal{H}_s \} = \left\{ \left(\int \prod_{i=s+1}^N dV_i \rho \right), \mathcal{H}_s \right\} = \{ \rho_s, \mathcal{H}_s \}. \quad (\text{III.24})$$

Poisson parantezlerini açıkça yazarsak, denklem (III.23)'ün ikinci terimi alır,

$$- \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \{ \rho, \mathcal{H}_{N-s} \} = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \sum_{j=1}^N \left[\frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_j} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}_{N-s}}{\partial \vec{q}_j} - \frac{\partial \rho}{\partial \vec{q}_j} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}_{N-s}}{\partial \vec{p}_j} \right]$$

(denklem (III.21)'i kullanarak)

$$= \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \sum_{j=s+1}^N \left[\frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_j} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial \vec{q}_j} + \frac{1}{2} \sum_{k=s+1}^N \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_j - \vec{q}_k)}{\partial \vec{q}_j} \right) - \frac{\partial \rho}{\partial \vec{q}_j} \cdot \frac{\vec{p}_j}{m} \right] = 0. \quad (\text{III.25})$$

Son eşitlik kısmi integraller alındıktan sonra elde edilir: $\partial \rho / \partial \vec{p}_j$ 'yi çarpan terimin \vec{p}_j bağımlılığı, \vec{p}_j / m 'nin ise \vec{q}_j bağımlılığı yoktur. Denklem (III.23)'teki \mathcal{H}' ile Poisson parantezini içeren son terim ise şöyle yazılabilir,

$$\int \prod_{i=s+1}^N dV_i \sum_{j=1}^N \left[\frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_j} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial \vec{q}_j} - \frac{\partial \rho}{\partial \vec{q}_j} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial \vec{p}_j} \right]$$

$$= \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \left[\sum_{n=1}^s \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_n} \cdot \sum_{j=s+1}^N \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_j)}{\partial \vec{q}_n} + \sum_{j=s+1}^N \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_j} \cdot \sum_{n=1}^s \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_j - \vec{q}_n)}{\partial \vec{q}_j} \right],$$

burada tüm parçacıklar üzerinden toplam belirtilen iki gruba bölünmüştür. (Dikkat edilirse, denklem (III.22)'de "nün momentum bağımlılığı yoktur.) Kısmi integral alındığında yukarıdaki ifadede ikinci terimin sıfır olduğu görülür. Birinci terim, simetri dolayısıyla eşit olan $(N - s)$ ifade içerir ve şöyle sadeleşir:

$$(N - s) \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \sum_{n=1}^s \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_{s+1})}{\partial \vec{q}_n} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_n} \quad (III.26)$$

$$= (N - s) \sum_{n=1}^s \int dV_{s+1} \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_{s+1})}{\partial \vec{q}_n} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_n} \left[\int \prod_{i=s+2}^N dV_i \rho \right].$$

Yukarıda köşeli parantez içindeki ifadenin ρ_{s+1} olduğu görülebilir. Sonuç olarak, denklem (III.24), (III.25), ve (III.26) toplandığında

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} - \{\mathcal{H}_s, \rho_s\} = (N - s) \sum_{n=1}^s \int dV_{s+1} \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_{s+1})}{\partial \vec{q}_n} \cdot \frac{\partial \rho_{s+1}}{\partial \vec{p}_n}, \quad (III.27)$$

veya f_s yoğunlukları cinsinden şu elde edilir:

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} - \{\mathcal{H}_s, f_s\} = \sum_{n=1}^s \int dV_{s+1} \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_{s+1})}{\partial \vec{q}_n} \cdot \frac{\partial f_{s+1}}{\partial \vec{p}_n}. \quad (III.28)$$

