

Ryszard Wojnar

LINIOWA MECHANIKA STATYSTYCZNA UOGÓLNIONEJ DYFUZJI

A-21-7
H-53

Praca doktorska wykonana
w Instytucie Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

Promotor:

Prof. Dr hab. Jan Stecki

J. S. 120

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.109/74



70000000014693

Warszawa 1973



B 109/74

**Panu Profesorowi Janowi Steckiemu
chciałbym serdecznie podziękować za wskazanie mi
tematu pracy doktorskiej oraz za opiekę i wydatną
pomoc w czasie jej wykonywania.**

Spis treści

	str.
1. Wstęp	1
1.1. Cel pracy	1
1.2. Dyfuzja	2
1.3. Niektóre pojęcia służące do opisu dyfuzji	2
1.3.1. Funkcje Van Hovego	5
1.4. Teoretyczne badania dyfuzji	11
1.4.1. Prawa Ficka	11
1.4.2. Równanie Boltzsmanna	13
1.4.3. Równanie Liouville'a	14
1.5. Przegląd literatury	16
1.5.1. Próby znalezienia $I_g(k, t)$ w całym przedziale czasów	16
1.5.1.1. Kształt gaussowski	16
1.5.1.2. Doświadczenie numeryczne Rahmana	17
1.5.1.3. Równanie konwolucyjne na $I_g(k, t)$	21
1.5.2. Poszukiwanie funkcji autokorelacyjnej $f(r, v, t)$	22
1.5.3. Gaz Lorentza	25
1.5.4. Uogólnienie równania Boltzsmanna	26
2. Ogólne równanie kinetyczne	32
2.1. Wyprowadzenie ogólnego równania kinetycznego	32
2.2. Wyznaczenie operatora zderzeń	37
2.3. Niektóre własności ogólnego równania kinetycznego	42
2.4. Wyprowadzenie operatora zderzeń dla niskich gęstości	45
2.4.1. Pierwszy sposób uzyskania R.K. dla niskich gęstości	45
2.4.2. Drugi sposób uzyskania R.K. dla niskich gęstości	48
2.5. Uproszczenie operatora G_{12}	58
2.6. Niektóre własności R.K. dla gasu zderzeń binarnych	60

2.6.1.	Postać operatora sderzeń dla krótkich czasów	60
2.6.2.	Inne postaci asymptotyczne R.K. dla gazów rozrzedzonych	63
2.6.2.1.	Równanie typu Fokkera-Plancka	63
2.6.2.2.	Równanie Boltzmana dla $k \rightarrow 0$ i $z \rightarrow 0$	63
2.6.2.3.	Równanie typu Boltzmana dla dowolnych k, z	65
3.	Równania kinetyczne i ich rozwiązania dla gazu Lorentza	71
3.1.	Gas kul o niezerowym czasie zderzania się	71
3.2.	Potencjał skokowy	75
3.2.1.	Rdzeń ze stopniem	75
3.2.1.1.	R.K. dla gazu Lorentza przy dużej początkowej prędkości cząstki dyfundującej	85
3.2.2.	Rdzeń z jamą	88
3.2.2.1.	Równanie kinetyczne dla prędkości $ v < \sqrt{2\bar{v}_0}/m$	89
3.2.2.2.	Równanie kinetyczne dla prędkości $ v > \sqrt{2\bar{v}_0}/m$	95
3.2.2.3.	Postać R.K. dla wszystkich prędkości	99
3.2.3.	Zagadnienie jednowymiarowe	103
Dodatki		
I.	Równanie Liouville'a	A1
II.	Momenty prawa rozpraszania	A3
II.1.	Gas doskonały	A4
II.2.	Momenty rzędów parzystych funkcji $S_g(k, \omega)$ dla układu jednakowych cząstek	A6
II.2.1.	W niektóre potrzebne związki	A6
II.2.2.	Pierwsze cztery momenty	A9
II.2.3.	Moment 6-go rzędu	A11
II.2.4.	Moment 8-go rzędu	A13
II.3.	Momenty dla gazu Lorentza	A23
II.4.	Uwagi	A23
II.5.	Momenty w przybliżeniu niskich gęstości	A25
II.5.1.	Moment 4-go rzędu	A25
II.5.2.	Moment 6-go rzędu	A26

	str.
III. Równanie kinetyczne spełniane przez I_g	A27
IV. Własności n-tej potęgi dwumianu operatorowego $\hat{a} + \hat{b}$	A29
V. Jednowymiarowe równanie Boltzmanna dla gazu Lorentza	A31
V.1. Dyskusja rozwiązania	A33
V.2. Prawo rozpraszania	A35
VI. Ruch w polu kulistego potencjału skokowego	A37

1. Wstęp

1.1. Cel pracy

Celem pracy jest zbadanie zjawiska dyfuzji metodami fizyki statystycznej. Konkretnie chodzi nam o otrzymanie równania wyznaczającego przebieg jednocząstkowej specjalnej funkcji rozkładu f w całym przedziale zależności czasowej, a przede wszystkim w zakresie czasów małych, porównywalnych z czasem trwania zderzenia molekuł, wynoszącym około jednej piko-sekundy $/10^{-12}s/$. W związku z tym używamy w temacie pracy określenia "dyfuzja uogólniona" - rozważana w dowolnej chwili czasu. Drugim powodem tej nazwy jest brak ograniczeń na masę cząstki dyfundującej.

Posługujemy się uogólnionym równaniem Boltzmanna, które zostało wyprowadzone w publikacjach [1,2] w oparciu o technikę operatorów projekcji [3,4]. Równanie to, podobnie jak inne równania kinetyczne jest równaniem różniczkowo-całkowym na funkcję f . Jednak w członie zderzeniowym występuje dodatkowo całkowanie względem jeszcze jednej zmiennej - czasu.

Ze względu na strukturę tematyczną można wyróżnić w pracy dwie zasadnicze części. W części pierwszej omawiamy podstawę pojęcia z zakresu teorii dyfuzji, dokonujemy przeglądu literatury dotyczącej zagadnienia wyznaczenia jednocząstkowej funkcji rozkładu i przedstawiamy oryginalne wyniki dotyczące wyprowadzenia i własności równania kinetycznego dla kilku przypadków oraz jego rozwiązywania. W przeprowadzonych dowodach, ze względu na

ich przejrzystość niektóre bardziej szczegółowe obliczenia pomijamy. Część druga /dodatki/ zawiera pominięte obliczenia, ponadto zawiera obliczenia momentów funkcji $S_g(k, \omega)$

1.2. Dyfuzja

Dyfuzją nazywamy zmianę stężenia substancji w czasie na skutek niejednorodności własnego stężenia. To makroskopowe zjawisko odgrywa istotną rolę w szeregu procesów biologicznych, chemicznych i fizycznych [5].

Najłatwiejsza do opisu teoretycznego jest dyfuzja w gazie jednoskładnikowym. Badacze, którzy zajmowali się pierwsi tym zjawiskiem, nazwali je samodyfuzją [6,7], gdyż może być uważane za rozprzestrzenianie się substancji w ośrodku takim samym jak ona. Daje się ono obserwować wtedy, gdy substancja dyfundująca różni się od substancji ośrodka cechą, łatwą do wykrycia, ale nie wpływającą na ruch molekuł. Może to być np. izotop promieniotwórczy, substancja o innym składzie chemicznym, ale tych samych własnościach mechanicznych, atomy z jądrami o wyróżnionym kierunku spinu, /por.[8] gdzie cytowane są też inne prace dotyczące tego zagadnienia/.

W przyjętej obecnie terminologii przez samodyfuzję rozumiemy ruch wyróżnionej /"oznaczonej"/ cząstki układu przy zadanym warunku początkowym [9].

1.3. Niektóre pojęcia służące do opisu dyfuzji.

Rozważamy układ N sferycznie symetrycznych cząstek o znanych masach m_i , $i = 1, \dots, N$, tak zwany płyn prosty [10], który zajmuje objętość V . Będziemy dalej zakładali, że masy

wszystkich cząstek są sobie równe, za wyjątkiem co najwyżej masy cząstki zwanej wyróżnioną, której przypisujemy nr 1. Będziemy zajmowali się dyfuzją cząstki nr 1 wśród pozostałych cząstek płynu. Cząstki oddziałują z potencjałem krótko zasięgowym u będącym funkcją tylko wzajemnych odległości $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_j|$, $j = 1, \dots, i-1, i+1, \dots, N$ / par cząstek $u(r)$. Stan takiego układu określa mechanika klasyczna przez podanie położeń \vec{r}_1 i prędkości \vec{v}_1 każdej cząstki w danej chwili czasu t .

W ujęciu statystycznym badamy prawdopodobieństwo $f_s(x_1, \dots, x_s; t) dx_1 \dots dx_s$, $x_s = \{\vec{r}_s, \vec{v}_s\}$, $s \leq N$, wystąpienia grup s określonych cząstek w określonych elementach przestrzeni fazowej prędkości i położeń, w zadanej chwili czasu t , niezależnie od pozostałych $N-s$ cząstek. Spośród wielkości x_1, t zapisanych w formie argumentów funkcji f_s tylko x_1 pełni rolę zmiennej niezależnej, natomiast t jest parametrem.

Dla jednej cząstki ($s=1$), funkcja $f_1(x_1; t)$ przedstawia gęstość prawdopodobieństwa wystąpienia tej cząstki w danym elemencie (x_1, x_1+dx_1) przestrzeni położeń i prędkości; nosi ona nazwę jednocząsteczkowej funkcji rozkładu.

Można podawać nie tylko statystyczny opis stanu układu w danej chwili ale również w sposób statystyczny określić jego ewolucję w czasie, przy pomocy tzw. specjalnych funkcji rozkładu. W szczególności do opisu zachowania się jednej cząstki można stosować jednocząsteczkową specjalną funkcję rozkładu $f_w(x; t; x_0; t_0)$, $x = \{\vec{r}, \vec{v}\}$, $x_0 = \{\vec{r}_0, \vec{v}_0\}$. Funkcja ta stanowi gęstość warunkowego prawdopodobieństwa tego, że cząstka, która w chwili t_0 znajdowała się w elemencie (x_0, x_0+dx_0) znajduje się w chwili t w elemencie $(x, x+dx)$. Zatem funkcja ta opisuje dynamikę pojedynczej cząstki poruszającej się w ośrodku, jej dyfuzję w przestrzeni fazowej.

Będziemy dalej zakładać, że w ośrodku panuje stan równowagi termodynamicznej. Wtedy żaden punkt czasowy t_0 nie jest wyróżniony, co pozwala położyć $t_0 = 0$ i uprościć zapis argumentów funkcji f_w w następujący sposób: $f_w(x;t|x_0;t_0) =$

$f_w(x|x_0;t)$. Jeżeli chodzi o zależność przestrzenną funkcji to ze względu na izotropowość i jednorodność^{X/} płynu w stałej równowagi może być ona tylko funkcją różnicy odległości $r-r_0$; lecz nie r_0 , co pozwala w razie potrzeby położyć $r_0 = 0$.

w stanie równowagi mamy:

$$f_w(x|x_0;t) = \left(\frac{N}{V}\right)^{-1} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[x_i(t) - x] \delta[x_i(0) - x_0] \right\rangle f(x;0), \quad /1.1/$$

gdzie $\langle \dots \rangle$ oznacza średnią kanoniczną, a mianowicie

$$\langle \dots \rangle = \int dx^N \frac{e^{-\beta H}}{Z_N} \dots, \quad /1.2/$$

$$Z_N = \int dx^N e^{-\beta H}, \quad /1.3/$$

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{m_1}{2} v_1^2 + U \right); U = \sum_{i < j} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|),$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad k_B - \text{stała Boltzmannna, } T - \text{temperatura,}$$

^{X/} Celem zaniedbania efektów powierzchniowych należy przyjąć $V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty, N/V = \text{const.}$

zaś $f(x; 0)$ oznacza warunek początkowy:

$$f_w(\bar{r}, \bar{v} | \bar{r}_0, \bar{v}_0; t) \xrightarrow{t \rightarrow 0} f(\bar{r}, \bar{v}; 0).$$

Jednocząstkowa funkcja rozkładu f_1 wynika z funkcji specjalnej f_w :

$$f_1(x; t) = \int f_w(x|x_0; t) dx_0$$

W dalszym ciągu będziemy się zajmowali funkcją rozkładu f_w przy warunku początkowym

$$/1.4/ \quad f(\bar{r}, \bar{v}; 0) = \varphi_M(\bar{v}) \delta(|\bar{r} - \bar{r}_0|)$$

Wskaźnik w przy zapisie funkcji f_w określonej z takim warunkiem początkowym będziemy opuszczać.

1.3.1 Funkcje Van Hovego.

Badanie zjawiska dyfuzji i innych procesów zachodzących w różnych skalach czasowych wiąże się z badaniem struktury dynamicznej ośrodków. Badania te polegają głównie na interpretacji zjawisk rozpraszania, przede wszystkim rozpraszania neutronów powolnych i promieniowania elektromagnetycznego /światła, promieni rentgenowskich/.

Podstawową rolę w opisie tych zjawisk pełnią transformaty Fouriera dwu funkcji, które wprowadził Van Hove [11]:

$$G_s(|\vec{r}-\vec{r}_0|, t) =$$

$$= \frac{V}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\vec{r}_1(0) - \vec{r}_0] \delta[\vec{r}_1(t) - \vec{r}] \right\rangle$$

$$G(|\vec{r} - \vec{r}_0|, t) =$$

$$= \frac{V}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\vec{r}_i(0) - \vec{r}_0] \delta[\vec{r}_j(t) - \vec{r}] \right\rangle$$

Funkcja G_s opisuje korelację położenia \vec{r} cząstki w chwili czasu t z jej położeniem w punkcie \vec{r}_0 w chwili czasu $t = 0$, zaś funkcja G opisuje korelację położenia \vec{r} dowolnej cząstki w chwili t z położeniem dowolnej cząstki \vec{r}_0 , $t = 0$. Funkcję G_s otrzymujemy ze specjalnej funkcji rozkładu f przez wycałkowanie

$$/1.5/ \quad G_s(|\vec{r} - \vec{r}_0|, t) = \int f(\vec{r}, \vec{v} | \vec{r}_0, \vec{v}_0; t) d\vec{v} d\vec{v}_0$$

Funkcje G_s i G łatwo przekształcić korzystając z tego, że nie zależą one od \vec{r}_0 , do następującej postaci

$$G_s(|\vec{r} - \vec{r}_0|, t) =$$

$$= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\vec{r}_1(t) - \vec{r} + \vec{r}_0 - \vec{r}_1(0)] \right\rangle$$

/1.6/

$$G(|\vec{r} - \vec{r}_0|, t) =$$

$$= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\vec{r}_j(t) - \vec{r} + \vec{r}_0 - \vec{r}_i(0)] \right\rangle$$

Funkcję G po wprowadzeniu gęstości lokalnej cząstek

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t)]$$

i gęstości liczbowej

$$\rho = N/V$$

można zapisać przy $\vec{r}_0 = [0,0,0]$ następująco:

$$G(r, t) = \langle \rho(0,0) \rho(\vec{r}, t) \rangle / \rho^2 ; r = |\vec{r}|$$

W chwili $t = 0$

$$G_s(r, 0) = \delta(r) .$$

co oznacza, że znalezienie cząstki w sąsiedztwie punktu $\vec{r} = [0,0,0]$ jest zdarzeniem pewnym, zaś

$$G(r, 0) = \delta(r) + \rho g(r) .$$

przy czym $g(r)$ jest statyczną funkcją rozkładu par:

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle .$$

Korelacje opisywane przez funkcje G_s i G przejawiają się w pewnym obszarze, którego wielkość określa tzw. długość korelacji oraz trwają przez pewien czas, zwany czasem relaksacji korelacji. Dla $t \rightarrow \infty$ lub $r \rightarrow \infty$ korelacje zanikają, kształt funkcji G_s i G się rozmywa :

$$G_s(r, t) \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0, \quad G(r, t) \rightarrow q.$$

Definiuje się transformaty fourierowskie, tzw. pośrednie funkcje rozpraszania, które dla $m_1 = m_1 / i = 2, \dots, N$ mają postać:

$$I_s(\vec{k}, t) = \int_V e^{-i\vec{k}\vec{r}} G_s(r, t) d\vec{r} = \langle e^{i\vec{k}\vec{r}_1(t)} e^{-i\vec{k}\vec{r}_1(0)} \rangle \quad /1.7/$$

$$I(\vec{k}, t) = \int_V e^{-i\vec{k}\vec{r}} G(r, t) d\vec{r} = \langle \sum_j e^{i\vec{k}\vec{r}_j(t)} e^{-i\vec{k}\vec{r}_j(0)} \rangle$$

oraz tzw. "prawa rozpraszania"

$$S_s(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} I_s(\vec{k}, t) dt, \quad /1.8/$$

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} I(\vec{k}, t) dt.$$

Różniczkowy przekrój czyny na rozpraszanie niespójne i spójne neutronów w przedział kątowy $(\Omega, \Omega + d\Omega)$ i energetyczny $(E, E + dE)$ dany jest wzorem, [9, 12] :

$$\frac{d^2 \sigma^{inc}}{d\Omega dE} = N (a^{inc})^2 \frac{k}{k_0} \frac{1}{h} S_s(\vec{k}, \omega),$$

i

$$\frac{d^2 \sigma^{coh}}{d\Omega dE} = N (a^{coh})^2 \frac{k}{k_0} \frac{1}{h} S(\vec{k}, \omega),$$

przy czym a^{inc} , a^{coh} oznaczają długość niespójnego i spójnego rozpraszania, k_0 - pęd neutronów przed rozproszeniem, k - przekaz pędu neutronów, h - stałą Plancka.

Natężenie rozproszonego światła o częstości ω dane jest w punkcie \vec{R} wzorem, [13]

$$I(\vec{R}, \omega) = \frac{2 \alpha^2 \omega^4 N}{c^4 R^2}$$

$$I_0 \sin^2 \gamma \int_0^\infty r^2 dr \frac{\sin \alpha r}{\alpha r} \int_{-\infty}^\infty dt [G(r, t) - 1] e^{i\omega t},$$

przy czym $\gamma = \arccos \left(\frac{\vec{E}_0 \vec{R}}{R \sqrt{E_0 E_0}} \right)$, $\alpha = \omega_0 \vec{R} / cR$, $\omega' = \omega - \omega_0$, E_0 , I_0 , ω_0 - oznaczają odpowiednio amplitudę, natężenie i częstość padającej fali świetlnej, α - oznacza polaryzowalność molekuly ośrodka rozpraszającego, c - prędkość światła. Potrzeba wykorzystania funkcji Van Hovego pojawia się również w opisie rozpraszania elektronów przewodnictwa przez drgania sieci krystalicznej, w opisie poszerzenia linii Moesbauera /por. literaturę cytowaną w [14] / i w opisie innych zjawisk rozpraszeniowych, np. [15].

Przedstawmy pośrednią funkcję rozpraszania przez prawo rozpraszania

$$I_s(\vec{k}, t) = \int_{-\infty}^\infty e^{i\omega t} S_s(\vec{k}, \omega) d\omega$$

Rozwijając obie strony tej równości w szereg względem czasu otrzymujemy zależność między n-tym momentem funkcji $S_s(\vec{k}, \omega)$, a pochodną czasową n-tego rzędu funkcji I_s liczoną w punkcie $t = 0$

$$/1.9/ \quad I_s^{(n)}(\vec{k}, 0) = i^n \int_{-\infty}^\infty \omega^n S_s(\vec{k}, \omega) d\omega$$

lecz

$$/1.10/ \quad I_s^{(n)}(\bar{k}, 0) = \left[\frac{d^n}{dt^n} \langle \exp(-i\bar{k}\bar{r}_i(0)) \exp(i\bar{k}\bar{r}_i(t)) \rangle \right]_{t=0}$$

Do znalezienia pochodnych $I_s^{(n)}(\bar{k}, 0)$ można nie znać trajektorii $\bar{r}(t)$, gdyż potrzebne wartości pochodnych $d^n \bar{r}/t^n$ w chwili $t = 0$ dają się wyznaczyć z równań ruchu zróżniczkowanych odpowiednią ilość razy względem czasu

$$/1.11/ \quad \ddot{\bar{r}}_i = \frac{(-)}{m} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^N \frac{\partial u(r_{il})}{\partial \bar{r}_{il}} \frac{\bar{r}_{il}}{r_{il}}, \quad \ddot{\bar{r}}_{il} = \ddot{\bar{r}}_i - \ddot{\bar{r}}_l.$$

Zauważamy, że ze względu na symetrię I_s względem odbicia czasu, jej pochodne rzędu nieparzystego liczone w chwili $t = 0$ znikają. Dwa pierwsze nieznikające momenty nie zależą od potencjału międzycząsteczkowego. Są one następujące

$$/1.12/ \quad I_s^{(0)} = 1$$

$$/1.13/ \quad -I_s^{(2)} = \bar{k}^2 \frac{1}{\beta m}$$

Oznacza to, że i wariancja /fluktuacja/ funkcji $S_s(k, \omega)$, która jest miarą szerokości tej funkcji i która wyraża się przez częstość średnią arytmetyczną $\bar{\omega}$ i średnią kwadratową $(\bar{\omega}^2)^{1/2}$, a więc przez pierwszy i drugi moment jest dla wszystkich płynów prostych jednaka

$$\overline{(\omega - \bar{\omega})^2} = \bar{\omega}^2 - (\bar{\omega})^2 = \frac{1}{\omega^2} = \bar{k}^2 \frac{1}{\beta m}$$

przy czym tutaj

$$\frac{\dots}{\dots} = \int d\omega S_s(\underline{k}, \omega) \dots$$

Momenty wyższego rzędu podane są w Dodatku II .

1.4. Teoretyczne badania dyfuzji

W rozwoju teoretycznych badań nad zjawiskiem dyfuzji możemy wyróżnić 3 etapy, odpowiadające coraz dokładniejszej skali czasowej ujmowania tego procesu.

1.4.1. Prawa Ficka

Pierwszy etap wiąże się ze sformułowaniem przez Ficka dwu makroskopowych praw dyfuzji [5, 16, 17]. Pierwsze prawo stwierdza, że strumień dyfuzyjny \underline{j} , tzn. ilość substancji przenoszona dzięki dyfuzji w ciągu jednostki czasu przez jednostkową powierzchnię, jest proporcjonalny do gradientu stężenia s tej substancji

$$/1.14/ \quad \underline{j} = - D \nabla s ,$$

przy czym D nosi nazwę współczynnika dyfuzji. Wspomniana jednostkowa powierzchnia ustawiona jest prostopadle do wektora ∇s .

Z równania /1.14/ po uwzględnieniu równania ciągłości, przy warunku niezależności współczynnika dyfuzji D od stężenia s i niewystępowaniu prądów konwekcyjnych wynika drugie prawo Ficka, tzw. równanie dyfuzji :

$$/1.15/ \quad \frac{\partial s}{\partial t} = D \Delta s$$

Jego rozwiązanie dla dyfuzji substancji skoncentrowanej w ilości M w chwili początkowej $t=0$ w początku układu $r=0$,

tn. której stężenie początkowe opisuje funkcja Diraca

$$s(r, t = 0) = \frac{M}{\varrho} \delta(r) ; \quad \varrho - \text{gęstość płynu ,}$$

ma postać następującą

$$/1.16/ \quad s(r, t) = \frac{M}{\varrho} \frac{e^{-r^2/4Dt}}{8(\pi Dt)^{3/2}}$$

Niezadawalającą cechą tego rozwiązania jest natychmiastowe rozchodzenie się stężenia substancji na całą przestrzeń dla każdego $t > 0$, co wskazuje na to, że i równanie /1.14/ jest słuszne dla dostatecznie dużych czasów, lecz nie dla czasów mikroskopowych.

Równanie /1.14/ jest słuszne dla małych stężeń, gdy cząstki dyfundujące nie oddziałują ze sobą. Może więc być ono użyte do badania ruchu pojedynczej cząstki. Stężenie s interpretujemy wtedy /zgodnie ze Smoluchowskim/ jako gęstość prawdopodobieństwa $p(r, t)$ znalezienia cząstki, kładąc $M/\varrho = 1$. Średni kwadrat odległości przebytej przez cząstkę w czasie t wynosi

$$/1.17/ \quad \overline{r^2} = \int r^2 p(r, t) d\vec{r} = 6 Dt$$

przy czym całkowanie wykonaliśmy po bardzo wielkiej objętości $V \rightarrow \infty$.

W tej skali czasowej rola fizyki statystycznej została sprowadzona do wyznaczenia współczynnika dyfuzji D i uzasadnienia równania dyfuzji, co jak się okazało wymagało przejścia do innej skali czasowej, takiej w której można zaniedbać czas samego zderzenia lecz nie czas między zderzeniami.

1.4.2. Równanie Boltzmann'a.

Drugi etap badań nad zjawiskiem dyfuzji jest związany z równaniem Boltzmann'a /R.B./, [7,18] opisującym zależność czasową funkcji rozkładu położenia i prędkości $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ w płynie rozrzedzonym, tzn. w takim, w którym zachodzą tylko zderzenia par cząsteczek

$$\frac{\partial f(\underline{r}_1, \underline{v}_1, t)}{\partial t} + \underline{v}_1 \cdot \frac{\partial f(\underline{r}_1, \underline{v}_1, t)}{\partial \underline{r}_1} =$$

$$\begin{aligned} /1.18/ \\ = \rho \int d\epsilon \int db b \int d\underline{v}_2 v [f(\underline{r}_1, \underline{v}'_1, t) f(\underline{r}_1, \underline{v}'_2, t) - \\ - f(\underline{r}_1, \underline{v}_1, t) f(\underline{r}_1, \underline{v}_2, t)] \end{aligned}$$

Tutaj ρ oznacza gęstość gazu N/V , gdzie N jest ilością cząsteczek w objętości V , $v = \vec{v}$, $v = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ prędkość względną dwu cząsteczek 1 i 2, $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2$ prędkości cząsteczek 1 i 2 przed i po zderzeniu, b, ϵ - współrzędne biegunowe w płaszczyźnie prostopadłej do prędkości \vec{v} . Równanie to zostało wyprowadzone jako równanie bilansu prawdopodobnej ilości cząsteczek przychodzących i opuszczających element przestrzeni fazowej $d\vec{r}_1, d\vec{v}_1$ przy założeniu pomijalności samego czasu zderzenia.

Enskog i Chapman [7] otrzymali z równania Boltzmann'a równanie Ficka wykazując przy tym, że w makroskopowym równaniu dyfuzji powinny występować dodatkowe człony uwzględniające wpływ różnicy temperatury i ciśnienia. Pierwotny sposób wyprowadzenia równania Boltzmann'a nie był zadowalający. W celu bardziej ścisłego wyprowadzenia R.B. jak również uogólnienia go na większe

gęstości, okazało się konieczne przejście do jeszcze drobniejszej skali czasu - takiej, w której nawet czas zderzenia nie jest zaniedbywalny. Z dokonaniem tego przejścia wiąże się trzeci etap rozwoju teorii dyfuzji.