Diğer parçacıklarla etkileşme olmadığında, s -parçacıklı bir grubun yoğunluğu ρ_s , sıkıştırılmaz bir akışkanın yoğunluğu gibi evrilir (Liouville teoremi gereğince), ve denklem (III.27)'nin sol tarafındaki *akan terimlerle* tanımlanır. Ancak, geri kalan $N - s$ parçacıkla etkileşmeler yüzünden, sağ taraftaki *çarpışma terimleriyle* akış değişikliğe uğrar. Çarpışma integrali, s -parçacıklı gruptan herhangi birinin, diğer $N - s$ parçacıktan herhangi biriyle potansiyel çarpışmasına karşılık gelen terimlerin toplamıdır. Bu grubun üyelerinden biriyle çarpışan diğer parçacığı bulma olasılığını tanımlarken, sonuç, ρ_{s+1} ile tanımlanan, $s+1$ parçacığın birleşik OYF'sine bağlı olmalıdır. Bu, $\partial \rho_1 / \partial t$ 'nin ρ_2 'ye, $\partial \rho_2 / \partial t$ 'nin ρ_3 'e, v.b., bağlı olduğu denklemler hiyerarşisiyle sonuçlanır, ki bu da en az tüm faz uzayı yoğunluğu için yazılan baştaki denklem kadar karmaşıktır. Daha ileri gidebilmek için, bu hiyerarşiyi sonlandırarak, fiziksel dayanağı olan bir yaklaşıklığa ihtiyaç vardır.

III.D Boltzmann Denklemi

Denklem (III.28)'de görülen farklı terimlerin görece önemini kestirmek için, hiyerarşideki ilk iki denklemi inceleyelim,

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial U}{\partial \vec{q}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} \right] f_1 = \int dV_2 \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \vec{p}_1}, \quad (\text{III.29})$$

ve

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial U}{\partial \vec{q}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial U}{\partial \vec{q}_2} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \frac{\vec{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} - \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) \right] f_2 = \int dV_3 \left[\frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_3)}{\partial \vec{q}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_2 - \vec{q}_3)}{\partial \vec{q}_2} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right] f_3. \quad (\text{III.30})$$

Denklem (III.30)'da, terimlerden iki tanesinin, $\partial \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)/\partial \vec{q}_1 = -\partial \mathcal{V}(\vec{q}_2 - \vec{q}_1)/\partial \vec{q}_2$ kullanılarak birleştirildiğine dikkat ediniz, bu özellik $\mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2) = \mathcal{V}(\vec{q}_2 - \vec{q}_1)$ biçimindeki *simetrik* potansiyeller için geçerlidir.

• *Zaman ölçekleri*: Yukarıdaki denklemlerde köşeli parantezler içindeki tüm terimler bir bölü zaman boyutunda olup, tipik hız ve uzunluk ölçeklerini kullanarak boyutsal analizle görece büyüklüklerini kestireceğiz. Oda sıcaklığında, bir gaz parçacığının tipik hızı $v \approx 10^2 \text{ms}^{-1}$ 'dir. Dış potansiyel U veya atomlar arası potansiyel \mathcal{V} terimler için uygun uzunluk ölçeği, potansiyelin değişimlerinin menziline çıkarılabilir.

(a) Terimlerden

$$\frac{1}{\tau_U} \sim \frac{\partial U}{\partial \vec{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}},$$

ile orantılı olanlar, dış potansiyel $U(\vec{q})$ 'nun makroskopik L mesafeleri boyunca olabilen uzamsal değişimlerini içerir. Buna ait τ_U zamanını bir *dışsal* zaman ölçeği olarak adlandıracağız, çünkü sistem büyüklüğü artırılarak bu ölçek istenildiği kadar uzun yapılabilir. Tipik bir $L \approx 10^{-3} \text{m}$ değeri için, $\tau_U \approx L/v \approx 10^{-5} \text{s}$ bulunur.