1.4.3. Równanie Liouville'a

Na tym etapie do opisu układu stosujemy równanie Liouville'a (cf. Dodatek I). Równanie to wyznacza funkcję rozkładu $f_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N, t)$ wszystkich N cząsteczek układu w przestrzeni fazowej. Jest ono równaniem deterministycznym a charakter statystyczny zostaje wprowadzony jedynie przez warunek początkowy. Bogoliubov [19] wyprowadził równanie Boltzmana z równania Liouville'a. Analogicznie do Enskoga i Chapmana, którzy przechodząc od równania Boltzmana do równania makroskopowego przyjęli funkcjonalną zależność od czasu funkcji rozkładu /poprzez funkcje makroskopowe/, Bogoliubov celem otrzymania z równania Liouville'a równania Boltzmana przyjął zależność cząstkowych funkcji rozkładu

$$/1.19/ \quad f_s(x_1, \dots, x_s, t) = v^s \int \dots \int f_N dx_{s+1} \dots dx_N$$

od czasu przez funkcję jednocząstkową $f_1(x_1, t)$.

Według Bogoliubowa występowanie trzech skal czasowych ma głębszy sens fizyczny. Mianowicie zapostulował on, że każdy proces nierównowagowy, w szczególności dyfuzja, zachodzi w trzech kolejnych etapach, którym odpowiadają trzy czasy relaksacji: czas chaotyzacji t_0 , czas kinetyczny t_1 i hydrodynamiczny t_2 , przy czym $t_0 \ll t_1 \ll t_2$.

Przegląd innych metod wyprowadzenia równań kinetycznych z równania Liouville'a podany został np. w pracy [20].

W szczególności z równania Liouville'a można wyprowadzić równanie na specjalną funkcję rozkładu f , z której zgodnie ze wzorem /1.5/ można otrzymać funkcję G_g . Z kolei z graniczną postacią funkcji G_g możemy związać współczynnik dyfuzji D . Mianowicie funkcja $G_g(r, t)$ przedstawia gęstość prawdopodobieństwa wystąpienia cząstki w chwili t w punkcie \vec{r} , jeśli była ona w chwili $t = 0$ w punkcie $\vec{r} = 0$, innymi słowy przedstawia prawo rozkładu przemieszczeń r danej cząstki po czasie t , czyli opisuje jej samodyfuzję. Dla dużych czasów, w ośrodku izotropowym znaczenie funkcji G_g pokrywa się ze znaczeniem funkcji $p(r, t)$ wprowadzonej w punkcie 1.4.1, a więc

$$/1.20/ \quad G_g(r, t)_{t \rightarrow \infty} = \frac{e^{-r^2/4Dt}}{8(\pi Dt)^{3/2}}$$

Biorąc transformatę obu stron równania /1.20/ dostajemy

$$/1.21/ \quad I_g(\vec{k}, t)_{t \rightarrow \infty} = e^{-k^2 Dt}$$

$$/1.22/ \quad S_g(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{Dk^2}{\omega^2 + (Dk^2)^2}$$

skąd widać, [24], że

$$D = \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{k \rightarrow 0} \pi \frac{\omega^2 S_g(k, \omega)}{k^2}$$

Inną zależność na współczynnik dyfuzji otrzymamy wykorzystując wzór /1.17/. Po dwukrotnym zróżniczkowaniu funkcji $I_g(\vec{k}, t)$ danej wzorem /1.7./ względem \vec{k} w punkcie $\vec{k} = 0$ dostajemy

$$/1.23/ \quad D = - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left. \frac{\partial^2 I_g(\bar{k}, t)}{\partial \bar{k}^2} \right|_{\bar{k}=0}$$

Jeszcze inny wynik, który zachodzi dzięki zanikaniu wartości średniej pochodnej czasowej iloczynu dwu dowolnych funkcji /obacz np. [21] /

$$/1.24/ \quad \left\langle \frac{d}{dt} (AB) \right\rangle = 0$$

i dzięki zanikaniu korelacji dla dużych czasów jest następujący

$$/1.25/ \quad D = - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \int_0^t \left[\frac{\partial^2}{\partial \bar{k}^2} \frac{\partial^2 I_g}{\partial t^2} \right]_{\bar{k}=0} dt$$

1.5. Przegląd literatury

1.5.1. Próby znalezienia $I_g(k, t)$ w całym przedziale czasów

1.5.1.1. Kształt gaussowski

W oparciu o znajomość kształtu funkcji $I_g(k, t)$ w granicy krótkich i długich czasów /Dodatek II / Vineyard [25] wysunął przypuszczenie, że ogólna zależność tej funkcji od czasu jest gaussowska, to znaczy

$$/1.26/ \quad I_g(k, t) = e^{-k^2 f(t)}$$

czyli, że

$$/1.27/ \quad G_s(r, t) = \left[\frac{1}{4\pi r(t)} \right]^{3/2} e^{-r^2 / [4 r(t)]}$$

$$f(t) \rightarrow \frac{t^2}{2m} \quad , \quad t \rightarrow 0 \quad , \quad k \rightarrow \infty \quad ,$$

$$f(t) \rightarrow D t \quad , \quad t \rightarrow \infty \quad , \quad k \rightarrow 0 \quad .$$

Niestety nie ma teorii, która pozwoliłaby wyznaczyć $f(t)$. Dla małych t /ale nieskończenie dużych k / można posłużyć się rozwinięciem w szereg momentów

$$I_s(k, t) = 1 + \frac{t^2}{2!} I_s^{(2)} + \frac{t^4}{4!} I_s^{(4)} + \dots \quad ,$$

na podstawie którego oras zależności

$$I_s'(k, t) = k^2 e^{-k^2 f(t)} f'(t) \quad ,$$

$$I_s''(k, t) = -k^2 e^{-k^2 f(t)} [f'' - k^2 (f')^2] \quad \text{itd.}$$

można wyznaczyć pochodne funkcji $f(t)$ w punkcie $t = 0$.

Rahman [26] pokazał metodą numerycznego rozwiązywania układu równań ruchu, że wzór /1.27/ dobrze opisuje zachowanie się funkcji G_s dla czasu $t < 0.2 \cdot 10^{-12}$ sek i dla czasu $t > 10^{-11}$ sek.

1.5.1.2. Doświadczenie numeryczne Rahmana

Ścisłe rozwiązanie numeryczne układu równań opisujących ruch molekuł gazu dowolnej objętości, w dowolnym przedziale

czasowym, np. rzędu minut jest jest niewykonalne nie tylko ze względu na obecny stan techniki obliczeniowej /o zbyt małej pojemności pamięci i szybkości liczenia/ ale przede wszystkim ze względu na błędy zaokrągleń, które przy dużej liczbie zderzeń molekularnych akumulują się do wartości dyskwalifikujących wyniki obliczeń [27].

Tym niemniej jeśli ograniczyć się do rozważania czasów rzędu kilku pikusekund, a więc takich, w których określona molekula ulega co najwyżej kilku zderzeniom, to można przeprowadzić poprawne obliczenia ruchu molekuł, a zatem badać metodami numerycznymi różne kinetyczne własności molekularnych modeli ośrodka ciągłego.

Rahman [26] przeprowadził obliczenia ruchu molekuł w ciekłym argonie. Rozważał on ruch 864 atomów, oddziaływanie których opisuje potencjał Lennarda-Jonesa z obciążeniem,

$$u(r) = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \eta(2.25\sigma - r) ,$$

$$\varepsilon = k_B \cdot 120^\circ\text{K} , \quad \sigma = 3.4 \text{ \AA}$$

/ η jest funkcją skokową Heaviside'a / i które zamknięte są w sześcianie o boku $L \approx 10\sigma$. Na bokach sześcianu nałożono periodyczne warunki brzegowe. W chwili początkowej cząstki były dowolnie rozmieszczone w sześcianie. Ich prędkości początkowe ograniczał tylko warunek średniej prędkości, która winna była odpowiadać przyjętej temperaturze 90°K . Ewolucję układu badano do czasu $t = 8.10^{-12}$ sek rozwiązując układ równań Newtona zapisanych w formie różnicowej z krokiem $\Delta t = 10^{-14}$ sek. Znalaziono średnie wartości parzystych potęg przemieszczenia

$$\overline{r^{2n}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^{2n}, \quad N = 864, \quad n = 1, 2, 3, 4.$$

Już po czasie 10^{-12} sek osiąga $\overline{r^2}$ asymptotyczne zachowanie się

$$\overline{r^2} = 6 D t + C,$$

gdzie współczynnik samodyfuzji $D = 2,43 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{sek}$, a stała $C = 0,2 \text{\AA}^2$. Wartość współczynnika D jest niższa o kilkanaście procent od wartości uzyskanej eksperymentalnie.

Jednocześnie średnie przesunięcie kwadratowe po $2,5 \cdot 10^{-14}$ sek wynosi $3,9 \text{\AA}$ co stanowi zaledwie około połowy odległości między sąsiednimi cząstkami. Oznacza, to, że jeszcze po tym czasie cząsteczka nie ztraca swojej identyczności.

Okazuje się, że przebieg otrzymanej numerycznie zależności $\overline{r^2}(t)$ jest sprzeczny [28] z wynikami Chandrasekhara [16]. Mianowicie wg [16]

$$/1.28/ \quad \overline{r^2} = \frac{6 k_B T}{m \gamma^2} (\gamma t - 1 + e^{-\gamma t}),$$

γ - pewien współczynnik fenomenologiczny, skąd wynika, że $\overline{r^2}$ powinno leżeć poniżej asymptoty przeprowadzonej przez początek układu. Tymczasem wyniki numeryczne dla dużych czasów leżą powyżej asymptoty, co przemawia raczej na niekorzyść klasycznego wzoru /1.28/. Wzór ten nie opisuje również przegięcia krzywej $\overline{r^2}(t)$ dla małych czasów.

Znalezienie średnich przemieszczeń w wyższych potęgach pozwala wyznaczyć odchylenie od krzywej Gaussa funkcji $G_n(r, t)$

/będącej oryginałem dla funkcji transformowanej $I_g(\bar{k}, t)$ /,
gdyż zachodzi

$$\overline{r^{2n}} = \int r^{2n} G_g(r, t) dr$$

Jeśli G_g ma kształt gaussowski to

$$\overline{r^2} = 6 f(t)$$

$$\overline{r^{2n}} = C_n (\overline{r^2})^n, \quad C_n = 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n+1) / 3^n.$$

Miarą odchylenia od kształtu gaussowskiego może być różnica

$$/1.29/ \quad \alpha_n = \frac{\overline{r^{2n}}}{C_n (\overline{r^2})^n} - 1$$

Dla funkcji gaussowskiej wszystkie współczynniki α_n powinny znikać.

Przebieg tych współczynników świadczy o niegaussowskim zachowaniu się G_g w przedziale czasowym $[0.25 \cdot 10^{-12}, 10^{-11}]$ sek.

Wynika stąd, że rozkład gaussowski ustala się później niż liniowe prawo przemieszczeń kwadratowych. Z dodatkowości współczynników α_n wnioskujemy, iż osłabienie korelacji przestrzennych ze wzrostem odległości przebytej przez cząstkę zachodzi wolniej niż to wynika z modelu gaussowskiego oraz że funkcja G_g zanika wolniej w czasie niż funkcja Gaussa.

1.5.1.3. Równanie konwolucyjne na $I_g(k,t)$

Nakajima i Zwanzig [29,30] wykazali, że czasową zależność dowolnej funkcji korelacji, w szczególności funkcji $I_g(k,t)$ opisuje równanie uwzględniające w formie splotu efekty pamięci układu

$$/1.30/ \quad \frac{\partial I_g(k,t)}{\partial t} = - \int_0^t K(k,\tau) I_g(t-\tau) d\tau$$

Jądro $K(k,t)$ nosi nazwę funkcji pamięci układu. Jego interpretacja fizyczna nie jest jednak jasna.

Równanie to możemy zapisać w postaci równoważnej po dokonaniu przekształcenia Laplace'a

$$/1.31/ \quad \tilde{I}_g(k,z) = \frac{1}{-iz - \tilde{K}(k,z)}$$

Widać, że znalezienie funkcji \tilde{I}_g zależy od znajomości "jądra" \tilde{K} .

Próbowano [31] wyznaczyć K empirycznie, porównując celem wyznaczenia parametrów kształt postulowany z wynikami Rahmana. Analitycznie [32] znaleziono K dla bardzo uproszczonego modelu gazu, w którym założono, że czas oddziaływania molekuł zależy tylko od ich średniej prędkości. Okazuje się jednak, że postać matematyczna funkcji K jest często bardziej skomplikowana niż I_g . W Dodatku III widzimy, że K nie wyraża się przez funkcje elementarne nawet dla gazu doskonałego. Zatem równanie Nakajimy - Zwanziga nie ułatwia znalezienia $I_g(k,t)$.

1.5.2. Poszukiwanie funkcji $f(\underline{x}, \underline{y}, t)$

Bardziej owocne okazuje się podejście wykorzystujące opis dynamiki molekuł gazu /uśrednionej po dużej liczbie układów/ przy pomocy funkcji $f(\underline{x}, \underline{y}, t)$. Celem znalezienia tej funkcji Nelkin i Ghatak [33] rozwiązali zlinearyzowane równanie Boltzmann'a z warunkiem początkowym /1.4/ .

Użyli oni równania w następującej formie:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{y} \frac{\partial}{\partial \underline{x}} \right) f(\underline{x}, \underline{y}, t) = \int W(\underline{y}, \underline{y}') [f(\underline{x}, \underline{y}', t) - f(\underline{x}, \underline{y}, t)] d\underline{y}'$$

Jest to zlinearyzowane równanie Boltzmann'a dla samodyfuzji.

$W(\underline{v}, \underline{v}')$ jest tutaj prawdopodobieństwem zamiany w jednostce czasu pod wpływem zderzenia prędkości \underline{y} na prędkość \underline{y}' .

Jeżeli wprowadzić wielkość

$$\alpha(\underline{v}) = \int W(\underline{y}, \underline{y}') d\underline{y}'$$

równanie to przyjmuje postać

$$\begin{aligned} /1.32/ \quad \left[\frac{\partial}{\partial t} + \underline{y} \frac{\partial}{\partial \underline{x}} + \alpha(\underline{v}) \right] f(\underline{x}, \underline{y}, t) = \\ = \int W(\underline{y}, \underline{y}') f(\underline{x}, \underline{y}', t) d\underline{y}' \end{aligned}$$

Opis układu przy pomocy równania z taką prawą stroną nie uwzględnia zasady zachowania pędu i energii przy zderzeniach między daną cząsteczką /śledzoną/ numer 1 a cząsteczkami pozostałymi /środowiska/, gdyż położyliśmy w równaniu Boltzmann'a $f(\underline{v}_2) = f(\underline{v}'_2) = \Phi_{\underline{M}}(\underline{v}_2)$. Uwzględnia jedynie zasadę zachowania

liczby cząsteczek przy zderzeniu. Skutkiem tego równanie to nie nadaje się do opisu takich cech ośrodka dla których istotne są przekazy pędu /np. lepkości, własności akustycznych/, ale nadaje się do opisu wędrowki cząsteczki wybranej.

Dla gazu doskonałego, a więc takiego w którym nie zachodzą oddziaływania cząsteczek otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{v} \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \right) f(\underline{r}, \underline{v}, t) = 0$$

z warunkiem początkowym /1.4/

Po dokonaniu przekształcenia Fouriera, wynika stąd poprawna postać I_s dla gazu doskonałego

$$I_s(\underline{k}, t) = \int f(\underline{k}, \underline{v}, t) d\underline{v}$$

w sposób znacznie prostszy niż z równania /1.31/.

Po dokonaniu przekształcenia Laplace'a obu stron równania /1.32/ można je rozwiązać analitycznie.

Znalezione w ten sposób prawo rozpraszania $S_s(k, \omega)$ wykazuje poprawne zachowanie graniczne dla dużych i małych przekazów pędu k .

$$\lim_{k \rightarrow \infty} S_s(k, \omega) = \frac{1}{\sqrt{k v_0} \pi} e^{-\frac{\omega^2}{k^2 v_0^2}}, \quad v_0 = \left(\frac{2}{\beta m} \right)^{1/2}$$

to znaczy otrzymujemy wynik dla gazu doskonałego.

Dla małych przekazów

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_s(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D k^2}{\omega^2 + (Dk^2)^2},$$

gdzie

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\overline{r^2}}{t} = \frac{v_0^2}{2\alpha}$$

Jest to więc postać, która wynika bezpośrednio z równania Ficka /por. /1.22//.

Co się tyczy maksymalnego odstępstwa od kształtu gaussowskiego, to największa wartość współczynnika α_4 /por. wzór /1.29//, wynosi około 20% będąc co do rzędu wielkości zgodna z wynikami Rahmana. Podobna zgodność zachodzi w zależności tego odstępstwa od czasu.

Natomiast zasadnicza różnica istnieje w zachowaniu się tego rozwiązania dla krótkich czasów. Nie daje ono właściwych momentów $(-1)^n I_n^{(n)}$ co wynika stąd, że równanie Boltzmann'a zachodzi jedynie przy założeniu, iż można zaniedbać czasy mniejsze lub porównywalne z czasem zderzenia molekuł.

Ponadto, ponieważ wynik Nelkina i Ghataka został otrzymany z przybliżonego rozwiązania równania Boltzmann'a, to aczkolwiek posiada on poprawne granice dla dużych i małych k , nie jest znana jego dokładność dla wartości k pośrednich.

Ranganthan i Yip [34] korzystając z wyników Sirovicha [35] wskazali, że można otrzymać $S(k, \omega)$ przez numeryczne rozwiązanie równania Boltzmann'a dla szczególnego przypadku cząsteczek Maxwella, to znaczy cząsteczek dla których siły oddziaływania są proporcjonalne do $1/r^5$.

Również Nossal [36] wyprowadził zmodyfikowane równanie Boltzmann'a celem badania $G_g(r, t)$.

Szczegółowe rozwinięcie tego działu teorii kinetycznej gazów można znaleźć w monografiach [37, 38].

1.5.3. Gaz Lorentza

Niektóre cechy dyfuzji, rozważanej jako wędrówka wybranej molekuly na tle pozostałych molekuł, dają się ściśle zbadać w pewnym granicznym modelu gazu - w gazie Lorentza [7]. Zajmujemy się w nim ruchem lekkich, nie oddziaływujących ze sobą cząsteczek wśród innych cząsteczek, nieruchomych i przypadkowo rozmieszczonych. Brak ruchu centrów rozpraszających można uzyskać formalnie przyjmując, że masa ich jest nieskończona.

Dla modelu gazu Lorentza Hauge [40] przyjął, że potencjał oddziaływania cząsteczek ruchomych z nieruchomymi jest potencjałem sztywnych kul i podał ściśle analityczne rozwiązanie. Rozkład prędkości v nie zmienia się w takim modelu, ponieważ wartość bezwzględna prędkości jest stałą ruchu. Można więc przyjąć dla uproszczenia, że wszystkie molekuly mają tą samą prędkość v . Problem gazu Lorentza prowadzi do liniowych równań kinetycznych i równanie Boltzmann'a staje się też równaniem liniowym, o postaci:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = Q \pi v a^2 (P-1) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$$

Tu Q jest gęstością liczbową molekuł rozpraszających, a - ich promieniem, zaś P - operatorem uśredniającym po wszystkich kierunkach prędkości, $P = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega$.

W podanym przez Haugego wyrażeniu na przekształcenie wg Laplace'a rozwiązania tego równania są następujące punkty osobliwe, porównaj wzór /3.13/ na str.73.

1/ biegun prosty w punkcie $-iz = -\epsilon_0^{-1} + ikv$. $\epsilon_0^{-1} = \pi v Q a^2$

2/ cięcie od $-iz = -\epsilon_0^{-1} - ikv$ do $-iz = -\epsilon_0^{-1} + ikv$

3/ dla $kv\xi_0 \leq \pi/2$ biegun "hydrodynamiczny" $-iz = -\xi_0^{-1} + kv \operatorname{ctg} kv\xi_0$; biegun ten znika dla $kv\xi_0 > \pi/2$.

Ponieważ występowanie bieguna w $-iz = -a + ib$ oznacza zanik wykładniczy $e^{(-a+ib)t}$ odpowiedniego modu k , widzimy, że

a/ dla $kv\xi_0 > \pi/2$ wszystkie mody zanikają tak jak drgania gasnące ze stałą zaniku ξ_0 ,

b/ dla $kv\xi_0 \leq \pi/2$ występują dwie stałe zaniku, z których jedna ξ_0 opisuje proces szybszy /taki jak w punkcie a/, a druga odpowiada procesowi wolniejszemu /hydrodynamicznemu/. Biegun hydrodynamiczny jest urojony więc zanik ma charakter monotoniczny. Stąd można opisywać powrót równowagi korzystając z dwu stałych czasu: dla opisu mikro- i makroskopowego.

1.5.4. Uogólnienie równania Boltzmannna

Uzyskanie funkcji $f(r,v,t)$ dla czasów jeszcze krótszych, porównywalnych z czasem trwania oddziaływania molekuł wymaga zastosowania równania kinetycznego ogólniejszego niż równanie Boltzmannna. Bogoliubov pokazał jak można uogólnić R.B. na wyższe gęstości gazu [19]. Natomiast Prigogine ze swoimi współpracownikami [22] podali równania kinetyczne, które mogą być słuszne dla dowolnych czasów w tym dla czasów bardzo krótkich. W szczególności Prigogine i Résibois [23] wyprowadzili równanie na funkcję $f(r,v,t)$ o postaci następującej

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{ikv}\right) f = D(t) + \int_0^t d\tau \bar{G}_{kk}(\tau, \underline{v}) f(t - \tau)$$

Do równania o tej samej strukturze doszli Lebowitz i Résibois [39] badając ruch cząstek Browna.

Tutaj $D(t)$ jest /szybko malejącą/ funkcją czasu, przedstawiająca wg autorów zanikanie w czasie początkowych korelacji. Dla gazu rozrzedzonego ma ona postać /zgodnie z oznaczeniami w punkcie 2.1, str.32/

$$D(t) = \frac{N-1}{v^2} \iiint d\underline{v}_2 d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 e^{-\underline{ikr}_1} \cdot \Theta_{12} e^{tK_2} e^{i\underline{kr}_1} e^{-\beta u} \varphi_M(\underline{v}_1) \varphi_M(\underline{v}_2)$$

Drugi składnik po P.S. równania kinetycznego opisuje zderzenia między molekułami i nie zawiera efektu początkowych korelacji. Czynniki podcałkowy ma postać

$$\bar{G}_{kk}(\tau, \underline{v}_1) = \int d\underline{v}^{N-1} \int d\underline{r}^N f_N^0(\underline{v}_1, \underline{v}^{N-1}, \underline{r}^N) G_{kk}(\tau, \underline{v}^N)$$

przy czym

$$G_{kk}(\tau, \underline{v}^N) = \frac{1}{2\pi i} \oint ds e^{-ist} \Psi_{kk}(z)$$

$$\Psi_{kk}(z) = \langle k, 0, \dots, 0 | \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=2}^N \Theta_{1j} (R_0 \sum_{k<1} \Theta_{k1})^n | k, 0, \dots, 0 \rangle$$

gdzie

$$\langle k_1, k_2, \dots, k_N | = \int d\mathbf{r}^N \frac{1}{V} e^{-ik_1 r_1} \frac{1}{V} e^{-ik_2 r_2} \dots \frac{1}{V} e^{-ik_N r_N}$$

$$|k_1, k_2, \dots, k_N\rangle = \frac{1}{V^{N/2}} e^{i \sum k_j r_j}$$

$$R_0(z) = \int_0^{\infty} dt e^{ist} e^{-K_0 t} = \frac{1}{K_0 - iz} ; z = \omega + i\epsilon, \epsilon > 0,$$

$$K_0 = \sum_{j=1}^N v_j \frac{\partial}{\partial r_j}$$

Dla gazu rozrzedzonego

$$\Psi_{kk}(z) \approx \Psi_{kk}^{(2)}(z) = \langle k, 0, \dots, 0 | (N-1) \Theta_{12} \sum_{n=0}^{\infty} (R_0 \Theta_{12})^n | k, 0, \dots,$$

$$\dots, 0 \rangle = (N-1) \langle k, 0, \dots, 0 | \tilde{T}_{12}(z) | k, 0, \dots, 0 \rangle,$$

$$\tilde{T}_{12}(z) = \Theta_{12} + \Theta_{12} R_0(z) \Theta_{12} + \Theta_{12} R_0(z) \Theta_{12} R_0(z) \Theta_{12} + \dots$$

a po odwróceniu

$$T_{12}(t) = \Theta_{12} \delta(t) + \Theta_{12} e^{-tK_2^0} \Theta_{12} + \Theta_{12} \int_0^t dt_1 e^{-(t-t_1)K_2^0} \cdot \\ \cdot \Theta_{12} e^{-t_1 K_2^0} \Theta_{12} + \dots$$

Można rozwinąć operatory eksponencjalne w szeregi, wykonać całkowanie i pogrupować według potęg czasu t . Mamy wtedy

$$\begin{aligned}
 T_{12}(t) = & \Theta_{12} \delta(t) + \Theta_{12} \Theta_{12} + t(-\Theta_{12} K_2^0 \Theta_{12} + \\
 & + \Theta_{12} \Theta_{12} \Theta_{12}) + \frac{t^2}{2}(\Theta_{12} K_2^0 K_2^0 \Theta_{12} - \\
 & - \Theta_{12} \Theta_{12} K_2^0 \Theta_{12} - \Theta_{12} K_2^0 \Theta_{12} \Theta_{12} + \\
 & + \Theta_{12} \Theta_{12} \Theta_{12} \Theta_{12}) + \dots
 \end{aligned}$$

Jednakże równanie Prigogine'a-Résibois nie może służyć do wyznaczenia funkcji $f(r, v, t)$ dla małych czasów. Widać to przy próbie wyprowadzenia z tego równania wzorów na momenty prawa rozpraszania. Mianowicie np.

$$I_S^{(4)}(0) = \int d\vec{v}_1 f^N(\vec{r}, \vec{v}_1, 0)$$

Różniczkując trzykrotnie równanie kinetyczne i kładąc $t = 0$ otrzymujemy

$$\begin{aligned}
 f^N = & D''(0) + \left\{ (-ikv_1)^3 f'(0) + (-ikv_1)^2 \bar{U}(0)f(0) + \right. \\
 & + (-ikv_1) [\bar{U}(0)f'(0) + \bar{U}'(0)f(0)] + \bar{U}(0)f''(0) + \\
 & \left. + \bar{U}'(0)f'(0) + G''(0)f(0) \right\}
 \end{aligned}$$

Ale dla gazu rozrzedzonego

$$\begin{aligned}
 \bar{G}_{kk}(2^k) = & (N-1) \int dv_2 \langle k, 0 | T_{12}(t) | k, 0 \rangle \varphi_M(v_2) = \\
 = & (N-1) \int dv_2 \langle k, 0 | t^0(\Theta_{12}\Theta_{12}) + \frac{t}{1!}(-\Theta_{12}K_2^0\Theta_{12} + \Theta_{12}\Theta_{12}\Theta_{12}) + \\
 & + \frac{t^2}{2!}(\Theta_{12}K_2^0K_2^0\Theta_{12} - \Theta_{12}\Theta_{12}K_2^0\Theta_{12} - \Theta_{12}K_2^0\Theta_{12}\Theta_{12} + \\
 & + \Theta_{12}\Theta_{12}\Theta_{12}\Theta_{12}) + \dots | k, 0 \rangle \varphi_M(v_2)
 \end{aligned}$$

Stąd łatwo znaleźć potrzebne pochodne :

$$\bar{U}_{kk}(2)(0) = (N-1) \int dv_2 \langle k, 0 | \Theta_{12} \Theta_{12} | k, 0 \rangle \Phi_M(v_2)$$

$$\begin{aligned} \bar{U}'_{kk}(2)(0) &= (N-1) \int dv_2 \langle k, 0 | \Theta_{12} \Theta_{12} \Theta_{12} - \\ &- \Theta_{12} K_2^0 \Theta_{12} | k, 0 \rangle \Phi_M(v_2) , \quad \text{itd.} \end{aligned}$$

Dają one dla potencjałów typu Λ/r^n , $n \geq 1$ składniki rozbieżne w wyrażeniu na $I_{\beta}^{(4)}$, ze względu na brak w nich czynnika gassącego $e^{-\beta u}$. Rzeczywiście, na przykład

$$\begin{aligned} &\int dv_1 (-ikv_1)^2 \bar{U}(0) r(0) = \\ &= \int dv_1 (-ikv_1)^2 (N-1) \int dv_2 \langle k, 0 | \Theta_{12} \Theta_{12} | k, 0 \rangle \Phi_M(v_2) \Phi_M(v_1) = \\ &= -\frac{N-1}{V} \iint dv_1 dv_2 \iint dx_1 dx_2 (kv_1)^2 e^{-ikx_1} \left(\frac{1}{m} \frac{\partial u}{\partial x_{1\alpha}} \left(\frac{\partial}{\partial v_{1\alpha}} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\partial}{\partial v_{2\alpha}} \right) \frac{\partial u}{\partial x_{1\gamma}} \left(\frac{\partial}{\partial v_{1\gamma}} - \frac{\partial}{\partial v_{2\gamma}} \right) e^{ikx_1} \Phi_M(v_2) \Phi_M(v_1) = \right. \\ &= -2 \frac{N-1}{V} \frac{k^2}{\beta m^2} \iint dx_1 dx_2 \frac{\delta^2 u}{\delta x_1^2} \end{aligned}$$

jest całką rozbieżną.

Zachodzi więc potrzeba znalezienia nowego równania kinetycznego. Jedną z prób podania takiego równania zawierała praca Van Leeuwena i Yipa [14]. Ich równanie jest następujące

$$\begin{aligned} h(v, v', ks) &= \delta(v-v') (s-ikv)^{-1} + \\ &+ \frac{N}{V} \int dv_1 dv_2 \delta(v-v_1) \Phi_M(v_2) [\langle k0 | g(r_1, r_2) T_{12} | k0 \rangle \cdot \\ &\cdot h(v_1, v', ks) + \langle k0 | g(r_1, r_2) T_{12} | 0k \rangle h(v_2, v', ks)] , \end{aligned}$$

gdzie

v, v' prędkość w chwili $t=0$ i w chwili t ,

$$h(\mathbf{v}, \mathbf{v}', k, z) = \frac{f(\mathbf{v}, \mathbf{v}', kz)}{\Phi_{\mathbf{H}}(\mathbf{v})},$$

$g(r_1, r_2)$ - dwucząstkowa równowagowa funkcja dystrybucyjna.

Równanie to może być stosowane dla niskich gęstości.

2. Ogólne równanie kinetyczne

2.1. Wyprowadzenie ogólnego równania kinetycznego

Zakładamy, że w chwili $t = 0$ rozkład N cząsteczek w przestrzeni fazowej dany jest przez funkcję równowagową

$$f_N^0 = \varphi_M(v_1) \dots \varphi_M(v_N) \frac{e^{-\beta U}}{Q}$$

Wprowadzamy operator Liouville'a /por. Dodatek I/

$$K_N = K_N^0 - \sum_{i < j} \Theta_{ij}, \quad K_N^0 = \sum_{i=1}^N \underline{v}_i \frac{\partial}{\partial \underline{r}_i},$$

$$\Theta_{ij} = \frac{\partial u_{ij}}{\partial \underline{r}_i} \left(\frac{1}{m_i} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_i} - \frac{1}{m_j} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_j} \right), \quad u_{ij} = u(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|)$$

Definiujemy funkcję

$$F_N(t) = e^{-tK_N} F_N(0), \quad F_N(0) = e^{i\underline{k}\underline{r}_1} f_N^0$$

Przy jej pomocy transformata fourierowska jednocząstkowej funkcji rozkładu można napisać w postaci

$$f(\underline{k}, \underline{v}_1, t) = \int d\underline{r}_1 e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^{N-1} F_N(t)$$

Funkcja ta spełnia warunek początkowy

$$f(\underline{k}, \underline{v}_1, 0) = \varphi_M(v_1)$$

Definiujemy jeszcze operator rzutowy

$$P \dots = e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{f_N^0(\underline{v}_1^N, \underline{r}_1^N)}{\varphi_M(v_1^N)} \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} \dots$$

który można znaleźć dla rozważanego problemu.

W wyniku działania na $F_N(t)$ otrzymuje się

$$/2.1/ \quad P F_N(t) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \frac{f_N^0}{\Phi_M(\mathbf{v}_1)} f(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, t)$$

W szczególności dla $t = 0$

$$/2.2/ \quad P F_N(0) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \frac{f_N^0}{\Phi_M(\mathbf{v}_1)} f(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, 0) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} f_N^0 = F_N(0)$$

A więc

$$(1 - P) F_N(0) = 0$$

Ponadto

$$\begin{aligned} /2.3/ \quad \int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} P F_N(t) &= \\ &= \int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \frac{f_N^0}{\Phi_M(\mathbf{v}_1)} f(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, t) = \\ &= f(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, t) \end{aligned}$$

ponieważ

$$\int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N \frac{f_N^0}{\Phi_M(\mathbf{v}_1)} = 1$$

Celem otrzymania równania kinetycznego /R.K./ będziemy postępowali według znanej metody [4], wychodząc z równania Liouville'a :

$$\frac{\partial}{\partial t} F_N(t) = -K_N F_N(t)$$

które można zapisać w sposób następujący:

$$\frac{\partial}{\partial t} [P F_N(t)] = -P K_N P F_N(t) - P K_N (1-P) F_N(t)$$

/2.4/

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1-P) F_N(t)] = -(1-P) K_N P F_N(t) - (1-P) K_N (1-P) F_N(t)$$

Dokonyjemy przekształcenia Laplace'a $t \rightarrow -iz$ obu równań układu. Transformata Laplace'a funkcji $F_N(t)$ dana jest wzorem

$$\tilde{F}_N(z) = \int_0^{\infty} dt e^{izt} F_N(t), \quad \text{Im } z > 0$$

albo symbolicznie

$$\tilde{F}_N(z) = \text{TrL } F_N(t)$$

Będziemy korzystać również z następujących zależności:

$$\text{TrL } \int_0^t f_1(\tau) f_2(t-\tau) d\tau = \tilde{f}_1(z) \tilde{f}_2(z)$$

$$\text{TrL } e^{at} = \frac{1}{-iz-a}$$

Liniami falistymi \sim oznaczone są transformaty Laplace'a.

Z równania /2.4/ oraz z równania /2.2/ wynika, że

$$-iz(1-P) \tilde{F}_N(z) - (1-P) F_N(0) =$$

$$= -(1-P)K_N P \tilde{F}_N(z) - (1-P)K_N (1-P) \widetilde{F}_N(z)$$

czyli, że

$$(1-P) \tilde{F}_N(z) = - [-iz + (1-P)K_N]^{-1} (1-P)K_N P \widetilde{F}_N(z)$$

Z równania /2.4₁/ oraz z równości ostatniej mamy

$$\text{TrL } \left[\frac{\partial}{\partial t} P F_N(t) \right] = - P K_N P \widetilde{F}_N(z) +$$

$$+ PK_N [-iz + (1-P)K_N]^{-1} (1-P)K_N P \widetilde{F}_N(z)$$

a po powrocie do funkcji oryginalnych

$$/2.5/ \quad \frac{\partial}{\partial t} PF_N(t) = - PK_N P F_N(t) + PK_N \int_0^t d\tau e^{-\tau(1-P)K_N} (1-P)K_N P F_N(t-\tau) .$$

Zastępujemy $PF_N(t)$ według /2.1/ , mnożymy obie strony przez $e^{-ik\underline{r}_1}$ i całkujemy po całej przestrzeni fazowej za wyjątkiem \underline{v}_1 .

Zwróćmy jeszcze uwagę, że

$$\int d\underline{r}^N d\underline{v}^{N-1} e^{-ik\underline{r}_1} \frac{\partial}{\partial t} PF_N(t) = \frac{\partial}{\partial t} \int d\underline{r}^N d\underline{v}^{N-1} e^{-ik\underline{r}_1} PF_N(t) = \frac{\partial}{\partial t} f(k, \underline{v}_1, t) ,$$

ponieważ P nie zależy od czasu ani od prędkości \underline{v}_1 .

Również możemy uprościć wyrażenie:

$$\begin{aligned} & \int d\underline{r}^N d\underline{v}^{N-1} e^{-ik\underline{r}_1} PK_N PF_N(t) = \\ & = \int d\underline{r}^N d\underline{v}^{N-1} e^{-ik\underline{r}_1} PK_N e^{ik\underline{r}_1} \frac{r_N^0}{\varphi_M(\underline{v}_1)} f(k, \underline{v}_1, t) = \\ & = \int d\underline{r}^N d\underline{v}^{N-1} e^{-ik\underline{r}_1} e^{ik\underline{r}_1} \frac{r_N^0}{\varphi_M(\underline{v}_1)} \int d\underline{r}^N d\underline{v}^{N-1} e^{-ik\underline{r}_1} \\ & \quad \left[\sum_{i=1}^N v_i \frac{\partial}{\partial \underline{r}_i} - \sum_{i < j} \Theta_{ij} \right] e^{ik\underline{r}_1} \frac{r_N^0}{\varphi_M(\underline{v}_1)} f(k, \underline{v}_1, t) \\ & = ik\underline{v}_1 f(k, \underline{v}_1, t) , \end{aligned}$$

gdyż drugi składnik w nawiasie kwadratowym daje po scałkowaniu wkład zerowy.

W następstwie tych operacji równanie /2.5/ przechodzi w

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{\partial}{\partial t} + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 \right) f(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, t) = \\
 /2.6/ & \int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} P_{K_N} \int_0^t d\tau e^{-\tau(1-P)K_N} (1-P)K_N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \\
 & \frac{r_N^0}{\Phi_M(\mathbf{v}_1)} f(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, t-\tau)
 \end{aligned}$$

Jest to ogólna postać R.K. Opisuje ono poprawnie funkcję $f(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, t)$ nawet dla czasów $t \rightarrow 0$, co wykazemy dalej.

Po dokonaniu przekształcenia Laplace'a obydwu stron równania /2.6/ otrzymujemy

$$\begin{aligned}
 & (-iz + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1) \tilde{f}(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, z) - \Phi_M(\mathbf{v}_1) = \\
 /2.7/ & \int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} P_{K_N} \frac{1}{-iz + (1-P)K_N} (1-P)K_N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \frac{r_N^0}{\Phi_M(\mathbf{v}_1)} \tilde{f}(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, z)
 \end{aligned}$$

Prawą stronę ostatniego równania oznaczamy przez $\tilde{\mathcal{G}}(\mathbf{k}, z)$.
 $\tilde{f}(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, z)$.

Wtedy równanie /2.6/ możemy zapisać w postaci

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 \right) f(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, t) = \int_0^t \mathcal{G}(\mathbf{k}, \tau) f(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, t-\tau) d\tau$$

przy czym

$$\text{TrL } \mathcal{G}(\mathbf{k}, \tau) = \tilde{\mathcal{G}}(\mathbf{k}, z)$$

Operator $\mathcal{G}(\mathbf{k}, \tau)$ nazywamy operatorem zderzeń.

2.2. Wyznaczenie operatora zderzeń

Prawą stroną R.K. /2.7/ można również zapisać następująco:

$$\tilde{G}(\underline{k}, z) \tilde{f}(\underline{k}, z, \underline{v}_1) = \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} K_N \frac{1}{-iz} \frac{1}{1 - \frac{1}{iz} (1-P)K_N} \cdot (1-P)K_N e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{f_N^0}{\varphi_M(\underline{v}_1)} \tilde{f}(\underline{k}, \underline{v}_1, z)$$

W powyższych wyrażeniach operator K_N bywał zapisywany w argumencie funkcji wykładniczej lub ułamkowej co należy rozumieć jako zapis skrótowy odpowiedniego szeregu Taylora. To znaczy przez e^X rozumiemy $\sum_{n \geq 0} \frac{1}{n!} X^n$, przez X^{-1} rozumiemy $\sum_{n \geq 0} (-1)^n (X-1)^n$.

Zatem

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\underline{k}, z) \tilde{f}(\underline{k}, z, \underline{v}_1) &= \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} K_N \frac{1}{-iz} \\ /2.8/ \quad \sum_{n=0} \left[\frac{1}{iz} (1-P)K_N \right]^n (1-P)K_N e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{f_N^0}{\varphi_M(\underline{v}_1)} \tilde{f}(\underline{k}, \underline{v}_1, z) &= \\ &= - \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} K_N \sum_{n=1} \left[\frac{1}{iz} (1-P)K_N \right]^n \\ &\quad e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{f_N^0}{\varphi_M(\underline{v}_1)} f(\underline{k}, \underline{v}_1, z) \end{aligned}$$

Wypiszemy kilka pierwszych składników sumy stanowiącej $\tilde{G}(\underline{k}, z)$

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\underline{k}, z) = & - \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} \left[\frac{1}{iz} (K_N K_N - K_N P K_N) + \right. \\ & + \left(\frac{1}{iz} \right)^2 (K_N K_N K_N - K_N K_N P K_N - K_N P K_N K_N + K_N P K_N P K_N) + \\ & + \left(\frac{1}{iz} \right)^3 (K_N K_N K_N K_N - K_N K_N K_N P K_N - K_N K_N P K_N K_N + \\ & - K_N P K_N K_N K_N + K_N K_N P K_N P K_N + K_N P K_N K_N P K_N + \\ & \left. + K_N P K_N P K_N K_N - K_N P K_N P K_N P K_N) + \dots \right] e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{f_N^0}{\Phi_M(v_1)} \end{aligned}$$

Z drugiej strony zauważamy, że

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{-iz} \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{1}{1 - \frac{1}{iz} K_N} e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{f_N^0}{\Phi_M(v_1)} \right\}^{-1} = \\ & = -iz \frac{1}{\int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} \left[1 + \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{1}{iz} K_N \right)^l \right] e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{f_N^0}{\Phi_M(v_1)}} = \\ & = -iz \frac{1}{1 + \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{1}{iz} K_N \right)^l e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{f_N^0}{\Phi_M(v_1)}} = \\ & = -iz \left\{ 1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \left[\int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{iz} K_N^l e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{f_N^0}{\Phi(v_1)} \right]^m \right\} \\ & = -iz \left\{ 1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} \right. \\ & \quad \left. \sum_{l_1=1}^{\infty} \left(\frac{K_N}{iz} \right)^{l_1} P \sum_{l_2=1}^{\infty} \left(\frac{K_N}{iz} \right)^{l_2} P \sum_{l_3=1}^{\infty} \left(\frac{K_N}{iz} \right)^{l_3} \dots P \sum_{l_m=1}^{\infty} \left(\frac{K_N}{iz} \right)^{l_m} e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{f_N^0}{\Phi_M(v_1)} \right\} \\ & \underbrace{\hspace{15em}}_{\text{iloczyn } m \text{ sum}} \end{aligned}$$

zgodnie z definicją operatora P . Składniki w ostatnim wyrażeniu można pogrupować wg potęg $\frac{1}{iz}$. Przy $\left(\frac{1}{iz}\right)^n$ występuje czynnik

$$\int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{m=1}^{n+1} (-)^{m+1} \sum_{l'+l''+\dots+l^{(m)}=n+1} K_N^{l'} PK_N^{l''} PK_N^{l'''} \dots$$

$$\dots PK_N^{l^{(m)}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{f_N^0}{\Phi_M(\mathbf{v}_1)}$$

przy czym druga w kolejności suma jest rozciągnięta na wszystkie $l', l'', \dots, l^{(m)} \geq 1$ spełniające podany warunek $l' + l'' + \dots + l^{(m)} = n + 1$.

Dowodziemy przez indukcję, że zachodzi

$$/2.9/ \left\{ \frac{1}{-iz} \int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{1}{1 - \frac{1}{iz} K_N} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{f_N^0}{\Phi_M(\mathbf{v}_1)} \right\}^{-1} + iz - i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 =$$

$$= - \hat{G}(k, z)$$

czyli, że

$$-iz \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{iz}\right)^n \sum_{m=1}^n (-)^m \sum_{l'+l''+\dots+l^{(m)}=n} \int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} K_N^{l'} PK_N^{l''} \dots PK_N^{l^{(m)}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{f_N^0}{\Phi_M(\mathbf{v}_1)} \right\} +$$

$$+ iz - i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{iz}\right)^n \int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} K_N (K_N - PK_N)^n e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{f_N^0}{\Phi_M(\mathbf{v}_1)}$$

Ponieważ

$$\int d\mathbf{y}^{N-1} d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} K_N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \frac{r_N^0}{\varphi_M(\mathbf{v}_1)} = i\mathbf{k}\mathbf{v}_1,$$

wystarcza dziewięć równości następującej

$$\begin{aligned} /2.10/ \quad & \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{1}{iz}\right)^{n-1} \sum_{m=1}^n (-)^m \\ & \sum_{\substack{l'+l''+\dots+l^{(m)}=n \\ l', l'', \dots, l^{(m)} \geq 1}} \int d\mathbf{y}^{N-1} d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} K_N^{l'} PK_N^{l''} \dots PK_N^{l^{(m)}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \frac{r_N^0}{\varphi_M(\mathbf{v}_1)} = \\ & = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{iz}\right)^n \int d\mathbf{y}^{N-1} d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} K_N (K_N - PK_N)^n e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \frac{r_N^0}{\varphi_M(\mathbf{v}_1)} \end{aligned}$$

lub

$$\begin{aligned} /2.11/ \quad & \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{iz}\right)^n \sum_{m=1}^{n+1} (-)^m \\ & \sum_{\substack{l'+l''+\dots+l^{(m)}=n \\ l', l'', \dots, l^{(m)} \geq 1}} \int d\mathbf{y}^{N-1} d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} K_N^{l'} PK_N^{l''} \dots PK_N^{l^{(m)}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \frac{r_N^0}{\varphi_M(\mathbf{v}_1)} = \\ & = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{iz}\right)^n \int d\mathbf{y}^{N-1} d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} K_N (K_N - PK_N)^n e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \frac{r_N^0}{\varphi_M(\mathbf{v}_1)} \end{aligned}$$

Porównujemy wyrazy przy tych samych potęgach $\left(\frac{1}{iz}\right)^n$ po obu stronach

równania /2.11/. Zgodnie z Dodatkiem IV

$$\begin{aligned}
 K_N [K_N + (-PK_N)]^n &= \\
 &= K_N \sum_{\substack{k' + n' + k'' + n'' + \dots + k^{(n)} + n^{(n)} = n \\ k', n', \dots, k^{(n)}, n^{(n)} \geq 0}} K_N^{k'} (-PK_N)^{n'} K_N^{k''} (-PK_N)^{n''} \dots K_N^{k^{(n)}} (-PK_N)^{n^{(n)}} \\
 &= \sum_{\substack{k' + n' + k'' + n'' + \dots + k^{(n)} + n^{(n)} = n \\ k', n', \dots, k^{(n)}, n^{(n)} \geq 0}} K_N^{k'+1} \underbrace{(-PK_N) (-PK_N) \dots (-PK_N)}_{n \text{ razy operator } P} K_N^{k'+1} \dots \\
 &\quad \dots K_N^{k^{(n)}} (-PK_N)^{n^{(n)}}
 \end{aligned}$$

Sumę tę, wykluczysz przyjmowanie przez wskaźniki wartości zerowych łatwo przekształcić do postaci /z której wynika równość /2.11/ a więc i /2.9//:

$$K_N [K_N + (-PK_N)]^n = \sum_{n=1}^{n+1} (-)^m \sum_{\substack{l' + l'' + \dots + l^{(m)} = n \\ l', l'', \dots, l^{(m)} \geq 0}} K_N^{l'} PK_N^{l''} \dots PK_N^{l^{(m)}} ,$$

gdzie

$m = n' + n'' + \dots + n^{(m)}$ oznacza krotność występowania operatora P w danym składniku potęgi dwumianu.

Można więc napisać

$$\begin{aligned}
 /2.12/ \quad \zeta(k, z) &= -iz + ik\underline{v}_1 + \\
 &\rightarrow \left[\int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N e^{-ik\underline{r}_1} Y_N^0 \frac{1}{-iz + K_N} e^{ik\underline{r}_1} \frac{1}{\Phi_M(\underline{v}_1)} \right]^{-1}
 \end{aligned}$$

Po wprowadzeniu oznaczenia

$$\dots = \int dv^{N-1} dr^N f_N^0 e^{-ikr_1} \dots e^{ikr_1} \Phi_M^{-1}(v_1)$$

i spostrzeżeniu, że

$$\frac{1}{-iz + K_N^0} = \frac{1}{-iz + ikv_1}$$

oraz po skorzystaniu z przemienności

$$/2.13/ \quad K_N f_N^0 \dots = f_N^0 K_N \dots$$

operator zderzeń /2.12/ przyjmuje postać

$$\tilde{\mathcal{G}}(k, z) = \mathcal{R}_0^{-1} - \mathcal{R}^{-1}$$

albo równoważnie

$$/2.14/ \quad \mathcal{R} \tilde{\mathcal{G}}(k, z) \mathcal{R}_0 = \mathcal{R} - \mathcal{R}_0$$

gdzie

$$\mathcal{R}_0 = \frac{1}{-iz + K_N^0}, \quad \mathcal{R} = \frac{1}{-iz + K_N}$$

2.3. Niektóre własności ogólnego równania kinetycznego.

Można się przekonać, że ogólne R.K. /2.6/ jest nieodwracalne w czasie tzn. zmienia swą postać po zamianie t na $-t$ i v_i na $-v_i$, $i = 1, \dots, N$. Jest to zgodne z ogólną prawidłowością znaną przez Zwanziga [4], że równanie na PF_N jest nieodwracalne, mimo że równanie na F_N /równanie Liouville'a/ jest równaniem odwracalnym.

R.K. /2.6/ opisuje poprawnie zachowanie funkcji f dla małych t . Sprawdźmy to odnajdując na jego podstawie momenty pra-

wa rozproszenia. Ograniczymy się do odtworzenia pierwszych czterech momentów. R.K. /2.6/ możemy zapisać w postaci

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + ikv_1 \right) f = \mathcal{J}(t)$$

gdzie

$$\mathcal{J}(t) = \int_0^t \mathcal{G}(\tau) f(t - \tau) d\tau$$

Różniczkujemy trzykrotnie obie strony R.K. względem czasu t w chwili $t = 0$.

Dostajemy

$$f'(0) = -ikv_1 f(0) = -ikv_1 \Phi_M(v_1)$$

$$f''(0) = -ikv_1 f'(0) + \mathcal{J}'(0)$$

$$f'''(0) = -ikv_1 f''(0) + \mathcal{J}''(0) = -ikv_1 \left[-ikv_1 f'(0) + \mathcal{J}'(0) \right] + \mathcal{J}''(0)$$

$$f^{IV}(0) = -ikv_1 f'''(0) + \mathcal{J}'''(0) = -ikv_1 \left\{ -ikv_1 \left[-ikv_1 f'(0) + \mathcal{J}'(0) \right] + \mathcal{J}''(0) \right\} + \mathcal{J}'''(0)$$

przy czym

$$\mathcal{J}(0) = 0, \quad \mathcal{J}'(0) = \mathcal{G}(0) f(0)$$

$$\mathcal{J}''(0) = \mathcal{G}'(0) f(0) + \mathcal{G}''(0) f(0)$$

$$\mathcal{J}'''(0) = \mathcal{G}''(0) f(0) + \mathcal{G}'''(0) f(0) + \mathcal{G}^{IV}(0) f(0)$$

Wartości kolejnych pochodnych czasowych operatora \mathcal{G} w chwili $t = 0$ wynoszą

$$/2.15/ \quad \mathcal{G}^{(n)}(k, 0) = \int dY^{N-1} dX^N e^{-ikX_1 K_N} (K_N - PK_N)^n e^{ikX_1 K_N} \frac{f_N^0}{\Phi_M(v_1)},$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

Zauważamy, że ponieważ można przekomutować na lewo funkcję f_N^0 ,
to

$$G_f^{(n)}(k, 0) f(0) = G_f^{(n)}(k, 0) \Phi_M(v_1) = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Wynika stąd w szczególności, że $f'(0) = 0$, a ponadto, że do
znalezienia $f''(0)$ i $f'''(0)$ wystarczy wyznaczyć tylko $G_f(0)$ i
 $G_f'(0)$.

Znajdujemy, korzystając z postaci operatorów K_N i P , że

$$G_f(0) = \frac{1}{m} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} \right\rangle \left(1 + v_1 \frac{\partial}{\partial v_1} + \frac{1}{\beta m} \frac{\partial^2}{\partial v_1 \partial v_1} \right), \quad r_1 = [x_1, y_1, z_1]$$

$$G_f'(0) = \frac{1}{m} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} \right\rangle \left[2kv_1 + (kv_1) v_1 \frac{\partial}{\partial v_1} + \frac{k}{\beta m} \frac{\partial}{\partial v_1} + \frac{kv_1}{\beta m} \frac{\partial}{\partial v_1 \partial v_1} \right]$$

Przeto

$$G_f(0) f'(0) = \frac{1}{m} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} \right\rangle kv_1 \Phi_M(v_1)$$

$$G_f(0) f''(0) = -\frac{2}{m} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} \right\rangle \left[\frac{k^2}{\beta m} - (kv_1)^2 \right] \Phi_M(v_1)$$

$$G_f'(0) f'(0) = -\frac{1}{m} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} \right\rangle \left[\frac{k^2}{\beta m} - (kv_1)^2 \right] \Phi_M(v_1)$$

Moment n-tego rzędu wynosi

$$(-1)^n I_s^{(n)}(k, 0) = \int f^{(n)}(k, 0) dv_1.$$

Widać więc, że momenty rzędu nieparzystego znikają, ponieważ w
wyrażeniu podcałkowym występuje nieparzysta funkcja v_1 .