(b) Atomlar arası potansiyel \mathcal{V} 'yi içeren terimlerden, çalışılan gaz için *içsel* olan, iki zaman ölçeği daha çıkarabiliriz. Özellikle, *çarpışma süresi*,

$$\frac{1}{\tau_c} \sim \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \vec{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}},$$

iki parçacığın, etkileşmelerinin etkin menzili d içinde buldukları tipik zamandır. *Kısa menzilli* etkileşmeler (kuvvet ile azalan kuyruklarına rağmen, van der Waals ve Lenard–Jones dahil) için, $d \approx 10^{-10} \text{m}$ tipik atomsal büyüklük mertebesinde

olup, $\tau_c \approx 10^{-12}$ s verir. Bu genellikle problemdeki en kısa zaman ölçeğidir. Bir plazmadaki Coulomb gazındaki gibi uzun menzilli etkileşmeler için analiz bir miktar daha karmaşıktır. Problemlerde tartışıldığı üzere, bir nötr plazma için, Debye perdeleme uzunluğu λ yukarıdaki denklemde d 'nin yerini alır.

(c) Denklem (III.28)'in sağ tarafında çarpışma terimleri de bulunur, bunlar f_{s+1} 'e bağımlıdır ve bir ters zaman ölçeğine yol açar:

$$\frac{1}{\tau_x} \sim \int dV \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \bar{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \bar{p}} \frac{f_{s+1}}{f_s} \sim \int dV \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \bar{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \bar{p}} N \frac{\rho_{s+1}}{\rho_s}.$$

İntegraller, sadece parçacıklar arası potansiyelin hacmi d^3 içinde sıfırdan farklıdır. f_{s+1}/f_s terimi, birim hacimde bir başka parçacık bulma olasılığıyla ilintilidir, ve kabaca parçacık yoğunluğuna eşittir: $n = N/V \approx 10^{26} m^{-3}$. Böylece, *ortalama serbest zamanı*

$$\tau_x \approx \frac{\tau_c}{nd^3} \approx \frac{1}{nvd^2}, \quad (III.31)$$

elde ederiz. Bu, bir parçacığın çarpışmalar arasında harcadığı zamanın tipik süresidir. Kısa menzilli etkileşmeler için, $\tau_x \approx 10^{-8}$ s, τ_c 'den çok daha uzundur ve denklem (III.28)'in sağ tarafındaki çarpışma terimleri $nd^3 \approx (10^{26} m^{-3})(10^{-10} m)^3 \approx 10^{-4}$ çarpanı kadar daha küçüktür.

Boltzmann denklemi, seyreltik rejimde, kısa menzilli etkileşmeler için, $\tau_c/\tau_x \approx nd^3 \ll 1$ koşulundan yararlanarak elde edilir. (Tersine, $nd^3 \gg 1$ koşulunu sağlayan uzun menzilli etkileşmeler için Vlasov denklemi, problemlerde tartışıldığı üzere, sol taraftaki çarpışma terimleri ihmal edilerek elde edilir.) Yukarıdaki tartışmadan görüldüğü gibi denklem (III.29) hiyerarşinin geri kalanından farklıdır: Sol tarafında çarpışma terimleri olmayan tek denklemdir. Diğer tüm denklemlerde, sağ taraf nd^3 çarpanı kadar daha küçüktür, denklem (III.29)'da ise gerçekten de sol tarafı domine edebilir. Dolayısıyla, olanaklı bir yaklaşıklık yöntemi olarak, denklem (III.30)'un sağ tarafı sıfıra eşitlenerek, denklemler ilk ikisinden sonra kesilebilir.

f_2 için yazılan eşitliğin sağ tarafını sıfıra eşitlemek, iki cisim yoğunluğunun izole iki parçacık sistemiymiş gibi evrilmesini sağlar. Bu evrimi yöneten görece basit mekanik süreçler, f_2 için, hem τ_U^{-1} hem τ_c^{-1} ile orantılı akan terimler getirir. Bu iki terim kümesi aşağı yukarı bağımsız olarak ele alınabilir: ilki iki parçacığın kütle merkezinin

evrimini, sonraki ise bağıl koordinatlara olan bağımlılığı tanımlar.