Zas

$$I_s^{(2)} = \int (-kv_1)^2 \Phi_M(v_1) dv_1 = \frac{k^2}{\beta m}$$

$$\begin{aligned} \Gamma_s^{(4)} &= \int \left\{ (\underline{k}\underline{v}_1)^4 + \frac{1}{m} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} \right\rangle \left[2(\underline{k}\underline{v}_1)^2 - \frac{k^2}{\beta m} \right] \right\} \Phi_{\underline{K}}(v_1) dv_1 \\ &= 3 \frac{k^4}{(\beta m)^2} + \frac{k^2}{\beta m^2} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_1} \right\rangle, \end{aligned}$$

co jest zgodne z wynikami bezpośrednich obliczeń podanych w Dodatku II.

2.4. Wyprowadzenie operatora zderzeń dla niskich gęstości.

W gazie rozrzedzonym na ruch danej cząstki /nr 1/ może wpłynąć szereg kolejnych nieskorelowanych zderzeń z pojedynczymi cząstkami /nr 2, ..., N/, z których żadna nie jest wyróżniona, a operator zderzenia sprowadza się do operatora opisującego pojedyncze zderzenia binarne. Oznacza to, że średniowanie z wagą $f_N^0 \Phi_M(v_1)^{-1}$ względem zmiennych $r_1, r_2, \dots, r_N, v_2 \dots v_N$ daje się zastąpić przez wziętą N-1 razy średnią względem r_1, r_2, v_2 z wagą $\frac{1}{V^2} \Phi_M(v_2) \exp(-\beta u_{12})$, co odpowiada liniowemu względem q przybliżeniu operatora \mathcal{G} . Przedstawimy dwa sposoby dokonania tego przybliżenia.

2.4.1. Pierwszy sposób uzyskania R.K. dla niskich potęg gęstości.

Zapiszmy, na razie formalnie rozwinięcie operatorów \mathcal{R} i $\tilde{\mathcal{G}}$ występujących w równaniu /2.14/ w szereg potęg gęstości: $q = N/V$

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= \mathcal{R}_0 + q \mathcal{R}_1 + q^2 \mathcal{R}_2 + \dots \\ /2.16/ \\ \tilde{\mathcal{G}} &= \mathcal{G}_0 + q \mathcal{G}_1 + q^2 \mathcal{G}_2 + \dots \end{aligned}$$

Wstawiamy to rozwinięcie do /2.14/; po porównaniu współczynników przy tych samych potęgach q otrzymujemy

$$\begin{aligned} \zeta_0 &= 0 \\ \zeta_1 &= \tilde{R}_0^{-1} \tilde{R}_1 \tilde{R}_0^{-1} \\ \zeta_2 &= \tilde{R}_0^{-1} [\tilde{R}_2 - \tilde{R}_1 \tilde{R}_0^{-1} \tilde{R}_1] \tilde{R}_0^{-1} \end{aligned}$$

Celem znalezienia \tilde{R}_1 , dokonujemy analizy potęg gęstości rozwiązując \tilde{R} według zderzeń podwójnych jak następuje.

Przez iterację wyrażenia, [41]

$$\tilde{R} = \tilde{R}_0 + \tilde{R}_0 \sum_{\alpha} \Theta_{\alpha} \tilde{R},$$

gdzie wskaźnik sumacyjny α przebiega wszystkie pary liczb utworzone ze zbioru $1 \dots N$, otrzymuje się

$$\begin{aligned} \tilde{R} &= \tilde{R}_0 + \tilde{R}_0 \sum_{\alpha} \Theta_{\alpha} \tilde{R}_0 + \tilde{R}_0 \sum_{\alpha} \Theta_{\alpha} \tilde{R}_0 \sum_{\beta} \Theta_{\beta} \tilde{R}_0 + \dots = \\ &= \tilde{R}_0 + \sum_{\alpha} \tilde{R}_0 \Theta_{\alpha} \tilde{R}_0 + \sum_{\alpha} \tilde{R}_0 \Theta_{\alpha} \tilde{R}_0 \Theta_{\alpha} \tilde{R}_0 + \sum_{\substack{\alpha \\ \beta \\ \alpha \neq \beta}} \tilde{R}_0 \Theta_{\alpha} \tilde{R}_0 \Theta_{\beta} \tilde{R}_0 + \dots \end{aligned}$$

Spostrzegamy, że wkład rzędu q wnoszą do \tilde{R} tylko człony z pojedynczą sumą względem α . Wkład ten jest odpowiednikiem $q \tilde{R}_1$ z równania /2.16/ i po skorzystaniu z symetrii indeksów cząstek może być zapisany w postaci

$$q \tilde{R}_1 = (N-1) \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{v}^{N-1} \tilde{r}_N^0 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \tilde{R}_0 (\Theta_{12} + \Theta_{12} \tilde{R}_0 \Theta_{12} + \Theta_{12} \tilde{R}_0 \Theta_{12} \tilde{R}_0 \Theta_{12} + \dots) \tilde{R}_0 \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_1) \varphi_M^{-1}(\mathbf{v}_1)$$

Łatwo widać, że typowy składnik ostatniego wzoru

$$\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{v}^{N-1} \tilde{r}_N^0 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \frac{1}{-iz + K_N^0} \Theta_{12} \frac{1}{-iz + K_N^0} \dots \Theta_{12} \frac{1}{-iz + K_N^0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \varphi_M^{-1}(\mathbf{v}_1)$$

jest równy

$$\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{v}^{N-1} \tilde{r}_N^0 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \frac{1}{-iz + K_2^0} \Theta_{12} \frac{1}{-iz + K_2^0} \dots \Theta_{12} \frac{1}{-iz + K_2^0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \varphi_M^{-1}(\mathbf{v}_1),$$

gdyż operatory $\mathbf{v}_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j}$, $j > 2$, występujące w K_N^0 mogą dawać jedynie zera w działaniu na funkcje zmiennych $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$.

Zatem po zdefiniowaniu

$$T_{12} = \Theta_{12} + \Theta_{12} \frac{1}{-iz+K_2^0} \Theta_{12} + \dots;$$

$$\text{czyli } T_{12} = \Theta_{12} + \Theta_{12} \frac{1}{-iz+K_2} T_{12}$$

mamy

$$\begin{aligned} e^{\mathcal{R}_1} &= (N-1) \int d\mathbf{v}_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}^{N-2} e^{-\beta U} / Q \\ &\int d\mathbf{v}^{N-2} \prod_{j=2}^N \varphi_M(\mathbf{v}_j) e^{-ikr_1} \frac{1}{-iz+K_2^0} T_{12} \frac{1}{-iz+K_2^0} e^{ikr_1} \varphi_M^{-1}(\mathbf{v}_1). \end{aligned}$$

Lecz

$$(N-1) \int d\mathbf{r}^{N-2} e^{-\beta U} / Q = \frac{N}{V^2} g(r_{12}).$$

Dla gazu rozrzedzonego

$$g(r_{12}) = e^{-\beta u_{12}}$$

i stąd po zdefiniowaniu

$$\begin{aligned} R_0(12) &= \frac{1}{-iz+K_2^0}, \\ \text{i wykonaniu } \int d\mathbf{v}^{N-2}, \\ e^{\mathcal{R}_1} &= \frac{N}{V} \int d\mathbf{v}_2 \int \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{V} e^{-\beta u_{12}} \varphi_M(\mathbf{v}_1) \varphi_M(\mathbf{v}_2) e^{-ikr_1} R_0(12) T_{12} \cdot \\ &\cdot R_0(12) e^{ikr_1} \varphi_M^{-1}(\mathbf{v}_1) \end{aligned}$$

Zauważamy, że

$$R_2(12) = R_0(12) + R_0(12) \Theta_{12} R_0(12) + \dots,$$

czyli

$$/2.17/ \quad R_2(12) = R_0(12) + R_0(12)T_{12} R_0(12),$$

gdzie

$$R_2(12) = \frac{1}{-iz + K_2}$$

i stąd

$$R_0(12)T_{12} R_0(12) = R_2(12) - R_0(12)$$

W rezultacie operator zderzeń dla małych gęstości

$$G_{12}(k, z) = \varrho G_1 = (-iz + ikv_1) \varrho \overset{\wedge\wedge\wedge}{R}_1(-iz + ikv_1) =$$

$$= (-iz + ikv_1) \frac{N}{V} \int d\mathbf{v}_2 \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{V} e^{-\beta u_{12}} \varphi_M(v_1) \varphi_M(v_2) e^{-ikr_1} [R_2(12) - R_0(12)] e^{ikr_1} \cdot \varphi_M^{-1}(v_1) (-iz + ikv_1)$$

/2.18/

2.4.2. Drugi sposób uzyskania R.K. dla niskich gęstości

Rozłóżmy operator

$$G(k, \tau) = \int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N e^{-ikr_1} K_N e^{-\tau(1-P)K_N} (1-P)K_N e^{ikr_1} \frac{r_N^0}{\Phi_M(v_1)}$$

w szereg Taylora względem τ

$$G(k, \tau) = \sum_{n \geq 0} \frac{(-\tau)^n}{n!} G^{(n)}(k, 0).$$

gdzie $G^{(n)}(k, 0)$ dane jest wzorem /2.15/. Zanalizujmy ze względu na potęgę ϱ funkcję powstałą z działania $G^{(n)}(k, 0)$ na dowolną funkcję $f(v_1)$:

$$\mathcal{G}_f^{(n)}(\underline{k}, 0) f(\underline{v}_1) = \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} K_N (K_N - PK_N)^n e^{i\underline{k}\underline{r}_1} K_N \frac{f_N^0}{\Phi_M(\underline{v}_1)} f(\underline{v}_1)$$

Obliczamy wykorzystując /2.13/

$$\begin{aligned} (K_N - PK_N)^n e^{i\underline{k}\underline{r}_1} f_N^0 \dots &= (K_N - PK_N)^{n-1} (K_N - PK_N) e^{i\underline{k}\underline{r}_1} f_N^0 \dots = \\ &= (K_N - PK_N)^{n-1} f_N^0 e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \left[i\underline{k}\underline{v}_1 + K_N - \frac{1}{\Phi_M(\underline{v}_1)} \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N (i\underline{k}\underline{v}_1 + K'_N) \right] \dots = \\ &= (K_N - PK_N)^{n-2} f_N^0 e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \left[i\underline{k}\underline{v}_1 + K_N - \frac{1}{\Phi_M(\underline{v}_1)} \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N (i\underline{k}\underline{v}_1 + K''_N) \right] \cdot \\ &\quad \cdot \left[i\underline{k}\underline{v}_1 + K_N - \frac{1}{\Phi_M(\underline{v}_1)} \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N (i\underline{k}\underline{v}_1 + K'_N) \right] \dots \end{aligned}$$

gdzie K'_N , K''_N oznaczają operatory K_N zapisane we współrzędnych z primami, bisami itd.

Po wprowadzeniu operatora

$$P^* \dots = \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N f_N^0 \frac{1}{\Phi_M(\underline{v}_1)} \dots$$

i po wykonaniu działania K_N występującego najbardziej na prawo można napisać

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_f^{(n)}(\underline{k}, 0) f(\underline{v}_1) &= \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N f_N^0 (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_N) \left[i\underline{k}\underline{v}_1 + K_N - P^* (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_N) \right]^n \\ &\quad + P_1 \frac{\partial}{\partial \underline{v}_1} \frac{f(\underline{v}_1)}{\Phi_M(\underline{v}_1)} \end{aligned}$$

Oznaczamy przez

$$\chi = \chi(\underline{r}^N, \underline{v}_1) = -\frac{1}{m_1} \frac{\partial U}{\partial \underline{r}_1} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_1} \frac{f(\underline{v}_1)}{\Phi_M(\underline{v}_1)}$$

Wtedy dla $n > 0$ możemy napisać

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^{(n)}(\underline{k}, 0) f(\underline{v}_1) &= \\ &= \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N f_N^0(\underline{k}\underline{v}_1, (\underline{k}\underline{v}_1 + K_N)) \left[\underline{k}\underline{v}_1 + K_N - P^*(\underline{k}\underline{v}_1 + K_N) \right]^{n-1} \chi \\ &+ \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N f_N^0(K_N, (\underline{k}\underline{v}_1 + K_N)) \left[\underline{k}\underline{v}_1 + K_N - P^*(\underline{k}\underline{v}_1 + K_N) \right]^{n-1} \chi \\ &- \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N f_N^0(\underline{k}\underline{v}_1 + K_N) \frac{1}{\Phi_M(\underline{v}_1)} \int d\underline{v}'^{N-1} d\underline{r}'^N f_N^0(\underline{k}\underline{v}_1 + K_N') \cdot \\ &\quad \cdot \left[\underline{k}\underline{v}_1 + K_N - P^*(\underline{k}\underline{v}_1 + K_N) \right]^{n-1} \chi \end{aligned}$$

Składnik $\underline{k}\underline{v}_1$ /wraz z odpowiednim czynnikiem/ w pierwszym nawiasie ostatniego wiersza znosi się z pierwszym wierszem prawej strony /P.S/ wypisanej równości, drugi składnik K_N w tymże nawiasie znika po scałkowaniu ze względu na nieparzystość w zmiennych przestrzennych.

Więc

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^{(n)}(\underline{k}, 0) f(\underline{v}_1) &= \\ /2.19/ &= \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N f_N^0(K_N, (\underline{k}\underline{v}_1 + K_N)) \left[\underline{k}\underline{v}_1 + K_N - P^*(\underline{k}\underline{v}_1 + K_N) \right]^{n-1} \chi \end{aligned}$$

czyli dla $n > 1$

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^{(n)}(\underline{k}, 0) f(\underline{v}_1) &= \\ /2.20/ &= \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N f_N^0(K_N, (\underline{k}\underline{v}_1 + K_N))^2 \left[\underline{k}\underline{v}_1 + K_N - P^*(\underline{k}\underline{v}_1 + K_N) \right]^{n-2} \chi \\ &- \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N f_N^0(K_N, (\underline{k}\underline{v}_1 + K_N)) P^*(\underline{k}\underline{v}_1 + K_N) \cdot \\ &\quad \cdot \left[\underline{k}\underline{v}_1 + K_N - P^*(\underline{k}\underline{v}_1 + K_N) \right]^{n-2} \chi \end{aligned}$$

* celu dalszego przekształcenia tej równości zauważamy, że funkcja $\alpha(v_1)$ zdefiniowana jako

$$\alpha(v_1) = P^* (i\mathbf{k}v_1 + K_N) \left[i\mathbf{k}v_1 + K_N - P^* (i\mathbf{k}v_1 + K_N) \right]^{N-2} \chi$$

jest przynajmniej rzędu $\varrho = \frac{N}{V}$, ze względu na obecność czynnika χ /zawierającego sumę $N-1$ wyrazów, z których każdy da ten sam wkład przy uśrednianiu/.

Odjemnik po P.S. równości /2.20/

$$\int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N f_N^0 K_N (i\mathbf{k}v_1 + K_N) \alpha(v_1)$$

możemy przedstawić jako sumę dwu składników.

Pierwszy składnik

$$\int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N f_N^0 K_N i\mathbf{k}v_1 \alpha(v_1) = -\frac{1}{m_1} \int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N f_N^0 \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial v_1} i\mathbf{k}v_1 \alpha(v_1) = 0$$

na skutek symetrii przestrzennej. Drugi składnik (*)

$$\begin{aligned} /2.21/ \quad & \int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N f_N^0 K_N K_N \alpha(v_1) = \\ & = \int d\mathbf{v}^{N-1} d\mathbf{r}^N f_N^0 \left(v_1 \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_1 \partial \mathbf{r}_1} - \frac{1}{m_1} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial v_1} \right) \left(-\frac{1}{m_1} \right) \frac{\partial \alpha(v_1)}{\partial v_1} \\ & = \frac{N}{V} \int d\mathbf{v}_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{V} \mathcal{E}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \left(v_1 \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial \mathbf{r}_1 \partial \mathbf{r}_1} - \frac{1}{m_1} \frac{\partial u_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial u_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial v_1} \right) \\ & \quad \cdot \left(-\frac{1}{m_1} \right) \frac{\partial \alpha(v_1)}{\partial v_1} \end{aligned}$$

jest o jeden rząd potęgi $\varrho = N/V$ wyższy od $\alpha(v_1)$. Lecz wykazaliśmy, że $\alpha(v_1)$ jest przynajmniej rzędu ϱ , więc składnik /2.21/ stanowi wyraz przynajmniej rzędu ϱ^2 i jako taki powinien być w przyjętym założeniu "gazu zderzeń binarnych" pominięty.

Dlatego /2.20/ przybliżamy do postaci

$$\begin{aligned} /2.22/ \quad \mathcal{G}^{(n)}(k,0) f(v_1) &= \\ &= \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N f_N^0 K_N (i\underline{k}v_1 + K_N)^2 [i\underline{k}v_1 + K_N - P^*(i\underline{k}v_1 + K_N)]^{n-2} \chi \end{aligned}$$

Dokonując z /2.22/ (n-2)-krotnie przekształceń analogicznych do tych, które były wykonane z /2.19/ znajdujemy każdorazowo, że człon z P^* podnosi rząd gęstości; najniższy rząd gęstości w operatorze $\mathcal{G}^{(n)}$ jest zatem dany przez

$$\mathcal{G}^{(n)}(k,0) f(v_1) = \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N f_N^0 K_N (i\underline{k}v_1 + K_N)^n \chi.$$

Dowiedziemy teraz przez indukcję, iż z dokładnością do wyrazów rzędu N^2 i wyższych, które po uśrednieniu stają się rzędu $\geq \varrho^2$ zachodzi

$$\begin{aligned} (i\underline{k}v_1 + K_N)^n \left(-\frac{1}{m_1}\right) \frac{\partial U}{\partial r_1} w(v_1) &= \\ &= \sum_{j=2}^N (i\underline{k}v_1 + K_{1j})^n \left(-\frac{1}{m_1}\right) \frac{\partial u_{1j}}{\partial r_1} w(v_1) \end{aligned}$$

przy czym $w(v_1) = \frac{\delta}{\delta v_1} \cdot \frac{f(v_1)}{\Phi_M(v_1)}$

Definiujemy

$$\underline{F}_i = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial U}{\partial r_i}, \quad \underline{F}_{ij} = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_i}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N, \quad i \neq j$$

$n = 1$

$$\begin{aligned}
 (i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 + K_N) \underline{F}_1 w(\mathbf{v}_1) &= \\
 &= \sum_{j=2}^N \left(i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \underline{F}_{1j} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} + \mathbf{v}_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} - \underline{F}_{1j} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_j} \right) \underline{F}_{1j} w(\mathbf{v}_1) \\
 &= \sum_{j=2}^N \sum_{l=2}^N \left(\underline{F}_{jl} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_j} + \underline{F}_{1l} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} + \mathbf{v}_l \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_l} + \underline{F}_l \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_l} \right) \underline{F}_{1j} w(\mathbf{v}_1) \\
 &\quad j \neq l
 \end{aligned}$$

Lecz wkład od sumy podwójnej jest rzędu N^2 ; zostaje więc od-
rzucony i

$$(i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 + K_N) \underline{F}_1 w(\mathbf{v}_1) = \sum_{j=2}^N (i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 + K_{1j}) \underline{F}_{1j} w(\mathbf{v}_1)$$

$n = p$

Zakładamy

$$(i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 + K_N)^P \underline{F}_1 w(\mathbf{v}_1) = \sum_{j=2}^N (i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 + K_{1j})^P \underline{F}_{1j} w(\mathbf{v}_1)$$

$n = p + 1$

$$\begin{aligned}
 (i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 + K_N)^{p+1} \underline{F}_1 w(\mathbf{v}_1) &= (i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 + K_N) (i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 + K_N)^P \underline{F}_1 w(\mathbf{v}_1) = \\
 &= (i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 + K_N) \sum_{j=2}^N (i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 + K_{1j})^P \underline{F}_{1j} w(\mathbf{v}_1)
 \end{aligned}$$

Zajmijmy się członem

$$K_N \sum_{j=2}^N (i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 + K_{1j})^P \underline{F}_{1j} w(\mathbf{v}_1) =$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{j=2}^N \left[\underline{v}_1 \frac{\partial}{\partial \underline{r}_1} + \underline{F}_1 \frac{\partial}{\partial \underline{v}_1} + \sum_{l=2}^N (v_l \frac{\partial}{\partial \underline{r}_l} + \underline{F}_l \frac{\partial}{\partial \underline{v}_l}) \right] \cdot \\
 &\quad \cdot (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_{1j})^p \underline{F}_{1j} w(\underline{v}_1) = \\
 &= \sum_{j=2}^N (v_1 \frac{\partial}{\partial \underline{r}_1} + \underline{F}_1 \frac{\partial}{\partial \underline{v}_1} + v_j \frac{\partial}{\partial \underline{r}_j} + \underline{F}_j \frac{\partial}{\partial \underline{v}_j}) (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_{1j})^p \underline{F}_{1j} w(\underline{v}_1) \\
 &= \sum_{j=2}^N (v_1 \frac{\partial}{\partial \underline{r}_1} + v_j \frac{\partial}{\partial \underline{r}_j} + \underline{F}_{1j} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_1} - \underline{F}_{1j} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_j}) (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_{1j})^p \underline{F}_{1j} w(\underline{v}_1) \\
 &+ \sum_{j=2}^N \sum_{\substack{l=2 \\ l \neq j}}^N (\underline{F}_{1l} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_1} + \underline{F}_{jl} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_j}) (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_{1j})^p \underline{F}_{1j} w(\underline{v}_1)
 \end{aligned}$$

Po odrzuceniu sumy podwójnej jako dającej wkład rzędu ρ^2 mamy

$$/2.23/ \quad K_N \sum_{j=2}^N (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_{1j})^p \underline{F}_{1j} w(\underline{v}_1) = \sum_{j=2}^N K_{1j} (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_{1j})^p \underline{F}_{1j} w(\underline{v}_1)$$

Ostatecznie w przybliżeniu liniowym

$$(i\underline{k}\underline{v}_1 + K_N)^{p+1} \underline{F}_1 w(\underline{v}_1) = \sum_{j=2}^N (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_{1j})^{p+1} \underline{F}_{1j} w(\underline{v}_1),$$

co kończy dowód.

W tym samym przybliżeniu, porównaj /2.23/

$$\begin{aligned}
 &K_N (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_N)^n \left(-\frac{1}{m_1}\right) \frac{\partial U}{\partial \underline{r}_1} w(\underline{v}_1) = \\
 &= \sum_{j=2}^N K_{1j} (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_{1j})^n \left(-\frac{1}{m_1}\right) \frac{\partial u_{1j}}{\partial \underline{r}_1} w(\underline{v}_1)
 \end{aligned}$$

Dlatego^z

$$\begin{aligned}
 G^{(n)}(\underline{k}, 0) f(\underline{v}_1) &= \\
 &= \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N r_N^0 K_N (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_N)^n \left(-\frac{1}{m_1}\right) \frac{\partial U}{\partial \underline{r}_1} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_1} \frac{f(\underline{v}_1)}{\Phi_M(\underline{v}_1)} \\
 &= \sum_{j=2}^N \int d\underline{v}^{N-1} d\underline{r}^N r_N^0 K_{1j} (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_{1j})^n \left(-\frac{1}{m_1}\right) \frac{\partial u_{1j}}{\partial \underline{r}_1} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_1} \frac{f(\underline{v}_1)}{\Phi_M(\underline{v}_1)} \\
 &= \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \frac{d\underline{r}_1 d\underline{r}_2}{V} g(r_{12}) \Phi_M(\underline{v}_1) \Phi_M(\underline{v}_2) K_{12} (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_{12})^n \left(-\frac{1}{m_1}\right) \frac{\partial u_{12}}{\partial \underline{r}_1} \\
 &\quad \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{v}_1} \frac{f(\underline{v}_1)}{\Phi_M(\underline{v}_1)}
 \end{aligned}$$

Ponieważ

$$\begin{aligned}
 (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_{12}) \dots &= e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} e^{i\underline{k}\underline{r}_1} (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_{12}) \dots = e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} K_{12} e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \dots \\
 (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_{12})^n \dots &= e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} e^{i\underline{k}\underline{r}_1} (i\underline{k}\underline{v}_1 + K_{12})^n \dots = e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} K_{12}^n e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \dots
 \end{aligned}$$

więc

$$\begin{aligned}
 G^{(n)}(\underline{k}, 0) f(\underline{v}_1) &= \\
 &= \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \frac{d\underline{r}_1 d\underline{r}_2}{V} g(r_{12}) \Phi_M(\underline{v}_1) \Phi_M(\underline{v}_2) K_{12}^n e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} K_{12}^n e^{i\underline{k}\underline{r}_1} K_{12} \frac{f(\underline{v}_1)}{\Phi_M(\underline{v}_1)}
 \end{aligned}$$

^zPrzypomnijmy, że

$$\begin{aligned}
 \sum_{j=2}^N \int d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_j \dots d\underline{r}_N F_2(\underline{r}_1, \underline{r}_j) e^{-\beta U/Q} &= \\
 &= (N-1) \int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 F(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \frac{e^{-\beta U_{d\underline{r}_3 \dots d\underline{r}_N}}}{Q} = \frac{N}{V^2} \int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 F(\underline{r}_1, \underline{r}_2) g(r_{12})
 \end{aligned}$$

gdzie F_2 - dowolna funkcja od podanych argumentów, $g(r_{12})$ dwucząstkowa statyczna funkcja rozkładu położenia /porównaj punkt 1.3 i dodatek II/.

a

$$/2.24/ \quad G_{12}(\underline{k}, \tau) =$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\tau)^n}{n!} G^{(n)}(\underline{k}, 0) = \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \frac{d\underline{r}_1 d\underline{r}_2}{V} e^{-\beta u_{12}} \varphi_M(\underline{v}_1) \varphi_M(\underline{v}_2) \cdot \\ \cdot K_{12} e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} e^{-\tau K_{12}} e^{i\underline{k}\underline{r}_1} K_{12} \varphi_M(\underline{v}_1)^{-1}$$

Wykażemy, że postać ta jest równoważna postaci danej wzorem /2.18/.
Dokonajmy transformaty Laplace'a $\tau \rightarrow iz$

$$/2.25/ \quad \tilde{G}_{12}(\underline{k}, z) =$$

$$= \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \frac{d\underline{r}_1 d\underline{r}_2}{V} e^{-\beta u_{12}} \varphi_M(\underline{v}_1) \varphi_M(\underline{v}_2) K_{12} e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{1}{-iz + K_{12}} e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \\ \cdot K_{12} \frac{1}{\varphi_M(\underline{v}_1)}$$

Przekomutujmy w ostatnim wyrażeniu K_{12} z $e^{\pm i\underline{k}\underline{r}_1}$ i dodajmy do niego wyraz tożsamościowo równy zeru /ze względu na całkowanie po zmiennych $\underline{r}_1, \underline{r}_2$ /

$$\tilde{G}_{12}(\underline{k}, z) = \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \frac{d\underline{r}_1 d\underline{r}_2}{V} e^{-\beta u_{12}} \varphi_M(\underline{v}_1) \varphi_M(\underline{v}_2) e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} \\ \cdot (K_{12} - i\underline{k}\underline{v}_1) \frac{1}{-iz + K_{12}} (K_{12} - i\underline{k}\underline{v}_1) e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{1}{\varphi_M(\underline{v}_1)} \\ + \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \frac{d\underline{r}_1 d\underline{r}_2}{V} e^{-\beta u_{12}} \varphi_M(\underline{v}_1) \varphi_M(\underline{v}_2) e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} (-K_{12} + i\underline{k}\underline{v}_1) \\ \cdot e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{1}{\varphi_M(\underline{v}_1)}$$

Ponieważ

$$\begin{aligned}
 & (+iz - K_{12} + K_{12} - i\mathbf{k}\mathbf{v}_1) \left[\frac{1}{-iz + K_{12}} (K_{12} - i\mathbf{k}\mathbf{v}_1)^{-1} + 1 \right] \\
 & = (-iz + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1) \left[\frac{1}{-iz + K_{12}} (-K_{12} + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 - iz + K_{12}) - \frac{1}{-iz + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1} (-iz + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1) \right] \\
 & = (-iz + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1) \left[\frac{1}{-iz + K_{12}} (-iz + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1) - \frac{1}{-iz + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1} (-iz + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1) \right],
 \end{aligned}$$

to

$$\begin{aligned}
 G_{12}(\mathbf{k}, z) & = (-iz + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1) \frac{N}{V} \int d\mathbf{v}_2 \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{V} e^{-\beta u_{12}} \varphi_M(\mathbf{v}_1) \varphi_M(\mathbf{v}_2) \cdot \\
 & \cdot e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \left(\frac{1}{-iz + K_{12}} - \frac{1}{-iz + K_{12}^0} \right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} (-iz + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1) \frac{1}{\varphi_M(\mathbf{v}_1)}
 \end{aligned}$$

Jest to wyrażenie identyczne z /2.18/.

Wykorzystaliśmy również to, że

$$\frac{1}{-iz + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} f(\mathbf{v}_1) = \frac{1}{-iz + K_{12}^0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} f(\mathbf{v}_1)$$

2.5. Uproszczenie operatora G_{12}

Występującą w definicji G_{12} dziewięciokrotną całkę można zredukować do sześciokrotnej, jeżeli dokonać przejścia do współrzędnych układu środka masy /C.M./ cząsteczek 1 i 2. Podstawiamy

$$\underline{r} = \underline{r}_1 - \underline{r}_2, \quad \underline{R} = \frac{m_1 \underline{r}_1 + m_2 \underline{r}_2}{M}, \quad \underline{v} = \underline{v}_1 - \underline{v}_2, \quad \underline{v}' = \frac{m_1 \underline{v}_1 + m_2 \underline{v}_2}{M},$$

$$M = m_1 + m_2.$$

Zatem

$$\underline{r}_1 = \underline{R} + \frac{\mu}{m_1} \underline{r}, \quad \underline{r}_2 = \underline{R} - \frac{\mu}{m_2} \underline{r}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{a jacobian przekształcenia}$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \underline{r}_1}{\partial \underline{r}}, & \frac{\partial \underline{r}_1}{\partial \underline{R}} \\ \frac{\partial \underline{r}_2}{\partial \underline{r}}, & \frac{\partial \underline{r}_2}{\partial \underline{R}} \end{vmatrix} = 1$$

Ponadto

definiujemy!

$$\begin{aligned} K_{12} &= \tilde{K}_2 + \underline{v}' \frac{\partial}{\partial \underline{R}} \Rightarrow \tilde{K}_2 = \underline{v} \frac{\partial}{\partial \underline{r}} - \frac{1}{\mu} \frac{\partial u}{\partial \underline{r}} \frac{\partial}{\partial \underline{v}} = (\underline{v}_1 - \underline{v}_2) \frac{\partial}{\partial \underline{r}} - \\ &- \frac{\partial u}{\partial \underline{r}} \left(\frac{1}{m_1} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_1} - \frac{1}{m_2} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_2} \right), \quad \tilde{K}_2^0 = \underline{v} \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \end{aligned}$$

Na razie zostawiamy bez zmian całkowanie w przestrzeni prędkości, $\int d\underline{v}_2$. Dlatego będziemy traktować \underline{v}' , \underline{v} jedynie jako oznaczenie skrótowe odpowiednio na $\frac{m_1 \underline{v}_1 + m_2 \underline{v}_2}{M}$, $\underline{v}_1 - \underline{v}_2$. Przy tym zastrzeżeniu, po zamianie zmiennych opisujących przestrzeń mamy na podstawie /2.25/

$$\begin{aligned} /2.26/ \quad \tilde{G}_{12}(\underline{k}, z) &= \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 d\underline{r} \tilde{K}_2 e^{-i\underline{k} \frac{\mu}{m_1} \underline{r}} \int_0^\infty d\tau e^{iz\tau} e^{-i\underline{k} \underline{v}' \tau} e^{-\tau \tilde{K}_2^0} \cdot \\ &\cdot e^{i\underline{k} \frac{\mu}{m_1} \underline{r}} \tilde{K}_2 e^{-\beta u} \Phi_M(\underline{v}_2) \end{aligned}$$

lub w postaci równoważnej, odpowiadającej wyrażeniu /2.18/

$$/2.27/ \quad \tilde{G}_{12}(\underline{k}, z) = i(-z + \underline{k}\underline{v}_1) \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 d\underline{r} e^{-\beta u} \varphi_M(\underline{v}_1) \varphi_M(\underline{v}_2) \cdot \\ \cdot e^{-\frac{i\underline{k}\underline{v}_1}{m_1} \underline{r}} \int_0^{\infty} d\tau e^{i(z - \underline{k}\underline{v})\tau} (e^{-\tau \tilde{K}_2} - e^{-\tau \tilde{K}_2^0}) e^{\frac{i\underline{k}\underline{v}_1}{m_1} \underline{r}} i(-z + \underline{k}\underline{v}_1) \frac{1}{\varphi_M(\underline{v}_1)}$$

Operator $e^{-\tau \tilde{K}_2}$ przesuwa współrzędne $\underline{r}, \underline{v}$ cząstki do punktu, który zajmowała ona na fazowej trajektorii swojego ruchu wcześniej o τ , operator $e^{-\tau \tilde{K}_2^0}$ przesuwa współrzędne wzdłuż trajektorii prostoliniowej wyznaczonej przez kierunek \underline{v} , o odciłek $|\underline{v}\tau$. Jeśli cząstki wchodzi w sferę wzajemnego oddziaływania dopiero w chwili τ_1 , wkłady od operatorów $e^{-\tau \tilde{K}_2}$ i $e^{-\tau \tilde{K}_2^0}$ w przedziale czasowym $(0, \tau_1)$ znoszą się i możemy napisać

$$/2.28/ \quad \tilde{G}_{12}(\underline{k}, z) = i(-z + \underline{k}\underline{v}_1) \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 d\underline{r} e^{-\beta u} \varphi_M(\underline{v}_1) \varphi_M(\underline{v}_2) \cdot \\ \cdot e^{-\frac{i\underline{k}\underline{v}_1}{m_1} \underline{r}} \int_{\tau_1}^{\infty} d\tau e^{i(z - \underline{k}\underline{v})\tau} (e^{-\tau \tilde{K}_2} - e^{-\tau \tilde{K}_2^0}) e^{\frac{i\underline{k}\underline{v}_1}{m_1} \underline{r}} i(-z + \underline{k}\underline{v}_1) \frac{1}{\varphi_M(\underline{v}_1)}$$

Dla gazu doskonałego, w którym nie występują oddziaływania molekularne i cząstki poruszają się ruchem swobodnym

$$\tilde{G}_{12}(\underline{k}, z) = 0$$

Operator $\tilde{G}_{12}(\underline{k}, z)$ w /2.15/ wygodnie jest przedstawić w postaci różnicy dwu operatorów, z których pierwszy zawiera $e^{-\tau \tilde{K}_2}$ a drugi $e^{-\tau \tilde{K}_2^0}$:

$$\tilde{G}_{12} = \tilde{G}_{12}^A - \tilde{G}_{12}^B,$$

przy czym brane z osobna oba te wyrażenia są rozbieżne.

Zapiszmy je dla porządku:

Dalej wygładzi powijamy „ \sim ” - 60 -

$$/2.29/ \quad G_{12}^A = i(-z+kv_1) \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \int d\underline{r} \varphi_M(\underline{v}_1) \varphi_M(\underline{v}_2) e^{-\beta u} \cdot \\ \cdot e^{-ik \frac{\mu}{m_1} r} \int d\tau e^{i(z-kV)\tau} e^{-\tau K_2} e^{ik \frac{\mu}{m_1} r} i(-z+k\underline{v}_1) \frac{1}{\varphi_M(\underline{v}_1)}$$

zaś

$$/2.30/ \quad G_{12}^B = i(-z+kv_1) \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \int d\underline{r} \varphi_M(\underline{v}_1) \varphi_M(\underline{v}_2) e^{-\beta u} \cdot \\ \cdot e^{-ik \frac{\mu}{m_1} r} \int d\tau e^{i(z-kV)\tau} e^{-\tau K_2^0} e^{ik \frac{\mu}{m_1} r} i(-z+k\underline{v}_1) \frac{1}{\varphi_M(\underline{v}_1)}$$

Równanie kinetyczne z operatorem zderzeń danym przez wyrażenie /2.27/ lub przez wyrażenie równoważne takie jak /2.18/, /2.28/ stanowi poszukiwaną postać R.K. dla gazu zderzeń binarnych. Postać ta jest uogólnieniem dla dowolnego czasu operatora zderzeń z równania Boltzmann'a, w którym występuje również różnica funkcji f , zależnych od asymptotycznych prędkości przed i po zderzeniu lecz nie są uwzględnione zmiany prędkości w trakcie trwania zderzenia.

2.6. Niektóre własności R.K. dla gazu zderzeń binarnych.

2.6.1. Postać operatora zderzeń dla krótkich czasów.

Rozwijamy $G_{12}(t)$ w szereg Taylora względem czasu. Dla krótkich czasów wystarcza do przedstawienia $G_{12}(t)$ parę pierwszych wyrazów tego szeregu. Jeśli zamiast zmienną czasową t posługujemy się zmienną z w obrazie Laplace'a operatora G_{12} , to małym wartościom t odpowiadają duże wartości z a więc małe wartości $1/z$. Rozwijam $G_{12}(z)$ w szereg potęg $\frac{1}{-1z} = \xi$

Wprowadzam oznaczenia skrótowe: $ikv_1 = a$, $K_2 = b$, $K_2^0 = c$.
Zależną od z część operatora G_{12} zapisuję w postaci

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{\xi} + a\right) \left(\frac{1}{\frac{1}{\xi} + b} - \frac{1}{\frac{1}{\xi} + c}\right) \left(\frac{1}{\xi} + a\right) = \\ & = \frac{1}{\xi} (1 + a\xi) \left[\frac{\xi}{1 + b\xi} - \frac{\xi}{1 + c\xi} \right] \frac{1}{\xi} (1 + a\xi) = \\ & = \frac{1}{\xi} (1 + a\xi) [1 - b\xi + (b\xi)^2 - (b\xi)^3 + \dots - 1 + c\xi - (c\xi)^2 + (c\xi)^3 - \dots] \\ & \cdot (1 + a\xi) = c - b + \xi [b^2 - c^2 + a(c - b) + (c - b)a] + \xi^2 [\dots] + \dots \end{aligned}$$

Lecz

$$\begin{aligned} & \int dv_2 \, d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 e^{-ik\underline{r}_1} (c - b) e^{ik\underline{r}_1} e^{-\beta u(r_{12})} \varphi_M(v_2) = \\ & = \int dv_2 \, d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 e^{-ik\underline{r}_1} \Theta_{12} e^{ik\underline{r}_1} e^{-\beta u(r_{12})} \varphi_M(v_2) = 0 \end{aligned}$$

ponieważ występująca w Θ_{12} funkcja $\frac{\partial u(r_{12})}{\partial \underline{r}_1}$ jest nieparzysta.

Ponadto

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{12}(z) &= \int d\tau e^{iz\tau} G_{12}(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} G_{12}(0) \frac{1}{n!} \int d\tau e^{iz\tau} (-)^n \tau^n = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-)^n}{n!} G^{(n)}(0) \int d\tau \frac{\partial^n}{\partial (iz)^n} e^{iz\tau} = \\ &= -\frac{1}{iz} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{iz}\right)^n G_{12}^{(n)}(0) \end{aligned}$$

Widać, że

$$\begin{aligned} G_{12}^0(0) &= \lim_{z \rightarrow \infty} z \tilde{G}_{12}(z) = \lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{1}{\xi} G_{12}(0) = \\ &= \frac{N}{V^2} \int dv_2 \, d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 e^{-ik\underline{r}_1} [b^2 - c^2 + a(c - b) + (c - b)a] e^{ik\underline{r}_1} e^{-\beta u} \varphi_M(v_2) = \\ &= \frac{N}{V} \int dv_2 \, d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 e^{-ik\underline{r}_1} (b^2 - c^2) e^{ik\underline{r}_1} e^{-\beta u} \varphi_M(v_1) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{N}{v^2} \int dv_2 \, dr_1 dr_2 e^{-ikr_1} (\Theta_{12} \Theta_{12}^{-K_2^0} \Theta_{12} - \Theta_{12} K_2^0) e^{ikr_1} e^{-\beta u} \varphi_M(v_2) \\
 &= \frac{N}{v^2} \int dv_2 \, dr_1 dr_2 \frac{\partial^2 u(r_{12})}{\partial r_1 \partial r_1} e^{-\beta u} \left((1+v_1) \frac{\partial}{\partial v_1} + \frac{1}{\beta m_1} \frac{\partial^2}{\partial v_1 \partial v_1} \right)
 \end{aligned}$$

Otrzymujemy więc postać $G_{12}(0)$ taką jak $G(0)$ w punkcie 2.3, co stanowi dodatkowe potwierdzenie poprawności przekształceń służących do wyprowadzenia G_{12} .

Podobnie możemy sprawdzić postać /2.24/, która wyraża operator zderzeń w funkcji czasu. Po przekomutowaniu e^{ikr_1} z K_{12} mamy

$$\begin{aligned}
 G_{12}(\tau) &= \frac{N}{V} \int dv_2 \frac{dr_1 dr_2}{v} e^{-\beta u} \varphi_M(v_2) \varphi_M(v_1) K_2 e^{-\tau(ikv_1 + K_2)} K_2 \frac{1}{\varphi_M(v_1)} \\
 G_{12}^0(0) \dots &= \frac{N}{V} \int dv_2 \frac{dr_1 dr_2}{v} e^{-\beta u} \varphi_M(v_2) \varphi_M(v_1) K_2 \frac{F}{m_1} \frac{\partial}{\partial v_1} \frac{1}{\varphi_M(v_1)} \dots \\
 /2.31/ &= \frac{N}{V} \int dv_2 \frac{dr_1 dr_2}{v} \frac{1}{m} F F \beta \frac{\partial}{\partial v_1} \left(v_1 + \frac{1}{\beta m_1} \frac{\partial}{\partial v_1} \right) \dots
 \end{aligned}$$

gdzie

$$\begin{aligned}
 F &= - \frac{\partial u(r)}{\partial r} ; \\
 G_{12}^1(0) \dots &= \frac{N}{V} \int dv_2 \frac{dr_1 dr_2}{v} e^{-\beta u} \varphi_M(v_2) \varphi_M(v_1) K_2 (ikv_1 + K_2) \frac{F}{m_1} \cdot \\
 &\quad \cdot \frac{\partial}{\partial v_1} \frac{1}{\varphi_M(v_1)} \dots \\
 &= \frac{N}{V} \int dv_2 \frac{dr_1 dr_2}{v} \frac{1}{m_1} F F \cdot \\
 &\quad \cdot \left[2kv_1 + \frac{k}{\beta m_1} \frac{\partial}{\partial v_1} + (kv_1) v_1 \frac{\partial}{\partial v_1} + \frac{kv_1}{\beta m_1} \frac{\partial}{\partial v_1 \partial v_1} \right] \dots
 \end{aligned}$$

Po skorzystaniu z relacji Yvona, obacz Dodatek II, otrzymujemy znowu wzory takie jak w punkcie 2.3.

2.6.2. Inne postacie asymptotyczne R.K. dla gazów rozrzedzonych.

2.6.2.1. Równanie typu Fokkera-Plancka.

Jeżeli czas między zderzeniami a więc i czas przebiegu trajektorii opisywanej operatorem $e^{-\tau K_{12}}$ jest zaniedbywalny wobec czasu rozwoju zjawiska, tak jak to się dzieje w ruchu brownowskim ($\frac{m_1}{m_2} \gg 1$) otrzymujemy z /2.6/ bądź z R.K. w którym operator zderzeń dany jest przez /2.24/ równanie typu Fokkera-Plancka, kładąc

$$/2.32/ \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 \right) f(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, t) = G_{12}(0) f(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, t);$$

$G_{12}(0)$ jest operatorem określonym przez wzór /2.31/ niezależnym od wektora falowego \mathbf{k} . /W ogólnym wypadku gazu o dowolnej gęstości zamiast $G_{12}(0)$ kładziemy $G(0)$./

Równanie /2.32/ możemy jeszcze zapisać w postaci

$$/2.33/ \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} + i\mathbf{k}\mathbf{v}_1 \right) f(\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, t) = \mathfrak{E} \frac{1}{m_1} \frac{\partial}{\partial v_1} \left(\beta v_1 + \frac{1}{m_1} \frac{\partial}{\partial v_1} \right)$$

gdzie $\mathfrak{E} = \langle F(t=0) F(t=0) \rangle$ stanowi przybliżenie współczynnika tarcia. Równanie podobne do równania /2.33/ zastosowano w pracy [42] celem znalezienia w pośredni sposób prawa rozproszenia $S_g(\mathbf{k}, \omega)$; dopuszczono przy tym zależność współczynnika tarcia od czasu i od prędkości.

2.6.2.2. Równanie Boltzmana dla $\mathbf{k} \rightarrow 0$ i $z \rightarrow 0$.

Szczególnie łatwo otrzymać równanie Boltzmana przy warunku $\mathbf{k} \rightarrow 0$ i $z \rightarrow 0$, który oznacza, że wkłady do całek przestrzennych w operatorze zderzeń pochodzą z dużych odległości, a czasy obserwacji są duże wobec czasu zderzenia. Wyjdziemy z postaci /2.28/ operatora zderzeń. Wprowadzamy dla przestrzeni \mathbf{r} walcowy

układ współrzędnych t, b, l z osią l || do $\underline{v} = \underline{v}_{12}$.
 Załóżmy, że zasięg potencjału jest ograniczony, tj. $u(r) = 0$
 dla $r > \sigma$. Funkcja podcałkowa w $\widetilde{G}(k, z)$ jest różna od zera w
 obszarach:

$$(-\infty < l < -\gamma) \times (b < \sigma) \times (-\infty < v < 0) \times (\tau > \tau_1),$$

$$(-\gamma < l < \gamma) \times (b < \sigma) \times (-\infty < v < \infty) \times (\tau > 0) \in b_0 \tau_1 = 0 \text{ w tym przypadku}$$

$$(\gamma < l < \infty) \times (b < \sigma) \times (0 < v < \infty) \times (\tau > \tau_1),$$

w których $e^{-\tau K_2} - e^{-\tau K_2^0} \neq 0$. Tu $\gamma = \sqrt{\sigma^2 - b^2}$, $\tau_1 = (|l| - \gamma)/|v|$.

A więc

$$\lim_{\substack{k \rightarrow 0 \\ z \rightarrow 0}} \widetilde{G}_{12}(k, z) f(\underline{v}_1) = \lim_{z \rightarrow 0} G_{12}(0, z) f(\underline{v}_1) = \lim_{z \rightarrow 0} iz \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \int bdb 2\pi dl \cdot$$

$$\cdot e^{-\beta u} \varphi_M(v_1) \varphi_M(v_2) \cdot \int_{\tau_1 \eta(|l| - \gamma)}^{\infty} d\tau e^{iz\tau} (e^{-\tau K_2} - e^{-\tau K_2^0}) iz \Psi(\underline{v}_1);$$

$$\Psi(\underline{v}_1) = f(\underline{v}_1) / \varphi_M(v_1).$$

Poczawszy od pewnego czasu $\tau_m(v, b, l) > \tau_1$ dla którego
 $|r(-\tau)| = \sigma$ ruch staje się swobodny z prędkością \underline{v}^* . Rozdziela-
 my każdą całkę na dwie całki: dla $\tau_1 \eta(|l| - \gamma) < \tau < \tau_m$ i
 $\tau_m < \tau < \infty$. Udział pierwszego typu całek jest równy zeru; moż-
 na się o tym przekonać np. rozważając potencjał skokowy

$$u_S(r) = \sum_{k=0}^{n-1} V_k \eta(r - r_k) \eta(r_{k+1} - r), \quad r = |z|, \quad r_0 = 0, \quad r_n = \sigma$$

Przy pomocy $u_S(r)$ można przybliżyć dowolnie dokładnie ciągły
 potencjał $u(r)$. Wykonaliśmy obliczenia dla szeregu kul koncen-
 trycznych, wykorzystując wyniki Dodatku VI. Pozwoliły one stwier-
 dzić, że w wyrażeniu na $\lim_{z \rightarrow 0} G_{12}(0, z) f(\underline{v}_1)$ pozostaje jedynie
 /w granicy $z \rightarrow 0$ /

$$iz \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \varphi_M(v_1) \varphi_M(v_2) 2\pi \int bdb \int_{\gamma}^{\infty} dl e^{iz\tau_1} (-\theta) e^{iz(\tau_m - \tau_1)} \cdot [\Psi(\underline{v}_1^*) - \Psi(\underline{v}_1)];$$

a po wykonaniu całkowania /czas zderzenia $\tau_m - \tau_1$ nie zależy od $1/$

$$\frac{N}{V} \int d\mathbf{v}_2 \varphi_M(\mathbf{v}_1) \varphi_M(\mathbf{v}_2) 2\pi \int b db |\mathbf{v}| e^{iz(\tau_m - \tau_1)} [\Psi(\mathbf{v}_1^*) - \Psi(\mathbf{v}_1)]$$

co daje w granicy $z \rightarrow 0$ wyrażenie typu członu zderzeniowego Boltzmanna

$$\frac{N}{V} \int d\mathbf{v}_2 2\pi \int b db |\mathbf{v}| [f(\mathbf{v}_1^*) \varphi_M(\mathbf{v}_2^*) - f(\mathbf{v}_1) \varphi_M(\mathbf{v}_2)].$$

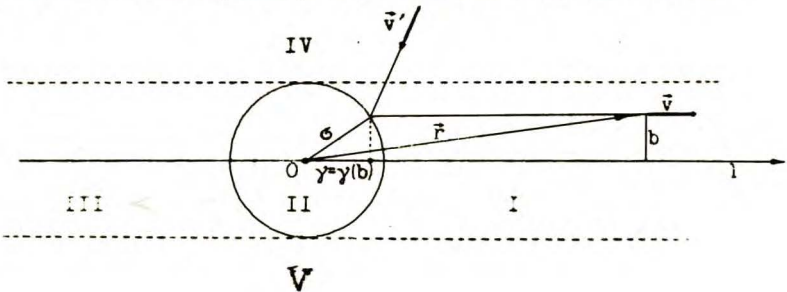
W ostatnim przejściu wykorzystaliśmy ponadto zasadę zachowania energii

$$\varphi_M(\mathbf{v}_1) \varphi_M(\mathbf{v}_2) = \varphi_M(\mathbf{v}_1^*) \varphi_M(\mathbf{v}_2^*).$$

Równanie kinetyczne z takim wyrazem zderzeniowym opisuje zmianę funkcji rozkładu cząstki wybranej nr 1 przy założeniu, że rozkład pozostałych cząstek pozostaje bez zmiany, porównaj punkt 1.52.

2.6.2.3. Równanie typu Boltzmann dla dowolnych \mathbf{k}, z .

Zajmujemy się modelem, który stanowi pewne uogólnienie gazu sztywnych kul. Mianowicie zakładamy, że cząstki poruszają się po odcinkach prostych z prędkościami asymptotycznymi wynikającymi z praw zderzenia oraz, że zderzenie ma miejsce w jednym punkcie przestrzeni, lecz w odróżnieniu od modelu sztywnych kul trwa skończony przedział czasu τ^* . Po położeniu $\tau^* = 0$ otrzymamy dla dowolnego \mathbf{k}, z równanie Boltzmann. Natomiast przyjęcie $\tau^* \neq 0$ stanowi jak się nam wydaje najprostszy sposób wykorzystania naszego R.K. do uwzględnienia skończonego czasu trwania zderzenia molekuł. W obliczeniach będziemy wychodzili z równania /2.28/.



Całkowanie, $\int dv_2$ obejmuje cały przedział prędkości v_2 , a więc przy ustalonym v_1 , cały przedział prędkości v . Zderzające się molekuly w układzie środka masy przebiegają krzywe płaskie. W związku z tym przedstawiamy je na rysunku, przy którego pomocy definiujemy też inne wielkości charakteryzujące zderzenie, w szczególności parametr zderzenia b . /W układzie C.M. zderzenie dwu kul o średnicy σ jest równoważne zderzeniu punktu materialnego z nieruchomą kulą o średnicy 2σ /. Kierunek układu współrzędnych orientujemy zgodnie z kierunkiem dowolnie wybranej prędkości v . Wtedy obszar całkowania możemy zgodnie z Rys.1 podzielić na V obszarów. Obszary IV i V dają wkłady równe zeru, gdyż działanie operatora $e^{-\tau K_2}$ jako mające miejsce poza zasięgiem σ potencjału nigdy nie doprowadza do zderzenia kul i zawsze znosi się z działaniem operatora $e^{-\tau K_2^0}$. W obszarze I jeśli zwrot prędkości jest przeciwny do zwrotu osi cylindrycznego układu współrzędnych l , działania operatorów $e^{-\tau K_2}$ i $e^{-\tau K_2^0}$ też się znoszą ponieważ operator $e^{-\tau K_2}$ dla żadnego τ nie może doprowadzić wtedy do zderzenia. Podobnie w obszarze III znoszą się wkłady od $e^{-\tau K_2}$ i $e^{-\tau K_2^0}$ przy zwrocie v równoległym do osi współrzędnych.

Wprowadzamy następujące oznaczenia

$$r_{-\tau} = e^{-\tau K_2} r, \quad v_{-\tau} = e^{-\tau K_2} v$$

$$v_{1-\tau} = v_1 \eta(\tau_1 - \tau) + \dot{v} \eta(\tau - \tau_1) \eta(\tau - \tau) + v_1' \eta(\tau - \tau_2)$$

$$r_{-\tau} = r - v \tau \eta(\tau_1 - \tau) - v \tau_1 \eta(\tau - \tau_1) \eta(\tau_2 - \tau) - [v(\tau - \tau_2) + v \tau_1] \eta(\tau - \tau_2)$$

gdzie τ_1 , jest chwilą początkową, a $\tau_2 = \tau_1 + \tau^*$ jest chwilą końcową oddziaływania molekuł. W chwili zderzenia prędkość względna molekuł wynosi zero.