f_2 yoğunluğu, aynı t zamanında bir parçacığı (\vec{p}_1, \vec{q}_1) 'de ve bir diğeri (\vec{p}_2, \vec{q}_2) 'de bulmak için tanımlı ρ_2 birleşik OYF ile orantılıdır. \mathcal{V} potansiyelinin menziline çok daha büyük mesafelerde, parçacıkları bağımsız kabul etmek makul bir yaklaşımdır, yani,

$$\begin{cases} \rho_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2, t) \longrightarrow \rho_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1, t)\rho_1(\vec{p}_2, \vec{q}_2, t), & \text{veya} \\ f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2, t) \longrightarrow f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1, t)f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_2, t), & \text{eğer } |\vec{q}_2 - \vec{q}_1| \gg d. \end{cases} \quad (\text{III.32})$$

Yukarıdaki ifade denge dışı durumlar için bile doğru olmalıdır. Örneğin, bir bölmedeki gaz parçacıklarının, bir bariyerin kaldırılmasıyla aniden boş bir hacmi doldurmalarına izin verildiğini düşünün. f_1 yoğunluğu karmaşık bir evrime maruz kalacak, ve gevşeme zamanı ile en azından τ_U ile kıyaslanabilir olacaktır. İki parçacık yoğunluğu f_2 de son değerine benzer bir zaman aralığında ulaşacaktır. Ancak, τ_c mertebesinde çok daha kısa zaman aralığında, denklem (III.32)'dekine benzer bir biçime doğru gevşeyecektir.

Denklem (III.29)'un sağ tarafındaki çarpışma terimi için, f_2 'nin, d ile karşılaştırılabilir mesafelerde, bağıl koordinatlara ve momentumlara olan hassas bağımlılığına ihtiyacımız vardır. τ_c 'den daha uzun (ama muhtemelen τ_U 'dan kısa) zaman aralıklarında, küçük bağıl mesafelerde f_2 'nin 'kararlı durum' davranışı, denklem (III.30)'daki en büyük akan terimleri eşitleyerek bulunur, yani,

$$\left[\frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \frac{\vec{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} - \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) \right] f_2 = 0. \quad (\text{III.33})$$

$f_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$ 'nin, kütle merkezi koordinatı $\vec{Q} = (\vec{q}_1 + \vec{q}_2)/2$ 'ya göre yavaş, bağıl koordinat $\vec{q} = \vec{q}_2 - \vec{q}_1$ 'ya göre büyük değişimler göstermesini bekleriz. Dolayısıyla, $\partial f_2 / \partial \vec{q} \gg \partial f_2 / \partial \vec{Q}$ ve $\partial f_2 / \partial \vec{q}_2 \approx -\partial f_2 / \partial \vec{q}_1 \approx \partial f_2 / \partial \vec{q}$ alırsak,

$$\frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) f_2 = - \left(\frac{\vec{p}_1 - \vec{p}_2}{m} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}} f_2. \quad (\text{III.34})$$

Yukarıdaki denklem, iki parçacığın çarpışmasını tanımlayan hatlar boyunca, f_2 'nin nasıl kısıtlandığını veren kesin bir matematiksel ifade sağlar.

Denklem (III.29)'un sağ tarafındaki çarpışma terimi şimdi şöyle yazılabilir:

$$\begin{aligned} \left. \frac{df_1}{dt} \right|_{\text{coll.}} &= \int d^3 \vec{p}_2 d^3 \vec{q}_2 \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) f_2 \\ &\approx \int d^3 \vec{p}_2 d^3 \vec{q} \left(\frac{\vec{p}_2 - \vec{p}_1}{m} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}} f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}; t) \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

Birinci eşitlik, denklem (III.29)'dan, $\partial f_2 / \partial \vec{p}_2$ 'yle orantılı eklenen terimin tam türev olduğundan integralinin sıfır vereceği dikkate alınarak, ikinci eşitlik ise denklem (III.34)'ten $\vec{q} = \vec{q}_2 - \vec{q}_1$ değişken dönüşümünü yaparak elde edilir. (Bağıl koordinatlarda kararlı durumun oluşumuna bağlı olduğundan, bu yaklaşım, olayları τ_c 'den daha uzun çözünürlükte incelediğimiz sürece geçerlidir.)