Funkcja

$$\eta(\tau) = \begin{cases} 0 & \tau < 0 \\ 1 & \tau \geq 0 \end{cases}$$

jest funkcją skokową Heaviside'a. Ponadto $e^{-\beta u} = \gamma(|z| - y)$

Zajmijmy się wyznaczeniem działania operatora zderzeń na funkcję $f(v_1)$ w obszarze I. Teraz $\tau_1 = \frac{1-y}{v}$

$$G_{12, I}^A f = i(z - kv_1) \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{v_1} dv_2 \int_0^{2\pi} d\varepsilon \int_{-\sigma}^{\sigma} b db \int_{\tau_1}^{\infty} dl \Phi_M(v_2) \Phi_M(v_1) \int_0^{\infty} d\tau \cdot \\ \cdot e^{i(z - kv_1)\tau} e^{ik \frac{\mu}{m_1} (x_\tau - x)} e^{i(z - kv_{1-\tau})} \Psi(v_{1-\tau})$$

gdzie $\Psi(v_1) = f(k, z, v_1) / \Phi_M(v_1)$

Oznaczmy całkę względem τ wraz z wyrażeniem podcałkowym przez T_I mamy

$$T_I = \int_{\tau_1}^{\tau_2} d\tau e^{i(z - kv_1)\tau} e^{-ik \frac{\mu}{m_1} y \tau} \Psi(y) + \\ + \int_{\tau_2}^{\infty} d\tau e^{i(z - kv_1)\tau} e^{-ik \frac{\mu}{m_1} [y(\tau - \tau_2) + y \tau_1]} \Psi(y_1) = \\ = (e^{i(z - kv_1)\tau_2} - e^{i(z - kv_1)\tau_1}) e^{-ik \frac{\mu}{m_1} y \tau_1} \Psi(y) - \\ - e^{i(z - kv_1)\tau_2} e^{-ik \frac{\mu}{m_1} (-y \tau_2 + y \tau_1)} \Psi(y_1) = \\ = e^{i(z - kv_1)\tau_1} \left\{ -\Psi(y) + e^{i(z - kv_1)\tau_1} [\Psi(y) - \Psi(y_1)] \right\}$$

oraz

$$G_{12, I}^A f = i(z - kv_1) \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{v_1} dv_2 \Phi_M(v_2) \Phi_M(v_1) \int_C d\varepsilon \int_{-\sigma}^{\sigma} b db \int_{\tau_1}^{\infty} dl T_I =$$

$$\begin{aligned}
 &= i(z - kY_1) \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{Y_1} dY_2 \varphi_M(v_2) \varphi_M(v_1) \int d\varepsilon \int bdb \int_{\gamma}^{\infty} dl e^{i(z - kY_1) \frac{l - \gamma}{V}} \cdot \\
 &\quad \cdot \left\{ -\Psi(Y) - e^{i(z - kY)\tau^*} [\Psi(Y) - \Psi(Y_1)] \right\} \\
 &= -\frac{N}{V} \int_{-\infty}^{Y_1} dY_2 \varphi_M(v_2) \varphi_M(v_1) \int d\varepsilon \int bdb v \left\{ -\Psi(Y) + \right. \\
 &\quad \left. + e^{i(z - kY)\tau} [\Psi(Y) - \Psi(Y_1)] \right\}
 \end{aligned}$$

W obszarze III ($-\infty < l < -\gamma$)

$$\tau_1 = \frac{-\gamma - l}{v}$$

W podobny jak uprzednio sposób dostajemy

$$\begin{aligned}
 G_{12, III}^A f = & -\frac{N}{V} \int_{Y_1}^{\infty} dY_2 \varphi_M(v_2) \varphi_M(v_1) \int d\varepsilon \int bdb v \left\{ -\Psi(Y) + \right. \\
 & \left. + e^{i(z - kY)\tau^*} [\Psi(Y) - \Psi(Y_1)] \right\}
 \end{aligned}$$

W obszarze II, $e^{-\beta u} = 0$, a więc również

$$G_{12, II}^A f = 0$$

Zatem

$$\begin{aligned}
 G_{12}^A f = & \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} dY_2 \varphi_M(v_2) \varphi_M(v_1) \int bdb \int d\varepsilon v \left\{ \Psi(Y_1) e^{i(z - kY)\tau^*} + \right. \\
 & \left. + [1 - e^{i(z - kY)\tau^*}] \Psi(Y) \right\}
 \end{aligned}$$

Z kolei

$$G^B f = i(z - k\underline{v}_1) \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \int bdb d\varepsilon \int dl \Phi_M(\underline{v}_1) \Phi_M(\underline{v}_2) e^{-\beta u} \cdot e^{-ik \frac{\mu}{m_1} \underline{r}} \int_{\tau_1}^{\infty} d\tau e^{i(z - k\underline{v})\tau} e^{-\tau K_2^0} e^{ik \frac{\mu}{m_1} \underline{r}} i(z - k\underline{v}_1) \Psi(\underline{v}_1)$$

Obszar I

$$\begin{aligned} T_I^0 &= e^{-ik \frac{\mu}{m_1} \underline{r}} \int_{\tau_1}^{\infty} d\tau e^{i(z - k\underline{v})\tau} e^{ik \frac{\mu}{m_1} (\underline{r} - \underline{v}\tau)} i(z - k\underline{v}_1) \Psi(\underline{v}_1) \\ &= \int_{\tau_1}^{\infty} d\tau e^{i(z - k\underline{v}_1)\tau} i(z - k\underline{v}_1) \Psi(\underline{v}_1) = -e^{i(z - k\underline{v}_1) \frac{1-\gamma}{v}} \Psi(\underline{v}_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_{12, I}^B f &= i(z - k\underline{v}_1) \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \int bdb d\varepsilon \int dl \Phi_M(\underline{v}_1) \Phi_M(\underline{v}_2) \cdot (-) e^{i(z - k\underline{v}_1) \frac{1-\gamma}{v}} \Psi(\underline{v}_1) = \\ &= \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \int bdb d\varepsilon \Phi_M(\underline{v}_1) \Phi_M(\underline{v}_2) |\underline{v}_1| \Psi(\underline{v}_1) \end{aligned}$$

Podobnie w obszarze III

$$G_{12, III}^B f = \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \int bdb d\varepsilon \Phi_M(\underline{v}_1) \Phi_M(\underline{v}_2) |\underline{v}_1| \Psi(\underline{v}_1)$$

Zatem

$$G_{12}^B f = \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \int bdb d\varepsilon \Phi_M(\underline{v}_1) \Phi_M(\underline{v}_2) |\underline{v}_1| \Psi(\underline{v}_1)$$

Ostatecznie

$$\begin{aligned} /2.35/ \quad G_{12}(k, z) f &= \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 \Phi_M(\underline{v}_1) \Phi_M(\underline{v}_2) \int bdb d\varepsilon |\underline{v}_1| \left\{ \Psi(\underline{v}_1) \cdot \right. \\ &\quad \left. \cdot e^{i(z - k\underline{v})\tau^*} - \Psi(\underline{v}_1) + [1 - e^{i(z - k\underline{v})\tau^*}] \Psi(\underline{v}) \right\} \\ &= \frac{N}{V} \int d\underline{v}_2 |\underline{v}_1| \int bdb d\varepsilon \left\{ \Phi_M(\underline{v}_1) f(k, z, \underline{v}_1) \cdot \right. \\ &\quad \left. \cdot e^{i(z - k\underline{v})\tau^*} - \Phi_M(\underline{v}_2) f(k, z, \underline{v}_1) + [1 - e^{i(z - k\underline{v})\tau^*}] \frac{f(k, z, \underline{v})}{\Phi_M(\underline{v})} \Phi_M(\underline{v}_1) \Phi_M(\underline{v}_2) \right\} \end{aligned}$$

gdź $\varphi_M(v_1) \varphi_M(v_2) = \varphi_M(v_1') \varphi_M(v_2')$

Tutaj

$$\varphi_M(v) = \sqrt{\frac{\beta m_1}{2\pi}}^3 e^{-\beta m_1 v^2/2}, \quad v = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{M}$$

Gdy $\tau^* = 0$, odnajdujemy zwykłe równanie Boltzmanna

$$\begin{aligned} /2.36/ \quad G_{12}(k, z) f(k, z, v_1) &= \frac{N}{V} \int dv_2 v \int bdb d\epsilon \cdot \\ &\cdot \left[\varphi_M(v_2') f(k, z, v_1') - \varphi_M(v_2) f(k, z, v_1) \right] \end{aligned}$$

Warto wspomnieć, że dla gazu kul elastycznych, to znaczy wykonanych z materiału podlegającemu prawu Hooke'a

$$/2.37/ \quad \tau^* = \frac{4\sqrt{\pi}}{5} \frac{\Gamma(2/5)}{\Gamma(9/10)} \left(\frac{\mu^2}{k_e^2 v} \right)^{1/5} = 2.94 \left(\frac{\mu^2}{k_e^2 v^2} \right)^{1/5},$$

przy czym $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ jest masą zredukowaną kul 1 i 2, v - względną prędkością zderzających się kul, zaś

$$k_e = \frac{4}{5D} \sqrt{\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}}, \quad D = \frac{3}{4} \left(\frac{1-v_1^2}{E_1} + \frac{1-v_2^2}{E_2} \right),$$

gdzie R_i , ν_i , E_i ($i=1,2$) promień, liczba Poissona i moduł Younga kuli nr i , por. [17].

3. Równania kinetyczne i ich rozwiązania dla gazu Lorentza.

Innym krańcowym modelem gazu jest gaz Lorentza tzn. gaz w którym $m_2 \rightarrow \infty$, $v_2 \rightarrow 0$, $\Phi_M(v_2) \rightarrow \delta(v_2)$, $v_1 = v$, a moduł prędkości v jest stałą ruchu /porównaj punkt 1.5.3/. W związku z tym staje się możliwe wykonanie całki, $\int dv_2$ a więc znaczne uproszczenie R.K.

Dalszą dyskusję R.K. będziemy prowadzili właśnie dla tego gazu.

Człon zderzeniowy $G_{12} f$ posiada teraz postać

$$/3.1/ \quad G_{12} f = i(-z+k\underline{v}) \frac{N}{V} \int d\underline{r} e^{-\beta u} \Phi_M(v) e^{-ik\underline{r}} \int_{\tau_1}^{\infty} d\tau e^{iz\tau} \cdot \\ \cdot (e^{-\tau K_2} - e^{-\tau K_2^0}) e^{ik\underline{r}} i(-z+k\underline{v}) \frac{f(\underline{k}, z, \underline{v})}{\Phi_M(v)}$$

$$/3.2/ \quad G_{12} f = (G^A - G^B) f$$

$$/3.3/ \quad G^A f = i(-z+k\underline{v}) \frac{N}{V} \int d\underline{r} e^{-\beta u} \Phi_M(v) e^{-ik\underline{r}} \int_{\tau_1}^{\infty} d\tau e^{iz\tau} \cdot \\ \cdot e^{-\tau K_2} e^{ik\underline{r}} i(-z+k\underline{v}) \frac{f(\underline{k}, z, \underline{v})}{\Phi_M(v)}$$

W dalszym ciągu będziemy korzystali z oznaczenia

$$/3.4/ \quad \Psi(\underline{k}, z, \underline{v}) = \frac{f(\underline{k}, z, \underline{v})}{\Phi_M(v)}$$

3.1. Gaz kul o niezerowym czasie zderzenia.

Zgodnie ze wzorem /2.35/ dla takiego modelu mamy w przypadku gazu Lorentza następujący operator zderzeń

$$/3.5/ \quad G_{12}(\underline{k}, z) f(\underline{k}, z, \underline{v}_1) = v \Phi_M(v) \frac{N}{V} \frac{a^2}{4} \int d\Omega \cdot \\ \cdot [\Psi(\underline{k}, z, \underline{v}') e^{iz\tau^*} - \Psi(\underline{k}, z, \underline{v}) + 1 - e^{iz\tau^*}]$$

gdź /rozproszenie na kuli o promieniu a/

$$/3.6/ \quad \text{bdb } d\tau = \frac{a^2}{4} d\Omega$$

W gazie Lorentza energia cząstki dyfundującej jest zachowana.

W związku z tym warunek początkowy przyjmujemy nie w postaci rozkładu Maxwella, lecz w postaci funkcji delta Diraca

$$h = \delta(\underline{v} - \underline{v}')$$

gdzie \underline{v}' jest zadaną wartością prędkości w chwili $t = 0$.

Po oznaczeniu

$$/3.7/ \quad \pi a^2 v \frac{N}{V} = \epsilon_0^{-1}, \quad \frac{1}{4\pi} \int d\Omega = \mathcal{P}$$

R.K. z operatorem /2.42/ jest następujące

$$/3.8/ \quad (-iz + i\underline{k}\underline{v} + \epsilon_0^{-1}) \Psi - h = \epsilon_0^{-1} e^{iz\tau^*} (\mathcal{P}\Psi) + 1 - e^{iz\tau^*}$$

przy czym założyliśmy, że τ^* jest co najwyżej funkcją szybkości v , a dla skrócenia zapisu opuściliśmy argumenty funkcji Ψ .

Rozwiązania poszukujemy metodą wskazaną przez Haugego. Mamy z /3.8/

$$/3.9/ \quad \Psi = \frac{\epsilon_0^{-1} e^{iz\tau^*}}{-iz + i\underline{k}\underline{v} + \epsilon_0^{-1}} \mathcal{P}\Psi + \frac{h + 1 - e^{iz\tau^*}}{-iz + i\underline{k}\underline{v} + \epsilon_0^{-1}}$$

Działamy na obie strony /3.9/ operatorem \mathcal{P} .

$$/3.10/ \quad \mathcal{P}\Psi = (\mathcal{P}\Psi) \mathcal{P} \frac{\epsilon_0^{-1} e^{iz\tau^*}}{-iz + i\underline{k}\underline{v} + \epsilon_0^{-1}} + \mathcal{P} \frac{h + 1 - e^{iz\tau^*}}{-iz + i\underline{k}\underline{v} + \epsilon_0^{-1}}$$

ponieważ

$$\mathcal{P}(\mathcal{P}\Psi) = (\mathcal{P}\Psi) \mathcal{P} \dots$$

Lecz

$$\begin{aligned}
 \varphi \frac{\varepsilon_0^{-1} e^{iz\tau^*}}{-iz + i\underline{k\underline{v}} + \varepsilon_0^{-1}} &= \varepsilon_0^{-1} e^{iz\tau^*} \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varepsilon \frac{1}{-iz + i\underline{k\underline{v}}(\cos \vartheta) + \varepsilon_0^{-1}} \\
 /3.11/ \quad &= \varepsilon_0^{-1} e^{iz\tau^*} \cdot \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dx \frac{1}{\varepsilon_0^{-1} + i(-z + kvx)} = \\
 &= \frac{1}{2i\varepsilon_0 kv} e^{iz\tau^*} \ln \frac{\varepsilon_0^{-1} + i(-z + kv)}{\varepsilon_0^{-1} + i(-z - kv)} = \\
 &= \frac{1}{\varepsilon_0 kv} e^{iz\tau^*} \cdot \operatorname{arctg} \frac{kv}{\varepsilon_0^{-1} - iz}
 \end{aligned}$$

A więc łatwo znajdujemy $\mathcal{P}\Psi$, które po wstawieniu do /3.9/ daje rozwiązanie

$$\begin{aligned}
 /3.12/ \quad \Psi &= \frac{\varepsilon_0^{-1} e^{iz\tau^*}}{-iz + i\underline{k\underline{v}} + \varepsilon_0^{-1}} \left(1 - \frac{e^{iz\tau^*}}{kv\varepsilon_0} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{kv\varepsilon_0}{1 - i\varepsilon_0 z} \right)^{-1} \cdot \\
 &\cdot \varphi \frac{h+1 - e^{iz\tau^*}}{-iz + i\underline{k\underline{v}} + \varepsilon_0^{-1}} + \frac{h+1 - e^{iz\tau^*}}{-iz + i\underline{k\underline{v}} + \varepsilon_0^{-1}}
 \end{aligned}$$

Porównajmy nasz wynik z rozwiązaniem, które podał Hauge [40] dla równania kinetycznego /3.8/ z $\tau^* = 0$

$$\begin{aligned}
 /3.13/ \quad \Psi &= \frac{\varepsilon_0^{-1}}{-iz + i\underline{k\underline{v}} + \varepsilon_0^{-1}} \left(1 - \frac{1}{kv\varepsilon_0} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{kv\varepsilon_0}{1 - i\varepsilon_0 z} \right)^{-1} \cdot \\
 &\cdot \varphi \frac{h}{-iz + i\underline{k\underline{v}} + \varepsilon_0^{-1}} + \frac{h}{-iz + i\underline{k\underline{v}} + \varepsilon_0^{-1}}
 \end{aligned}$$

Rozwiązanie /3.12/ przechodzi w /3.13/ dla $\tau^* = 0$ oraz dla $z\tau^* = n\pi$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Widać, że wprowadzenie skończonego czasu trwania zderzenia τ^* spowodowało przesunięcie bieguna hydrodynamicznego. Jego położenie dane jest przez następujące równanie przestępne

$$/3.14/ \quad -iz = -\epsilon_0^{-1} + (kv)ctg \left\{ [\cos(z\tau^*) - i\sin(z\tau^*)] kv\epsilon_0 \right\} .$$

Nie znajduje się więc on na ogół na urojonej tak jak to ma miejsce dla $\tau^* = 0$ /porównaj punkt 1.5.3/, gdyż ma zarówno część urojoną jak i rzeczywistą:

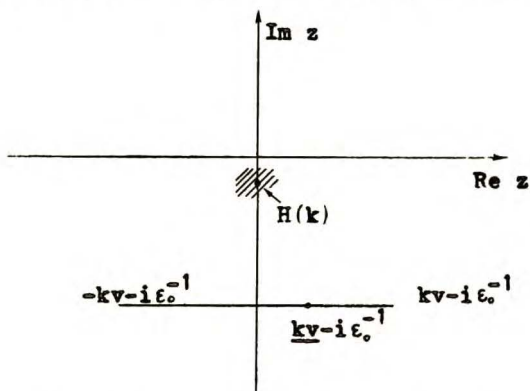
$$/3.15/ \quad \text{Im } z = -\epsilon_0^{-1} + kv \frac{\cos x \sin x}{\sin^2 x + \text{sh}^2 y} ,$$

$$/3.16/ \quad \text{Re } z = -kv \frac{\text{ch } y \text{ sh } y}{\text{sh}^2 y + \sin^2 x} .$$

Tutaj:

$$x = kv\epsilon_0 \cos z\tau^* , \quad y = kv\epsilon_0 \sin z\tau^*$$

Mimo, że równanie /3.8/ było zlinearyzowane względem gęstości N/V , to jego rozwiązanie, podobnie jak rozwiązanie Haugego i rozwiązanie Chapmana - Enskog [40,7] nie jest liniową lecz znacznie bardziej skomplikowaną funkcją N/V . Na rys. 2 nanieśliśmy położenia biegunów rozwiązania /3.13/ oraz zaznaczyliśmy przybliżone położenie biegunów rozwiązania /3.12/ /obszar zacieniowany/.



Rys. 2. Położenie biegunów rozwiązania /3.12/ i /3.13/. $H(k)$ oznacza biegun hydrodynamiczny rozwiązania /3.13/.

3.2. Potencjał skokowy.

Wykorzystanie naszego R.K. /3.1/ wymaga znajomości ruchu wybranej cząsteczki /nr 1/ $\underline{r}_{-t} = e^{-\tau K_2} \underline{r}$ w polu potencjału jednej z pozostałych cząsteczek danego gazu. Ruch taki znany jest w postaci analitycznej jedynie dla potencjałów: $\sim 1/r$ oraz $\sim 1/r^2$ a więc odbiegających znacznie od potencjału molekuł rzeczywistych.

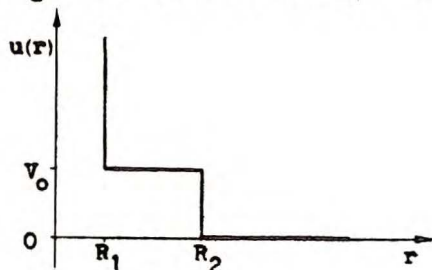
Dwie najbardziej typowe postacie potencjału molekuł można w najgrubszym przybliżeniu opisać przez krzywe schodowe: rdzeń ze stopniem i rdzeń z jamą; pierwszy jest przybliżeniem potencjału odpychającego, drugi - przyciągająco-odpychającego. Ruch molekuł w takich potencjałach opisany jest w Dodatku VI.

3.2.1. Rdzeń ze stopniem

Jest to potencjał $u(r)$ opisany następująco

$$/3.17/ \quad \begin{cases} u = 0 & , & r \geq R_2 , \\ u = V_0 > 0, & R_2 > r > R_1 , \\ u = \infty & , & R_1 \geq r \end{cases}$$

przy czym R_1, R_2 są to pewne stałe; $R_1 < R_2$ /obacz Rys.3/.

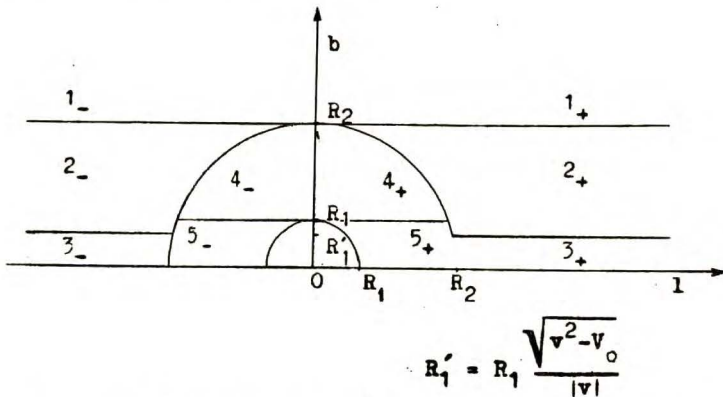


Rys.3 Potencjał odpychający "rdzeń ze stopniem"

Wprowadzamy układ współrzędnych (l, b, ε) . W związku z tym $dr = b db + dl$. Początek układu umieszczamy w środku nieruchomej cząstki środowiska ($r = 0$), oś l skierowujemy równoległe do prędkości v cząstki ruchomej, oś b - stanowi parametr zderzenia. Ze względu na charakter ruchu cząstki lekkiej, celowym się okazuje wydzielenie w przestrzeni konfiguracyjnej (l, b, ε) podobszarów /dla każdego ε / :

1. $(b > R_2) \times (\infty > l > -\infty)$
2. $(R_2 > b > R_1 \frac{\sqrt{v^2 - v_0^2}}{v}) \times (\sqrt{l^2 + b^2} > R_2)$
3. $(R_1 \frac{\sqrt{v^2 - v_0^2}}{|v|} > b > 0) \times (\sqrt{l^2 + b^2} > R_2)$
4. $(R_2 > b > R_1) \times (R_2 > \sqrt{l^2 + b^2} > R_1)$
5. $(R_1 > b > 0) \times (R_2 > \sqrt{l^2 + b^2} > R_1)$

Każdy z tych podobszarów /np. nr n , $n = 1, 2, \dots, 5$ / należy rozbić jeszcze na dwa podobszary n_+ i n_- odpowiadające dodatniej i ujemnej części osi l /obacz Rys.4/



Rys.4. Podział przestrzeni konfiguracyjnej na podobszary.

Jeżeli cząsteczka do rozważanej chwili czasu $\tau = 0$ nie podlegała zderzeniom to zachodzi równość operatorów

$$e^{-\tau K_2} = e^{-\tau K_2^0}$$

i człon zderzeniowy $Gf = 0$. Obszary przestrzeni fazowej, w których spełniona jest ta ostatnia równość są następujące :

/3.19/

$$\begin{aligned} (1.) \quad & \times (\infty > v > -\infty) \\ (2_+ + 3_+) \times & (0 > v), \\ (2_- + 3_-) \times & (v > 0). \end{aligned}$$

*znak v ujemny
gdy w. oddaje się
dla 2+ i 3+*

Wkład do członu zderzeniowego pozostałych obszarów, w których cząsteczka ulega przyspieszeniom jest różny od zera. W tych obszarach możemy wyróżnić 3 rodzaje ruchu w zależności od tego czy cząsteczka zostaje przyspieszona 1-, 2- czy 3-krotnie.

Ruch z jednym przyspieszeniem (1_p) ma miejsce w obszarach

/3.20/

$$\begin{aligned} (2_+ + 3_+) \times & (\sqrt{\frac{2V_0}{m}} > v > 0) \\ (2_- + 3_-) \times & (0 > v > -\sqrt{\frac{2V_0}{m}}), \\ (4.+ 5_+) \times & (0 > v), \\ (4.+ 5_-) \times & (v > 0). \end{aligned}$$

W takim ruchu cząstka o prędkości y w chwili $\tau = 0$ była przyspieszona w chwili τ_1 /gdzie τ_1 określone jest różnie dla różnych obszarów/, dla $\tau > \tau_1$ /przed przyspieszeniem/ prędkość cząsteczki wynosiła v' /por. Dodatek W/. Ruch cząstki opisany jest wzorem:

/3.21/

$$\begin{aligned} \Gamma_{-\tau} &= \Gamma - y \tau \eta (\tau_1 - \tau) - [y' (\tau - \tau_1) + y \tau_1] \eta (\tau - \tau_1) \\ y_{-\tau} &= y \eta (\tau_1 - \tau) + y' \eta (\tau - \tau_1) \end{aligned}$$

W związku z tym całka po czasie w wyrażeniu na G^A_f przyjmuje postać

$$/3.22/ \quad \mathcal{J}_{1\rho} = \int_{\tau_1}^{\infty} d\tau e^{iz\tau} e^{ik(x_{-\tau} - x)} e^{i(z - k\underline{v}_{-\tau})} \frac{f(k, z, \underline{v}_{-\tau})}{\Phi_M(\underline{v}_{-\tau})} =$$

$$= - e^{i(z - k\underline{v}')\tau_1} e^{-ik(-\underline{v}' + \underline{v})\tau_1} \Psi(\underline{v}') = - e^{i(z - k\underline{v})\tau_1} \Psi(\underline{v})$$

Ruch z dwoma przyspieszeniami (2ρ) odbyła cząstka, która w chwili $\tau = 0$ znajduje się w obszarach

$$/3.23/ \quad \begin{aligned} (2_+) & \times \quad (\underline{v} > \sqrt{\frac{2V_0}{m}}) \\ (2_-) & \times \quad (-\sqrt{\frac{2V_0}{m}} > \underline{v}) \\ (5_+) & \times \quad (\underline{v} > 0) \\ (5_-) & \times \quad (0 > \underline{v}) \end{aligned}$$

Przyspieszenia zachodzą w chwili τ_1 i τ_2 , zgodnie ze wzorami:

$$/3.24/ \quad \begin{aligned} x_{-\tau} &= x - \underline{v}\tau \eta(\tau_1 - \tau) - [\underline{v}'(\tau - \tau_1) + \underline{v}\tau_1] \eta(\tau - \tau_1) \eta(\tau_2 - \tau) - \\ & - [\underline{v}''(\tau - \tau_2) + \underline{v}'(\tau_2 - \tau_1) + \underline{v}\tau_1] \eta(\tau - \tau_2) \\ \underline{y}_{-\tau} &= \underline{y} \eta(\tau_1 - \tau) + \underline{y}' \eta(\tau - \tau_1) \eta(\tau_2 - \tau) + \underline{y} \eta(\tau - \tau_2) \end{aligned}$$

$$/3.25/ \quad \mathcal{J}_{2\rho} = \int_{\tau_1}^{\infty} d\tau e^{iz\tau} e^{ik(x_{-\tau} - x)} e^{i(z - k\underline{v}_{-\tau})} \Psi(\underline{v}_{-\tau}) =$$

$$= \int_{\tau_1}^{\tau_2} d\tau e^{iz\tau} e^{-ik[\underline{v}'(\tau - \tau_1) + \underline{v}\tau_1]} e^{i(z - k\underline{v}')\tau} \Psi(\underline{v}') +$$

$$+ \int_{\tau_2}^{\infty} d\tau e^{iz\tau} e^{-ik[\underline{v}''(\tau - \tau_2) + \underline{v}'(\tau_2 - \tau_1) + \underline{v}\tau_1]} \Psi(\underline{v}) =$$

$$= e^{i(z - k\underline{v})\tau_1} \left\{ - \Psi(\underline{v}') + e^{i(z - k\underline{v}')(\tau_2 - \tau_1)} [\Psi(\underline{v}') - \Psi(\underline{v})] \right\}$$

Trzech przyspieszeń (3ρ) w chwilach: τ_1, τ_2, τ_3 doznała cząstka, która w chwili $\tau = 0$ znajduje się w obszarach:

$$/3.26/ \quad \begin{aligned} (3_+) & \times \left(v > \sqrt{\frac{2V_0}{m}} \right) \\ (3_-) & \times \left(-\sqrt{\frac{2V_0}{m}} > v \right) \end{aligned}$$

Ruch i prędkość opisane są równaniami:

$$/3.27/ \quad \begin{aligned} \mathbf{r}_{-\tau} &= \mathbf{r} - \mathbf{v}\tau\eta(\tau_1 - \tau) - \left[\mathbf{v}'(\tau - \tau_1) + \mathbf{v}\tau_1 \right] \eta(\tau - \tau_1)\eta(\tau_2 - \tau) - \\ & - \left[\mathbf{v}''(\tau - \tau_2) + \mathbf{v}'(\tau_2 - \tau_1) + \mathbf{v}\tau_1 \right] \eta(\tau - \tau_2)\eta(\tau_3 - \tau) - \\ & - \left[\mathbf{v}'''(\tau - \tau_3) + \mathbf{v}''(\tau_3 - \tau_2) + \mathbf{v}'(\tau_2 - \tau_1) + \mathbf{v}\tau_1 \right] \eta(\tau - \tau_3) \\ \mathbf{v}_{-\tau} &= \mathbf{v}\eta(\tau_1 - \tau) + \mathbf{v}'\eta(\tau - \tau_1)\eta(\tau_2 - \tau) + \mathbf{v}''\eta(\tau - \tau_2)\eta(\tau_3 - \tau) + \\ & + \mathbf{v}'''\eta(\tau - \tau_3) \end{aligned}$$

$$/3.28/ \quad \begin{aligned} \mathcal{J}_{3\rho} &= \int_{\tau_1}^{\tau_2} d\tau e^{i\mathbf{z}\tau} e^{-i\mathbf{k} \left[\mathbf{v}'(\tau - \tau_1) + \mathbf{v}\tau_1 \right]} i(\mathbf{z} - \mathbf{k}\mathbf{v}') \Psi(\mathbf{v}') \\ & + \int_{\tau_2}^{\tau_3} d\tau e^{i\mathbf{z}\tau} e^{-i\mathbf{k} \left[\mathbf{v}''(\tau - \tau_2) + \mathbf{v}'(\tau_2 - \tau_1) + \mathbf{v}\tau_1 \right]} i(\mathbf{z} - \mathbf{k}\mathbf{v}'') \Psi(\mathbf{v}'') \\ & + \int_{\tau_3}^{\infty} d\tau e^{i\mathbf{z}\tau} e^{-i\mathbf{k} \left[\mathbf{v}'''(\tau - \tau_3) + \mathbf{v}''(\tau_3 - \tau_2) + \mathbf{v}'(\tau_2 - \tau_1) + \mathbf{v}\tau_1 \right]} \\ & \quad \cdot \Psi(\mathbf{v}''') \\ & = e^{i(\mathbf{z} - \mathbf{k}\mathbf{v}')\tau_1} \left\{ \left[e^{i(\mathbf{z} - \mathbf{k}\mathbf{v}')(\tau_2 - \tau_1)} - 1 \right] \Psi(\mathbf{v}') + \right. \\ & \quad + \left[e^{i(\mathbf{z} - \mathbf{k}\mathbf{v}'')(\tau_3 - \tau_2)} - 1 \right] e^{i(\mathbf{z} - \mathbf{k}\mathbf{v}')(\tau_2 - \tau_1)} \Psi(\mathbf{v}'') - \\ & \quad \left. - e^{i(\mathbf{z} - \mathbf{k}\mathbf{v}'')(\tau_3 - \tau_2)} e^{i(\mathbf{z} - \mathbf{k}\mathbf{v}')(\tau_2 - \tau_1)} \Psi(\mathbf{v}''') \right\} \end{aligned}$$

Widzimy, że we wszystkich wyrażeniach $\mathcal{J}_{i\rho} / i = 1, 2, 3 /$ danych wzorami /3.22/, /3.25/, /3.28/ występuje czynnik $e^{i(\mathbf{z} - \mathbf{k}\mathbf{v}')\tau_1}$.

Jest to jedyny czynnik będący poprzez τ_1 /cf. Dodatek W/ funkcją 1. Ponieważ τ_1 jest liniową funkcją 1, możemy całkowanie po 1 wykonać. Mamy odpowiednio w obszarze:

2_+ , 3_+

$$/3.29/ \quad i(z - \underline{ky}) \int_{\sqrt{R_2^2 - b^2}}^{\infty} dl e^{i(z - \underline{ky})} \frac{1 - \sqrt{R_2^2 - b^2}}{v} = -v ;$$

2_- , 3_-

$$/3.30/ \quad i(z - \underline{ky}) \int_{-\infty}^{-\sqrt{R_2^2 - b^2}} dl e^{i(z - \underline{ky})} \frac{-1 - \sqrt{R_2^2 - b^2}}{v} = -v ;$$

4. $v > 0$

$$/3.31/ \quad i(z - \underline{ky}) \int_{-\sqrt{R_2^2 - b^2}}^{\sqrt{R_2^2 - b^2}} dl e^{i(z - \underline{ky})} \frac{1 + \sqrt{R_2^2 - b^2}}{v} =$$

$$= v \left[e^{i(z - \underline{ky})} \frac{2 \sqrt{R_2^2 - b^2}}{v} - 1 \right] ;$$

4. $v < 0$

$$/3.32/ \quad i(z - \underline{ky}) \int_{-\sqrt{R_2^2 - b^2}}^{\sqrt{R_2^2 - b^2}} dl e^{i(z - \underline{ky})} \frac{-1 + \sqrt{R_2^2 - b^2}}{v} =$$

$$= v \left[e^{i(z - \underline{ky})} \frac{2 \sqrt{R_2^2 - b^2}}{v} - 1 \right] ;$$

$5_+, \quad v > 0$

$$/3.33/ \quad i(z-ky) \int_{-\sqrt{R_1^2-b^2}}^{\sqrt{R_2^2-b^2}} dl e^{i(z-ky) \frac{1-\sqrt{R_1^2-b^2}}{v}} =$$

$$+ \sqrt{R_1^2-b^2}$$

$$= v \left[e^{\frac{i(z-ky)}{v} (\sqrt{R_2^2-b^2} - \sqrt{R_1^2-b^2})} - 1 \right];$$

$5_-, \quad v < 0$

$$/3.34/ \quad i(z-ky) \int_{-\sqrt{R_2^2-b^2}}^{-\sqrt{R_1^2-b^2}} dl e^{i(z-ky) \frac{-1-\sqrt{R_1^2-b^2}}{v}} =$$

$$= v \left[e^{\frac{i(z-ky)}{v} (\sqrt{R_2^2-b^2} - \sqrt{R_1^2-b^2})} - 1 \right];$$

$5_+, \quad v < 0$

$$/3.35/ \quad i(z-ky) \int_{\sqrt{R_1^2-b^2}}^{\sqrt{R_2^2-b^2}} dl e^{i(z-ky) \frac{\sqrt{R_2^2-b^2}-1}{v}} =$$

$$= v \left[e^{\frac{i(z-ky)}{v} (\sqrt{R_2^2-b^2} - \sqrt{R_1^2-b^2})} - 1 \right];$$

$5_-, \quad v > 0$

$$\begin{aligned}
 /3.36/ \quad & i(z-\underline{ky}) \int_{-\sqrt{R_2^2-b^2}}^{-\sqrt{R_1^2-b^2}} dl e^{i(z-\underline{ky})} \frac{1 + \sqrt{R_2^2-b^2}}{|v|} = \\
 & = v \left[e^{i \frac{(z-\underline{ky})}{|v|} (\sqrt{R_2^2-b^2} - \sqrt{R_1^2-b^2})} - 1 \right]
 \end{aligned}$$

Podobnie obliczamy człon

$$\begin{aligned}
 /3.37/ \quad G^B f &= i(z-\underline{ky}) \Phi_M(v) \frac{N}{V} \int d\underline{r} e^{-\beta u} e^{-i\underline{kr}} \int_{\tau_1}^{\infty} d\tau e^{iz\tau} \cdot \\
 & \cdot e^{-\tau K_2^0} e^{i\underline{kr}} i(z-\underline{ky}) \frac{f(\underline{k}, z, v)}{\Phi_M(v)} \\
 & = i(z-\underline{ky}) \Phi_M(v) \frac{N}{V} \int d\underline{r} e^{-\beta u} \int_{\tau_1}^{\infty} d\tau e^{i(z-\underline{ky})\tau} i(z-\underline{ky}) \frac{f(\underline{k}, z, v)}{\Phi_M(v)} \\
 & = i(z-\underline{ky}) \Phi_M(v) \frac{N}{V} \int bdb d\underline{\epsilon} dl e^{-\beta u} (-) e^{i(z-\underline{ky})\tau_1} \Psi(v)
 \end{aligned}$$

Całki względem l zostały już policzone, obacz wzory /3.23/ - /3.36/.

Stosując funkcję Heavisida η możemy po uporządkowaniu zapisać otrzymane wyniki w jednym wzorze:

$$\begin{aligned}
 /3.38/ \quad Gf &= \frac{N}{V} \int d\underline{\epsilon} \Phi_M(v) \int_0^{R_2} bdb |v| \cdot \\
 & \cdot \left(\eta \left(\sqrt{\frac{2V_0}{m}} - |v| \right) \Psi(\underline{y}') + \right. \\
 & \left. + \eta \left(|v| - \sqrt{\frac{2V_0}{m}} \right) \eta \left(b - \frac{\sqrt{v^2 - 2V_0/m}}{|v|} R_1 \right) \cdot \right. \\
 & \left. \cdot \left\{ \left[1 - e^{i(z-\underline{k} \cdot \underline{y}^{(2)})} \right]^{\frac{(2)}{\tau}} \Psi(\underline{y}^{(2)}) + e^{i(z-\underline{k} \cdot \underline{y}^{(2)})} \Psi(\underline{y}^{(2)}) \right\} \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \eta (|v| - \sqrt{\frac{2V_0}{m}}) \eta \left(\frac{\sqrt{v^2 - 2V_0/m}}{|v|} R_1 - b \right) \left\{ \left[1 - e^{i(z-k \underline{y}^{(3)}) \tau^*} \right] \Psi(\underline{y}^{(3)}) + \right. \\
 & \quad + \left[1 - e^{i(z-k \underline{v}^{(3)}) \tau^*} \right] e^{i(z-k \underline{v}^{(3)}) \tau^*} \Psi(\underline{y}^{(3)}) + \\
 & \quad \left. + e^{i(z-k \underline{y}^{(3)}) \tau^*} e^{i(z-k \underline{v}^{(3)}) \tau^*} \Psi(\underline{y}^{(3)}) \right\} \\
 & + \eta (b - R_1) e^{-\beta V_0} \left[1 - e^{i(z-k \underline{y}) \frac{2\sqrt{R_2^2 - b^2}}{|v|}} \right] \Psi(\underline{y}^{(4)}) \\
 & + \eta (R_1 - b) e^{-\beta V_0} \left[1 - e^{i(z-k \underline{y}) \frac{(5)^*}{\tau^*}} \right] \cdot \\
 & \cdot \left\{ \Psi(\underline{y}^{(5)}) + \left[1 - e^{i(z-k \underline{y}^{(5)}) \frac{(5)^*}{\tau^*}} \right] \Psi(\underline{y}^{(5)}) + e^{i(z-k \underline{y}^{(5)}) \frac{(5)^*}{\tau^*}} \Psi(\underline{y}^{(5)}) \right\} \\
 & - \left\{ 1 + \eta (b - R_1) e^{-\beta V_0} \left[1 - e^{i(z-k \underline{y}) \frac{2\sqrt{R_2^2 - b^2}}{|v|}} \right] + \right. \\
 & \quad \left. + \eta (R_1 - b) 2e^{-\beta V_0} \left[1 - e^{i(z-k \underline{y}) \frac{(5)^*}{\tau^*}} \right] \right\} \Psi(\underline{y}) \quad \text{D}
 \end{aligned}$$

Wielkości τ^* i \underline{y} z różnymi wskaźnikami są zdefiniowane w Dodatku VI. Są to w ogólności niewymierne funkcje b i v .

Wyrażenie /3.38/ stanowi człon zderzeniowy poszukiwanego R.K., przedstawiającego dyfuzję w gazie Lorentza, dla dowolnego czasu, jeśli potencjał między cząstkami jest dany przez /3.17/.

Równanie /3.38/ dla $V_0 \rightarrow \infty$ i $V_0 = 0$ przechodzi w równanie Boltzmann'a /dla samodyfuzji/. Jeśli $V_0 \rightarrow \infty$, widać to natychmiast, gdyż $\sqrt{\dots}$ ^{w nawiasie} nie znika wtedy tylko pierwszy składnik i jedynka w ostatnim nawiasie klamrowym. Tak więc dla $V_0 \rightarrow \infty$

$$/3.39/ \quad Gf = \frac{N}{V} 2\pi \Phi_M(v) \int_{\mathbb{R}^2} b db |\underline{v}| (\Psi(\underline{y}') - \Psi(\underline{y})) \text{D}$$

Jeśli $V_0 \rightarrow 0$, to pierwszy składnik w nawiasie $\langle \dots \rangle$ znika

i po przekształceniach znajdujemy

$$/3.40/ \quad Gf = \frac{N}{V} 2\pi \Phi_M(v) \int_0^{R_1} b db v (\Psi(\underline{v}') - \Psi(\underline{v}))$$

Również otrzymujemy równanie Boltzmann'a, gdy $\underline{k}, z \rightarrow 0$; wtedy

$$Gf = \frac{N}{V} 2\pi \Phi_M(v) \int_0^{R_2} b db |v| \cdot$$

$$\cdot \left\{ \eta \left(\sqrt{\frac{2V_0}{m}} - |v| \right) [\Psi(\underline{v}') - \Psi(\underline{v})] + \right.$$

$$+ \eta \left(|v| - \sqrt{\frac{2V_0}{m}} \right) \eta \left(b - \frac{\sqrt{v^2 - 2V_0/m}}{|v|} R_1 \right) [\Psi(\underline{v}^{(2)}) - \Psi(\underline{v})] -$$

$$\left. + \eta \left(|v| - \sqrt{\frac{2V_0}{m}} \right) \eta \left(\frac{\sqrt{v^2 - 2V_0/m}}{|v|} R_1 - b \right) [\Psi(\underline{v}^{(3)}) - \Psi(\underline{v})] \right\}$$

Lecz sens fizyczny wielkości \underline{v}' , $\underline{v}^{(2)}$, $\underline{v}^{(3)}$ jest taki sam - wszystkie one przedstawiają prędkość przed zderzeniem, z tym że rozróżniają obszar zderzenia ze względu na b . Oznaczając te prędkości wspólnym symbolem \underline{v}' dostajemy człon zderzeniowy Gf o postaci /3.39/.

Warto zauważyć, że podobne przejście w równanie Boltzmann'a zachodzi i dla niezerowych \underline{k}, z , takich że odpowiednie człony eksponencjalne w wykładnikach których występują \underline{k}, z , równają się jedności.

Równanie Boltzmann'a otrzymujemy z naszego R.K. także wtedy, gdy $\underline{v} \rightarrow \infty$, $\underline{k} \rightarrow 0$ oraz gdy $R_2 = R_1$. Podobnie jak $\underline{k}, z \rightarrow$ wywołuje to zamianę eksponensów w jedynki.

Wszystkie te przejścia mają łatwo dostrzegalne znaczenie fizyczne.

Przejście z $V_0 \rightarrow \infty$ i $V_0 \rightarrow 0$ oznacza rozważenie gazu kulek o średnicy odpowiednio R_2 i R_1 .

Przejście z $z \rightarrow 0$ oznacza rozpatrywanie zjawiska w dużej /w porównaniu z każdym skali czasu.

Przejście z $k \rightarrow 0$ oznacza rozpatrywanie zjawiska w dużej skali przestrzennej /w porównaniu z $R_2/$.

Przejście z $v \rightarrow \infty$ oznacza, że wysokość stopnia V_0 jest zaniedbywalne oraz że zaniedbywalny jest czas zderzenia molekuł.

Przejście $R_2 \rightarrow R_1$ zamienia rozpatrywany potencjał w potencjał twardych kul.

3.2.1.1. R.K. dla gazu Lorentza przy dużej początkowej prędkości cząstki dyfundującej

Równanie o budowie podobnej do równania Boltzmanna otrzymujemy przy przejściu z prędkością $v \rightarrow \infty$. Rozpatrzmy postać R.K. z członem zderzeniowym danym przez /3.38/.

Dla $v \rightarrow \infty$ pierwszy składnik w nawiasie (...) znika oraz

$$\underline{v}^{(2)} = \underline{v}^{(2)} = \underline{v} ,$$

$$\underline{v}^{(3)} = \underline{v} , \quad \underline{v}^{(3)} = \underline{v}^{(3)} ,$$

$$\underline{v}^{(4)} = \underline{v} ,$$

$$\underline{v}^{(5)} = \underline{v} , \quad \underline{v}^{(5)} = \underline{v}^{(5)} ,$$

z $\tau^* \rightarrow 0$ dla τ^* z dowolnym wskaźnikiem.

Zatem

$$\begin{aligned} /3.41/ \quad Gf = & \frac{N}{V} \int_0^{2\pi} d\epsilon \int_{R_2}^{R_1} Q_{\underline{v}}(v) \int_{b \leq |v|} b db |v| \cdot \\ & \cdot \left\{ e^{-ik \frac{\underline{v}}{|v|} \sqrt{R_2^2 - b^2} - \sqrt{R_1^2 - b^2}} [\Psi(\underline{v}^{(3)}) - \Psi(\underline{v})] \right. \\ & \left. + e^{-\beta V} \left[1 - e^{-ik \frac{\underline{v}}{|v|} (\sqrt{R_2^2 - b^2} - \sqrt{R_1^2 - b^2})} \right] [\Psi(\underline{v}^{(5)}) - \Psi(\underline{v})] \right\} \end{aligned}$$

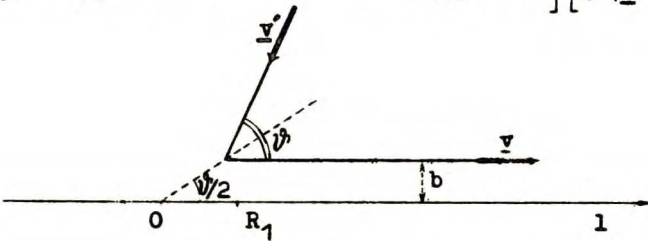
Lecz przy dużych prędkościach $|\underline{v}| \rightarrow \infty$, przy zadanym b

$$/3.42/ \quad \begin{matrix} (3) \\ \underline{v} \end{matrix} = \begin{matrix} (5) \\ \underline{v}' \end{matrix} = \underline{v}'$$

gdyż zarówno \underline{v} jak i \underline{v}' oznaczają przy zadanym b taką samą prędkość \underline{v}' czastki przed zderzeniem - przy dużych prędkościach v wpływ stopnia o wysokości V_0 na ruch staje się zaniedbywalny. Tak więc

$$/3.43/ \quad Gf = \frac{N}{V} \Phi_M(v) |\underline{v}| \int_0^{2\pi} d\varepsilon \int_0^{R_1} b db \cdot$$

$$\left[(1 - e^{-\beta V_0}) e^{ik \frac{v}{|\underline{v}|} \sqrt{R_2^2 - b^2} - \sqrt{R_1^2 - b^2}} + e^{-\beta V_0} \right] [\Psi(\underline{v}') - \Psi(\underline{v})]$$



Rys.5 Zależność między współrzędną walcową b a współrzędną biegunową ϑ przy zderzeniu szybkiej czastki ($v \rightarrow \infty$) z potencjałem "rdzeń ze stopniem".

w wyrażeniu tym \underline{v}' liczone jest tak jak przy rozpraszaniu na sztywnej kuli.

Dokonyjemy zamiany zmiennych /por.Rys.5/:

$$b = R_1 \sin \vartheta / 2 ; \quad b db d\varepsilon = \frac{R_1^2}{4} \sin \vartheta d\vartheta d\varepsilon = \frac{R_1^2}{4} d\Omega ,$$

gdzie $d\Omega$ - element kąta bryłowego.

R.K. przyjmuje postać

$$/3.44/ \quad (-iz + ik\underline{v}) \Psi(\underline{v}) - h(\underline{v}) = \varepsilon_0^{-1} \frac{1}{4\pi} \int d\Omega g(\vartheta) [\Psi(\underline{v}') - \Psi(\underline{v})]$$

przy czym

$$\epsilon_0^{-1} = \pi R_1^2 |y| N/V,$$

$$g(\vartheta) = (1 - e^{-\beta V_0}) \exp \left\{ -ik \frac{v}{|v|} \left[\sqrt{\frac{R_2^2 - R_1^2}{R_1^2} + \cos^2 \frac{\vartheta}{2}} - \cos \frac{\vartheta}{2} \right] \right\} + e^{-\beta V_0}$$

Podamy rozwiązanie równania /3.44/ w postaci zamkniętej.

Po wprowadzeniu operatora uśrednianie po kierunkach \mathcal{P} /por. § 3.1/ oznaczmy

$$/3.45/ \quad \mathcal{P} g(\vartheta) = \gamma$$

Zatem nasze R.K. jest

$$/3.46/ \quad (-iz + ik\underline{v} + \epsilon_0^{-1} \gamma) \Psi(\underline{v}) - h(\underline{v}) = \epsilon_0^{-1} \mathcal{P} [g(\vartheta) \Psi(\underline{v}')]]$$

lub

$$/3.47/ \quad \Psi(\underline{v}) = \frac{\epsilon_0^{-1}}{-iz + ik\underline{v} + \epsilon_0^{-1} \gamma} \mathcal{P} [g \Psi(\underline{v}')] + \frac{h}{-iz + ik\underline{v} + \epsilon_0^{-1} \gamma}$$

Pomnożmy obie strony tego równania przez $g(\vartheta)$ a następnie podzielajmy na nie operatorem \mathcal{P} . Po zgrupowaniu wyrazów podobnych otrzymujemy

$$/3.48/ \quad \mathcal{P} [g \Psi(\underline{v})] = \left[1 - \mathcal{P} \frac{g \epsilon_0^{-1}}{-iz + ik\underline{v} + \epsilon_0^{-1} \gamma} \right]^{-1} \mathcal{P} \left[\frac{gh}{-iz + ik\underline{v} + \epsilon_0^{-1} \gamma} \right]$$

Zatem

$$/3.49/ \quad \Psi(\underline{v}) = \frac{-1}{-iz + ik\underline{v} + \epsilon_0^{-1} \gamma} \left[1 - \mathcal{P} \frac{g \epsilon_0^{-1}}{-iz + ik\underline{v} + \epsilon_0^{-1} \gamma} \right]^{-1} \mathcal{P} \left[\frac{gh}{-iz + ik\underline{v} + \epsilon_0^{-1} \gamma} \right] + \frac{h}{-iz + ik\underline{v} + \epsilon_0^{-1} \gamma}$$

Rozwiązanie to ma budowę podobną do rozwiązania Haugego.

Występuje tu także

- biegun prosty w pktcie $-iz = -\varepsilon_0^{-1} - ikv$

- cięcie od $-iz = -\varepsilon_0^{-1} - ikv$ do $-iz = -\varepsilon_0^{-1} + ikv$ związane

z całką
$$P \frac{gh}{-iz+ikv+\varepsilon_0^{-1}\gamma} = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{g(x)h(k,x)}{-iz+\varepsilon_0^{-1}\gamma+ikvx} dx$$

- i biegun hydrodynamiczny, jeśli możliwe jest znikanie wyrażenia

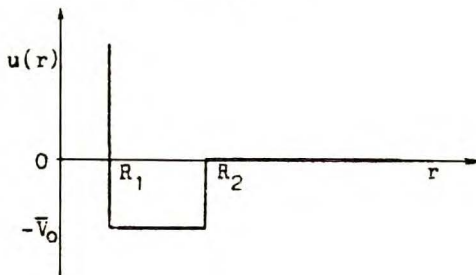
nia w potędze (-1), tj. gdy
$$1 = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} dx \frac{\varepsilon_0^{-1} g(x)}{-iz+\varepsilon_0^{-1}\gamma+ikvx}$$

W odróżnieniu od rozwiązania z pktu 3.1 wszystkie osobliwości uległy tym razem zmianie. Ponieważ wielkość $\varepsilon_0^{-1}\gamma$ /która teraz zastępuje także samo ε_0^{-1} / jest zespolona więc obecnie również biegun hydrodynamiczny jest w ogólności zespolony. Stąd przejście do stanu równowagi w skali makroskopowej ma charakter gasnących oscylacji, tak jak to jest w skali mikroskopowej.

3.2.2. Rdzeń z jamą.

Jest to potencjał $u(r)$ zdefiniowany podobnie jak rdzeń ze stopniem, a więc przy pomocy wzoru /3.17/, z tą tylko różnicą, że

$$V_0 = -\bar{V}_0 < 0$$



Rys. 6. Potencjał przyciągający "rdzeń z jamą".

Potencjał taki powoduje możliwość występowania stanów związanych cząstki lekkiej. Stan związany zachodzi, jeśli cząstka znajdu-

je się w odległości mniejszej niż R_2 od centrum potencjału przyciągającego i jeśli:

albo energia kinetyczna cząstki lekkiej

$$\frac{1}{2} m v^2 < \bar{V}_0$$

albo wprawdzie $\frac{1}{2} m v^2 > \bar{V}_0$ lecz moment pędu cząstki lekkiej względem centrum przyciągającego

$$bv > R_2 \sqrt{v^2 - 2\bar{V}_0/m} \quad /porównaj Dodatek W/A45$$

Zagadnienie ruchu cząstki związanej jest zagadnieniem dwu ciał.