• *Çarpışmanın kinematiği ve saçılma:* Denklem (III.35)'teki integrand, f_2 'nin, çarpışan parçacıkların bağıl hareketinin yönü $\vec{p} = \vec{p}_2 - \vec{p}_1$ boyunca \vec{q} 'ya göre türevidir. Bu integrali alırken, parçacıkların saçılımını tanımlamak için kullanılan formalizmden esinlenerek, \vec{q} için kullanışlı bir koordinat sistemi seçeceğiz. Doğal olarak, bir eksen $\vec{p}_2 - \vec{p}_1$ 'e paralel olacak şekilde, çarpışmadan önce negatif, sonra pozitif olan a koordinatıyla seçeriz. \vec{q} 'nun diğer iki koordinatı, kafa kafaya çarpışmada ($[\vec{p}_1 - \vec{p}_2] \parallel [\vec{q}_1 - \vec{q}_2]$) 0 olan bir *çarpışma vektörü* \vec{b} ile temsil edilir. Şimdi a üzerinden integrali aldığımızda,

$$\left. \frac{df_1}{dt} \right|_{\text{coll.}} = \int d^3 \vec{p}_2 d^2 \vec{b} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \left[f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, +; t) - f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, -; t) \right], \quad (\text{III.36})$$

burada, $|\vec{v}_1 - \vec{v}_2| = |\vec{p}_1 - \vec{p}_2|/m$ parçacıkların bağıl hızı, $(\vec{b}, -)$ ve $(\vec{b}, +)$ çarpışmadan önce ve sonraki bağıl koordinatlardır. Dikkat edilirse, $d^2 \vec{b} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$ ifadesi, $d^2 \vec{b}$ alan elemanına çarpan parçacıkların akısıdır.

İlke olarak, a üzerinden integral $-\infty$ 'dan $+\infty$ 'a olduğu halde, f_2 'nin değişimleri sadece etkileşme menzili d boyunca kayda değer olduğundan, yukarıdaki nicelikleri çarpışma noktasından bir kaç d mesafede hesaplayabiliriz. Bu dengeli bir uzlaşmadır: bize f_2 'yi çarpışmalardan uzakta hesaplama fırsatı verir, ama ayrılma mesafeleri yine de, \vec{q}_1 ve \vec{q}_2 arasındaki farkı ihmal edebileceğimiz kadar küçüktür. Bu durum, d 'den daha küçük ölçeklerdeki değişimleri gideren, uzayda bir kabalaştırma anlamına gelir. Bu koşullarla, denklem (III.32)'deki bağlantısız parçacıklar varsayımını kullanarak f_1 için denklemini kapatmak akla yakın gelebilir. Açıkçası, biraz daha özen gereklidir, çünkü bir tecrübesizce yerine koyma sıfır verir! Anahtar

gözlem, çarpışma öncesi ve sonrasına karşılık gelen durumlar için f_2 yoğunluklarının farklı ele alınması gerektiğidir. Örneğin, boş ve dolu gaz tanklarını ayıran deliğin açılmasından az sonra, gaz parçacıklarının momentumlarının delikten uzağa doğru yönelmiş olmaları daha olasıdır. Çarpışmalar, momentumları rastgele hale getirme eğilimiyle daha eşyönlü bir dağılım verecektir. Yine de, çarpışmadan önce ve sonraki f_2 yoğunlukları akım yoluyla birbiriyle ilişkilidir ve $f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, +; t) = f_2(\vec{p}_1', \vec{q}_1, \vec{p}_2', \vec{b}, -; t)$ olmasını gerektirir. Burada, \vec{p}_1' ve \vec{p}_2' , \vec{b} çarpma vektörüyle çarpışma sonrası, \vec{p}_1 ve \vec{p}_2 momentumlarıyla uzaklaşan parçacıkların üretilmesiyle sonuçlanan, momentumlardır. Bunlar, zamanda tersinme simetrisi kullanılarak, $-\vec{p}_1$ ve $-\vec{p}_2$ momentumlu, yaklaşıp çarpışan parçacıkların hareket denklemlerinin integrali alınarak elde edilebilirler. Bu momentumlar cinsinden şöyle yazabiliriz:

$$\left. \frac{df_1}{dt} \right|_{\text{coll.}} = \int d^3\vec{p}_2 d^2\vec{b} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \left[f_2(\vec{p}_1', \vec{q}_1, \vec{p}_2', \vec{b}, -; t) - f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, -; t) \right]. \quad (\text{III.37})$$

İki parçacığın saçılımını, bazen, çarpışmadan önceki ve sonraki bağlı momentumları $\vec{p} = \vec{p}_1 - \vec{p}_2$ ve $\vec{p}' = \vec{p}_1' - \vec{p}_2'$ cinsinden tanımlamak daha elverişlidir. Bilinen bir \vec{b} için, başlangıç momentumu \vec{p} , deterministik olarak son momentum \vec{p}' 'ye dönüştürülür. $\vec{p}'(|\vec{p}|, \vec{b})$ fonksiyonel biçimini bulmak için, hareket denklemlerinin integrali alınmalıdır. Ancak, korunum yasalarına dayanarak, bazı genel ifadelerde bulunmak mümkündür: Esnek çarpışmalarda \vec{p} 'nin büyüklüğü korunur ve sadece, küresel koordinatlarda (bir birim vektörü tanımlayan) $(\theta, \phi) = \hat{\Omega}(\vec{b})$ açılarıyla belirtilen son yöne döner. Çarpma vektörü \vec{b} ile *katı açı* Ω arasında bire bir eşleme olduğundan, bu ikisi arasında bir değişken dönüşümü yaptığımızda sonuç:

$$\left. \frac{df_1}{dt} \right|_{\text{coll.}} = \int d^3\vec{p}_2 d^2\Omega \left| \frac{d\sigma}{d\Omega} \right| |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \left[f_2(\vec{p}_1', \vec{q}_1, \vec{p}_2', \vec{b}, -; t) - f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, -; t) \right]. \quad (\text{III.38})$$

Bu dönüşümün Jacobiyesi $|d\sigma/d\Omega|$, alan boyutundadır ve *diferansiyel kesit* olarak bilinir. Katı açı Ω 'ya doğru saçılan bir demetin gördüğü alana eşittir. Denklem (III.38)'deki, uzaklaşan momentumlar \vec{p}_1' ve \vec{p}_2' iki koşuldan elde edilir: $\vec{p}_1' + \vec{p}_2' = \vec{p}_1 - \vec{p}_2$ (momentumun korunumu) ve $\vec{p}_1' - \vec{p}_2' = |\vec{p}_1 - \vec{p}_2| \hat{\Omega}(\vec{b})$ (enerjinin korunumu). Böylece,

$$\begin{cases} \vec{p}_1' = (\vec{p}_1 + \vec{p}_2 + |\vec{p}_1 - \vec{p}_2| \hat{\Omega}(\vec{b})) / 2, \\ \vec{p}_2' = (\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - |\vec{p}_1 - \vec{p}_2| \hat{\Omega}(\vec{b})) / 2. \end{cases} \quad (\text{III.39})$$

Çapı D olan iki sert kürenin saçılmasında, saçılma açısı, çarpma parametresi b 'nin, tüm ϕ 'ler için $\cos(\theta/2) = b/D$ ile bağımlı olduğunu göstermek kolaydır. Böylece diferansiyel kesit bulunur:

$$d^2\sigma = b db d\phi = D \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) D \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \frac{d\theta}{2} d\phi = \frac{D^2}{4} \sin\theta d\theta d\phi = \frac{D^2}{4} d^2\Omega.$$

(Üç boyutta katı açının $d^2\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ ile verildiğini hatırlayınız.) Tüm açılar üzerinden integral almak, doğru $\sigma = \pi D^2$ toplam kesitine götürür. Katı küreler için diferansiyel kesit θ ve $|\vec{P}|$ 'nin her ikisinden de *bağımsızdır*. Yumuşak potansiyeller için durum böyle değildir. Örneğin, Coulomb potansiyeli $\mathcal{V} = e^2/|\vec{Q}|$ için

$$\left| \frac{d\sigma}{d\Omega} \right| = \left(\frac{me^2}{2|\vec{P}|^2 \sin^2(\theta/2)} \right)^2.$$

($|\vec{P}|$ bağımlılığı, en yakın yaklaşma mesafesi $|\vec{P}|^2/m + e^2/b \approx 0$ ifadesinden hesaplanarak doğrulanabilir.)

• Boltzmann denklemi (III.38)'den şu yerine koymayla elde edilir:

$$f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, -; t) = f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1, t) \cdot f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1, t), \quad (\text{III.40})$$

bu, *moleküler kaos varsayımı* olarak bilinir. Dikkat etmek gerekir ki, parçacıklar için bir bağlantısız ilk yoğunluk dağılımı ile başlansa bile, çarpışmalar sonucu bağılıkların oluşmayacağını garantisi yoktur. Son sonuç, f_1 için şu kapalı biçimdeki denklemdir:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial U}{\partial \vec{q}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} \right] f_1 = \\ - \int d^3\vec{p}_2 d^2\Omega \left| \frac{d\sigma}{d\Omega} \right| |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| [f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1, t) f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1, t) - f_1(\vec{p}_1', \vec{q}_1, t) f_1(\vec{p}_2', \vec{q}_1, t)]. \end{aligned} \quad (\text{III.41})$$

Boltzmann denkleminin yukarıda verilen 'türetiminin' karmaşıklığı dolayısıyla, sezgisel bir açıklama yapmak yerinde olur. Denklem sol tarafındaki akan terimler, bir tek parçacığın hareketini dış potansiyel U içinde tanımlar. Sağ taraftaki çarpışma terimlerinin basit bir yorumu vardır: Momentumu \vec{p}_1 olan bir parçacığı \vec{q}_1 noktasında bulma olasılığı, momentumu \vec{p}_2 olan bir başka parçacıkla çarpışması halinde, aniden değişir. Böyle bir çarpışmanın olasılığı, diferensiyel kesit $|d\sigma/d\Omega|$ ile tanımlanan kinetik çarpışmaların çarpımıdır; $|\vec{v}_2 - \vec{v}_1|$ ile orantılı olan gelen parçacıkların 'akı'sı, ve

iki parçacığı bulmanın birleşik olasılığının yaklaşık ifadesi $f_1(\vec{p}_1)f_1(\vec{p}_2)$. Denklem (III.41)'in sağ tarafındaki ilk terim bu olasılığı çıkartır, ve çarpışmayı tanımlayan tüm olanaklı momentum ve katı açılar üzerinden integralini alır. İkinci terim, olasılığa, tersine işleyişten gelen bir *artışı* temsil eder: İlk momentumları \vec{p}'_1 ve \vec{p}'_2 olan iki parçacık arasındaki çarpışmanın bir sonucu olarak, aniden (\vec{p}_1, \vec{q}_1) koordinatlarıyla bir parçacık ortaya çıkabilir. Kesit ve (\vec{p}'_1, \vec{p}'_2) momentumlarının (\vec{p}_1, \vec{p}_2) ve Ω 'ya, \mathcal{V} potansiyelinin özgül biçimiyle belirlenen karmaşık bir bağımlılığı olabilir. Şaşırtıcı biçimde, gazın çeşitli denge özellikleri bu potansiyelden bir hayli bağımsızdır.