Stan związany nie daje wkładu do dyfuzji cząstki lekkiej i dlatego obszar przestrzeni fazowej odpowiadający jemu powinniśmy pominąć.

Interpretacja R.K. z operatorem zderzeń danym przez wzór /3.1/ staje się wtedy niejednoznaczna ponieważ nie wiadomo czy przy całkowaniu przestrzennym obszar odpowiadający stanowi związanemu należy wykluczyć w samym tylko $G^A f$ czy też i w $G^B f$. Konieczne więc się staje wyprowadzenie nowego R.K. Uczynimy to, podobnie jak w rozdziale 2 metodą operatorów rzutowych.

3.2.2.1. Równanie kinetyczne dla prędkości $v < \sqrt{2\bar{V}_0/m}$.

Cząstka z prędkością $v < \sqrt{2\bar{V}_0/m}$ jest w stanie związanym jeśli znajduje w obszarze /4. + 5./, porównaj /3.18/, tzn. gdy jej współrzędne spełniają nierówności $R_1 < \sqrt{1^2 + b^2} < R_2$.

Przestrzeń dostępną dla cząstki lekkiej /nr 1/ o prędkości $v < \sqrt{2\bar{V}_0/m}$ rozdzielamy na 2 podprzestrzenie przy pomocy funkcji

$$/3.50/ \quad \eta_1 = \prod_{j=2}^N \eta(r_{1j} - R_2) = \begin{cases} 0, & \varepsilon_{1j} = \varepsilon_1 - \varepsilon_j, \quad r_{1j} = |\varepsilon_{1j}|, \\ 1, & \end{cases}$$

gdzie $\eta(r_{1j} - R_2)$, $j = 2, \dots, N$ są to funkcje Heaviside'a. Funkcja /3.50/ przyjmuje wartość zero gdy cząstka nr 1 jest w stanie związanym i wartość jeden w obszarze ruchu swobodnego.

Ponieważ chcemy się ograniczyć do niskich gęstości gazu i do zderzeń binarnych cząstki dyfundującej z centrami rozpraszającymi pominiemy konfiguracje, w których potencjały poszczególnych centrów się nakładają. Pierwsza część wywodu zresztą od tego przybliżenia nie należy.

Ogólna postać równowagowej funkcji rozkładu jest jak wiadomo

$$f_N^0 = \varphi_M(v_1) \dots \varphi_M(v_N) e^{-\beta U} / Q, \quad Q = \int d\underline{r}^N e^{-\beta U}$$

Dla gazu Lorentza

$$\underline{v}_1 \stackrel{Df}{=} \underline{v}, \quad \underline{v}_2 = \dots = \underline{v}_N = 0,$$

więc

$$/3.51/ \quad f_N^0 = \varphi_M(\underline{v}) e^{-\beta U} / Q$$

Definiujemy funkcję N-cząstkową

$$/3.52/ \quad F(0) = e^{i\underline{k}\underline{r}_1} f_N^0 = e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{e^{-\beta U}}{Q} \varphi_M(\underline{v}),$$

którą możemy uważać za warunek początkowy funkcji zmieniającej się wraz z ewolucją układu

$$/3.53/ \quad F(t) = e^{-tK_N} F(0), \quad K_N = \underline{v} \frac{\partial}{\partial \underline{r}_1} - \frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial \underline{r}_1} \frac{\partial}{\partial \underline{v}}$$

oraz funkcję jednocząstkową

$$/3.54/ \quad f(\underline{k}, \underline{v}, t) = \int d\underline{r}^{N-1} \int d\underline{r}_1 e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} F(t).$$

Funkcję /3.54/ możemy przedstawić w postaci sumy

$$/3.55/ \quad f(\underline{k}, \underline{v}, t) = f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) + f_B(\underline{k}, \underline{v}, t)$$

przy czym

$$f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) = \int d\underline{r}^{N-1} \int d\underline{r}_1 \eta_1 F(t),$$
$$f_B(\underline{k}, \underline{v}, t) = \int d\underline{r}^{N-1} \int d\underline{r}_1 (1 - \eta_1) F(t)$$

Wprowadzamy operator rzutowy, niezależny od prędkości i czasu

$$/3.57/ \quad P_A \dots = e^{\frac{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1}{Q_A}} \frac{e^{-\beta U}}{Q_A} \int d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \eta_1 \dots ,$$

gdzie

$$/3.58/ \quad Q_A = \int d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \eta_1 e^{\frac{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1}{Q_A}} e^{-\beta U} = \int d\mathbf{r}^N \eta_1 e^{-\beta U} .$$

Operator /3.57/ będziemy również zapisywać w postaci

$$/3.59/ \quad P_A \dots = \rangle \langle \dots ,$$

gdzie

$$/3.60/ \quad \rangle = e^{\frac{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1}{Q_A}} \frac{e^{-\beta U}}{Q_A} , \quad \langle = \int d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \eta_1 , \quad \langle \rangle = 1 .$$

Zachodzi

$$/3.61/ \quad \left\{ \begin{array}{l} P_A P_A \dots = P_A \dots \\ P_A F(t) = e^{\frac{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1}{Q_A}} \frac{e^{-\beta U}}{Q_A} f_A(\mathbf{k}, \mathbf{y}, t) \\ P_A F(0) = e^{\frac{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1}{Q_B}} \frac{e^{-\beta U}}{Q_B} \int d\mathbf{r}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \eta_1 e^{\frac{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1}{Q}} \frac{e^{\beta U}}{Q} \varphi_M(\mathbf{v}) = F(0) \\ (1 - P_A)F(0) = 0 \end{array} \right.$$

Posługując się operatorem P_A otrzymujemy w sposób podobny jak w punkcie 2.1. następujące R.K.

$$/3.62/ \quad \frac{\partial}{\partial t} P_A F(t) = - P_A K_N P_A F(t) + P_A K_N \int_0^t d\tau e^{-\tau(1-P_A)K_N} (1-P_A)K_N P_A F(t-\tau)$$

a po podziałaniu na obie strony tej równości operatorem \langle i uwzględnieniu /3.59/, /3.60/3 i /3.61/2

$$/3.63/ \quad \frac{d}{dt} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) + \langle K_N \rangle f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) = \\ = \int_0^t d\tau \langle K_N e^{-\tau(1-P_A)K_N(1-P_A)K_N} \rangle f_A(\underline{k}, \underline{v}, t-\tau)$$

Mamy

$$/3.64/ \quad \langle K_N \rangle f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) = \int d\underline{r}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} \eta_1 K_N e^{\frac{i\underline{k}\underline{r}_1}{Q_A} - \beta U} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) = \\ = i\underline{k}\underline{v} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t)$$

Skorzystalismy przy tym z definicji Q_A , /3.58/ oraz ze znikania całki

$$/3.65/ \quad \int d\underline{r}^N \eta_1 K_N e^{-\beta U} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) = \\ = \int d\underline{r}^N \eta_1 \left(\underline{v} \frac{\partial}{\partial \underline{r}_1} - \frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial \underline{r}_1} \frac{\partial}{\partial \underline{v}} \right) e^{-\beta U} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) \\ = \int d\underline{r}^{N-1} \int d\underline{r}_1 \eta_1 \frac{\partial}{\partial \underline{r}_1} e^{-\beta U} \left(\underline{v} + \frac{1}{m\beta} \frac{\partial}{\partial \underline{v}} \right) f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) \\ = \int d\underline{r}^{N-1} \eta_1 \int_S ds e^{-\beta U} \left(\underline{v} + \frac{1}{m\beta} \frac{\partial}{\partial \underline{v}} \right) f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) = 0$$

W przedostatnim przejściu zamieniliśmy całkę objętościową na powierzchnię - po powierzchni S będącej sumą $(N-1)$ powierzchni S_1 kul o promieniu R_2 otaczających nieruchome centra potencjału i po powierzchni naczynia S_v . Całka powierzchniowa jako całka ze skalaru $e^{-\beta U}$ po obszarze symetrycznym znika.

Zgodnie z wynikiem /3.64/

$$P_A K_N \rangle f_A(\underline{k}, \underline{v}, t-\tau) = e^{\frac{i\underline{k}\underline{r}_1}{Q_A} - \beta U} i\underline{k}\underline{v} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t-\tau)$$

oraz

$$(1-P_A)K_N \rangle f_A(\underline{k}, \underline{v}, t-\tau) = e^{\frac{i\underline{k}\underline{r}_1}{Q_A} - \beta U} K_N \frac{e^{-\beta U}}{Q_A} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t-\tau)$$

Zatem równanie /3.63/ przyjmuje postać

$$/3.66/ \quad \frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{A}}(\underline{k}, \underline{v}, t) + i\underline{k}\underline{v} f_{\mathbf{A}}(\underline{k}, \underline{v}, t) = \int_0^t d\tau \mathcal{G}_{\mathbf{A}}(\tau) f_{\mathbf{A}}(\underline{k}, \underline{v}, t-\tau),$$

przy czym

$$\begin{aligned} /3.67/ \quad \mathcal{G}_{\mathbf{A}}(\tau) &= \int d\underline{r}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}} \eta_1 K_N e^{-\tau(1-P_{\mathbf{A}})K_N} e^{i\underline{k}\underline{r}} K_N \frac{e^{-\beta U}}{Q_{\mathbf{A}}} = \\ &= \int d\underline{r}^N \eta_1 e^{-i\underline{k}\underline{r}} K_N \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\tau)^n}{n!} (K_N - P_{\mathbf{A}} K_N)^n e^{i\underline{k}\underline{r}} K_N \frac{e^{-\beta U}}{Q_{\mathbf{A}}} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\tau)^n}{n!} \mathcal{G}^{(n)}(0) \end{aligned}$$

Po wprowadzeniu oznaczeń

$$\begin{aligned} P^0 \dots &= \int d\underline{r}^N \eta_1 \frac{e^{-\beta U}}{Q_{\mathbf{A}}} \dots \\ \chi^0 &= \chi^0(\underline{r}^N, \underline{v}) = K_N \frac{f(\underline{v})}{\varphi_{\mathbf{M}}(\underline{v})} = -\frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial \underline{r}_1} \frac{\partial}{\partial \underline{v}} \frac{f(\underline{v})}{\varphi_{\mathbf{M}}(\underline{v})}, \end{aligned}$$

i skorzystaniu z komutacji

$$K_N \frac{e^{-\beta U}}{Q_{\mathbf{A}}} \varphi_{\mathbf{M}}(\underline{v}) \dots = \frac{e^{-\beta U}}{Q_{\mathbf{A}}} \varphi_{\mathbf{M}}(\underline{v}) K_N \dots$$

otrzymujemy

$$\begin{aligned} /3.68/ \quad \mathcal{G}_{\mathbf{A}}^{(n)}(0) f(\underline{v}) &= \int d\underline{r}^N \eta_1 \varphi_{\mathbf{M}}(\underline{v}) \frac{e^{-\beta U}}{Q_{\mathbf{A}}} (i\underline{k}\underline{v} + K_N) [i\underline{k}\underline{v} + K_N - P^0 (i\underline{k}\underline{v} + K_N)]^n \chi^0 \\ &= \int d\underline{r}^N \eta_1 \varphi_{\mathbf{M}}(\underline{v}) \frac{e^{-\beta U}}{Q_{\mathbf{A}}} K_N (i\underline{k}\underline{v} + K_N) [i\underline{k}\underline{v} + K_N - P^0 (i\underline{k}\underline{v} + K_N)]^{n-1} \chi^0 - \\ &- \int d\underline{r}^N \eta_1 \varphi_{\mathbf{M}}(\underline{v}) \frac{e^{-\beta U}}{Q_{\mathbf{A}}} \left(-\frac{1}{m}\right) \frac{\partial U}{\partial \underline{r}_1} \frac{\partial}{\partial \underline{v}} P^0 (i\underline{k}\underline{v} + K_N) [i\underline{k}\underline{v} + K_N - P^0 (i\underline{k}\underline{v} + K_N)]^{n-1} \chi^0 \end{aligned}$$

Lecz całkę objętościową $\int d\mathbf{r}_1$, w odjemnej możemy zamienić w całkę powierzchniową; ta zaś jako całka ze skalarą znika.

Możemy więc napisać

$$\begin{aligned} /3.69/ \quad G_A^{(n)}(0) &= \int d\mathbf{r}^N \eta_1 \varphi_M(\mathbf{v}) \frac{e^{-\beta U}}{Q_A} K_N(\mathbf{ikv} + K_N)^2 [\mathbf{ikv} + K_N - P^0(\mathbf{ikv} + K_N)]^{n-2} \chi^0 \\ &- \int d\mathbf{r}^N \eta_1 \varphi_M(\mathbf{v}) \frac{e^{-\beta U}}{Q_A} K_N(\mathbf{ikv} + K_N) P^0(\mathbf{ikv} + K_N) [\mathbf{ikv} + K_N - P^0(\mathbf{ikv} + K_N)]^{n-2} \chi^0 \end{aligned}$$

Korzystamy teraz z ograniczenia wywodu do zakresu niskich gęstości

/zderzeń binarnych/. Analizujemy rząd potęg gęstości $\rho_A = N / \left[v - (N-1) \frac{4\pi}{3} R_2^3 \right]$ składników występujących w wyrażeniu na $G_A^{(n)}(0)$, podobnie jak to czyniliśmy w punkcie 2 i odrzucamy wyrazy zawierające ρ_A w potęgde wyżej niż pierwsza. Zamiast całki po v^N mamy z uwagi na funkcję η_1 całkę po $\left[v - (N-1) \frac{4\pi}{3} R_2^3 \right]^N$, co w najniższym rzędzie gęstości dalej prowadzi do $\frac{1}{v^2} e^{-\beta u}(r_{12})$

Natomiast nie możemy napisać $\frac{1}{v^2} g(r_{12})$, tak jak to napisaliśmy w § 2.4.2, na str. 55.

W rezultacie otrzymujemy

$$\begin{aligned} /3.70/ \quad G_{12}(z) f_A(\mathbf{k}, \mathbf{v}, z) &= \frac{N-1}{v^2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_M(\mathbf{v}) \eta(r_{12} - R_2) \\ &e^{-\beta u(r_{12})} K_2 e^{-\mathbf{ikr}_1} \int_0^\infty d\tau e^{iz\tau} e^{-\tau K_2(12)} K_2(12) e^{\mathbf{ikr}_1} \cdot \\ &\cdot \frac{f_A(\mathbf{k}, \mathbf{v}, z)}{\varphi_M(\mathbf{v})} \end{aligned}$$

Postępując jak uprzednio w § 2.4.2, str. 56 i następne, dostajemy

$$\begin{aligned} /3.71/ \quad G_{12}(z) f_A(\mathbf{k}, \mathbf{v}, z) &= \frac{N-1}{v} (-iz + \mathbf{ikv}) \varphi_M(\mathbf{v}) \int d\mathbf{r} \eta(r - R_2) e^{-\mathbf{ikr}_1} \\ &\int_0^\infty d\tau e^{iz\tau} \left(e^{-\tau K_2} - e^{-\tau K_2^0} \right) e^{\mathbf{ikr}_1} (-iz + \mathbf{ikv}) \frac{f_A(\mathbf{k}, \mathbf{v}, z)}{\varphi_M(\mathbf{v})} \end{aligned}$$

3.2.2.2. Równanie kinetyczne dla prędkości $v > \sqrt{2\bar{v}_0/m}$

Cząstka lekka /nr 1/ z prędkością $v > \sqrt{2\bar{v}_0/m}$ jest w stanie związanym jeśli jej współrzędne spełniają warunek :

$$R_1 < \sqrt{1^2 + b^2} < R_2, \quad b < R_2 \sqrt{1 - 2\bar{v}_0/m v^2}.$$

Przestrzeń dostępną dla cząstki lekkiej rozdzielamy teraz na dwie podprzestrzenie przy pomocy funkcji

$$/3.72/ \quad \eta_2 = \eta_1 + (1 - \eta_1) \prod_{j=2}^N \eta(b_{gr} - b_{1j}),$$

gdzie η_1 dana jest wzorem /3.50/, funkcja η jest funkcją Heaviside'a od podanego argumentu, $b_{gr} = R_2 \sqrt{1 - 2\bar{v}_0/(mv)^2}$, zaś $b_{1j} = r_{1j} \sin(\underline{r}_{1j} \underline{v})$ jest parametrem zderzenia cząstki nr 1 z cząstką nr j. Funkcja η_2 przyjmuje wartość 0, gdy cząstka nr 1 jest w stanie związanym i wartość 1, gdy jest w stanie nie związanym. Łatwo się przekonać, że można powtórzyć wywód równania /3.63/ jeśli we wszystkich potrzebnych formułach zastąpić funkcję η_1 przez funkcję η_2 . Zamiast operatora P_A mamy po takim zastąpieniu operator rzutowy

$$/3.73/ \quad P'_A \dots = \frac{e^{-\beta U}}{Q'_A} \int d\underline{r}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} \eta_2 \dots$$

zależny nie tylko od położenia $\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N$ cząstek układu lecz i od prędkości \underline{v} cząstki nr 1, gdyż teraz zarówno funkcja η_2 jak i

$$/3.74/ \quad Q'_A = Q'_A(\underline{v}) = \int d\underline{r}^N \eta_2 e^{-\beta U}$$

zależą od \underline{v} . Tak więc mamy R.K.:

$$\begin{aligned}
 /3.75/ \quad \frac{\partial}{\partial t} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) + \int d\underline{r}^N \eta_2 e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} K_N e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{e^{-\beta U}}{Q'_A} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) \\
 = \int_0^t d\tau \int d\underline{r}^N \eta_2 e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} K_N e^{-\tau(1-P'_A)K_N} (1-P'_A)K_N e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \cdot \\
 \cdot \frac{e^{-\beta U}}{Q'_A} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t - \tau)
 \end{aligned}$$

Teraz

$$/3.76/ \quad f_A = \int d\underline{r}^N \eta_2 F(t)$$

gdzie $F(t)$ jest dane przez /3.53/.

Drugi składnik po L.S. równania /3.75/ równa się $i\underline{k}\underline{v} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t)$, podobnie jak poprzednio /3.64/. Rzeczywiście, na mocy definicji /3.74/ i symetrii obszaru całkowania

$$\begin{aligned}
 & \int d\underline{r}^N \eta_2 e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} K_N e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{e^{-\beta U}}{Q'_A(\underline{v})} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) = \\
 & = i\underline{k}\underline{v} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) + \int d\underline{r}^N \eta_2 \left(\underline{v} \frac{\partial}{\partial \underline{r}_1} - \frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial \underline{r}_1} \frac{\partial}{\partial \underline{v}} \right) e^{-\beta U} \frac{f_A(\underline{k}, \underline{v}, t)}{Q'_A(\underline{v})} \\
 & = i\underline{k}\underline{v} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t) + \int d\underline{r}^N \eta_2 \int_S ds e^{-\beta U} \left(\underline{v} + \frac{1}{m\beta} \frac{\partial}{\partial \underline{v}} \right) \frac{f_A(\underline{k}, \underline{v}, t)}{Q'_A(\underline{v})} = \\
 & = i\underline{k}\underline{v} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t)
 \end{aligned}$$

Zgodnie z tym wynikiem

$$P'_A K_N e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{e^{-\beta U}}{Q'_A} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t - \tau) = e^{i\underline{k}\underline{r}_1} \frac{e^{-\beta U}}{Q'_A} i\underline{k}\underline{v} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t - \tau)$$

oraz

$$(1-P'_A) K_N e^{ikr_1} \frac{e^{-\beta U}}{Q_A} = e^{ikr_1} K_N \frac{e^{-\beta U}}{Q_A} f_A(\underline{k}, \underline{v}, t - \tau)$$

Dla funkcji f_A danej przez /3.76/ zachodzi więc również równanie /3.66/, w którym zamiast operatora G_A występuje operator

$$\begin{aligned} /3.77/ \quad G'_A &= \int d\underline{r}^N \eta_2 e^{-ik\underline{r}_1} K_N e^{-\tau(1-P'_A)K_N} e^{ik\underline{r}_1} K_N \frac{e^{-\beta U}}{Q_A} \\ &= \int d\underline{r}^N \eta_2 e^{-ik\underline{r}_1} K_N \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\tau)^n}{n!} (K_N - P'_A K_N)^n e^{ik\underline{r}_1} K_N \frac{e^{-\beta U}}{Q_A} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\tau)^n}{n!} G^{(n)}(0) \quad ; \quad Q = \int d\underline{r}^N e^{-\beta U} \end{aligned}$$

Wprowadzamy oznaczenia:

$$P' \dots = \int d\underline{r} \eta_2 \frac{e^{-\beta U}}{Q_A}$$

$$X' = X(\underline{r}^N, \underline{v}) = -\frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial \underline{r}_1} \frac{\partial}{\partial \underline{v}} \frac{f(\underline{v})}{\varphi_M(\underline{v})} \frac{Q}{Q'_A(\underline{v})}$$

Po skorzystaniu z przemienności operatora K_N z $e^{-\beta U} \varphi_M(\underline{v})$ możemy napisać, że

$$\begin{aligned} G^{(n)}(0) f(\underline{v}) &= \int d\underline{r}^N \eta_2 e^{-ik\underline{r}_1} K_N (K_N - P'_A K_N)^n e^{ik\underline{r}_1} K_N \frac{e^{-\beta U}}{Q_A} f(\underline{v}) \\ &= \int d\underline{r}^N \eta_2 \frac{e^{-\beta U}}{Q} \varphi_M(\underline{v}) (ik\underline{v} + K_N) [ik\underline{v} + K_N - P'(ik\underline{v} + K_N)]^{n-1} X' \\ &\quad \int d\underline{r}^N \eta_2 \frac{e^{-\beta U}}{Q} \varphi_M(\underline{v}) K_N (ik\underline{v} + K_N) [ik\underline{v} + K_N - P'(ik\underline{v} + K_N)]^{n-1} X' \end{aligned}$$

$$- \int dr^N \eta_2 \frac{e^{-\beta U}}{2} \Phi_M(\mathbf{v}) \left(-\frac{1}{m}\right) \frac{\partial U}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} P'(\mathbf{ikv} + K_N) \cdot$$

$$\cdot [\mathbf{ikv} + K_N - P'(\mathbf{ikv} + K_N)]^{n-1} \chi'$$

Znów znika odjemnik, po zamianie całki objętościowej na powierzchnią i mamy wyrażenie analogiczne do /3.69/, w którym zamiast η_1 , P^0 , χ^0 jest η_2 , P' , χ' .

Objętość przestrzeni dostępna dla niezwiązanego ruchu cząstki lekkiej, jeśli potencjały poszczególnych centrów nie nakładają się na siebie, wynosi $V' = V - (N - 1) \frac{4}{3} \pi \frac{R_2^3}{v^3} \left(\frac{2\bar{v}_0}{m}\right)^{3/2} \pi$. W zakresie niskich gęstości $\rho' = N/V'$, po odrzuceniu wyrazów zawierających ρ' w potęgze wyższej niż pierwsza otrzymujemy w podobny sposób jak poprzednio operator zderzeń:

$$/3.78/ \quad G_{12}(\underline{k}, s) f_A(\underline{k}, \underline{v}, s) = \frac{N-1}{V^2} \iint d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \Phi_M(\mathbf{v}) \cdot$$

$$\cdot \left\{ \eta(\underline{r}_{12} - R_2) + [1 - \eta(\underline{r}_{12} - R_2)] \eta(b_{gr} - b_{12}) \right\}$$

$$\cdot e^{-\beta u(\underline{r}_{12})} e^{-\mathbf{ikr}_1} K(12) \int d\tau e^{i s \tau} e^{-\tau K(12)} K(12) e^{i \mathbf{k} \underline{r}_1}$$

$$\cdot \frac{f_A(\underline{k}, \underline{v}, s)}{\Phi_M(\mathbf{v})}$$

z/ W każdej z centrów odpychających stracona jest dla ruchu swobodnego objętość zawarta między powierzchnią walca o promieniu b_{gr} a powierzchnią kuli o promieniu R_2 , a więc objętość $\frac{4}{3} \pi R_2^3 - 2 \int_0^{2\pi} \int_0^b \sqrt{R_2^2 - r^2} r dr = \frac{4}{3} \pi \sqrt{(R_2^2 - b_{gr}^2)^3} = \frac{4}{3} \pi \frac{R_2^3}{v} \left| \frac{\sqrt{2\bar{v}_0}}{m} \right|^3$

lub

$$\begin{aligned}
 /3.79/ \quad G_{12}(\underline{k}, z) f_A(\underline{k}, \underline{v}, z) &= \frac{N-1}{V} \varphi_M(\underline{v}) (-iz + i\underline{k}\underline{v}) \cdot \\
 &\cdot \int d\underline{r} \left\{ \eta(r_{12}-R_2) + [1 - \eta(r_{12}-R_2)] \eta(b_{gr} - b_{12}) \right\} \cdot \\
 &\cdot e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} \int_0^\infty d\tau e^{iz\tau} (e^{-\tau K_2} - e^{-\tau K_2^0}) e^{i\underline{k}\underline{r}_1} (-iz + i\underline{k}\underline{v}) \frac{f_A(\underline{k}, \underline{v}, z)}{\varphi_M(\underline{v})}
 \end{aligned}$$

3.2.2.3. Postać R.K. dla wszystkich prędkości.

Jeśli cząstka lekka znajduje się w stanie niezwiązanym, to zależność od czasu jej drogi i prędkości w ruchu pod działaniem potencjału "rdzeń z jamą" opisana jest po zamianie V_0 na $-\bar{V}_0$ tymi samymi wzorami co przy prędkości cząstki $v > \sqrt{2V_0/m}$ w ruchu pod działaniem potencjału "rdzeń ze stopniem". Dlatego celem przedstawienia explicite operatorów zderzeń /3.71/ i /3.79/ możemy skorzystać z zależności znalezionych w punkcie 3.2.1., pamiętając o odrzucaniu obszarów ruchu związanego. W równaniu /3.71/ odrzucamy zatem cały obszar położenia początkowych \underline{r}_1 zawarty wewnątrz kuli o promieniu R_2 , a więc obszar /4. + 5/, zaś w równaniu /3.79/ odrzucamy tę część wnętrza kuli o promieniu R_2 , w której parametr zderzenia $b > b_{gr}$. Prawa strona R.K. dla zderzenia z jamą jest więc postaci

$$/3.80/ \quad G(\underline{k}, z) f(\underline{k}, \underline{v}, z) = \frac{N}{V} \int_0^{2\pi} d\varepsilon \quad \varphi_M(\underline{v}) \int_0^{R_2} b db |\underline{v}| \cdot$$

$$\begin{aligned} & \left(\eta(b - \frac{\sqrt{v^2 + 2\bar{V}_0/m}}{|\underline{v}|} R_1) \left\{ \left[1 - e^{i(z - \underline{k}\underline{v}^{(2)}) \tau^{(2)}} \right] \Psi(\underline{v}^{(2)}) + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + e^{i(z - \underline{k}\underline{v}^{(2)}) \tau^{(2)}} \Psi(\underline{v}^{(2)}) \right\} \right. \\ & + \eta\left(\frac{\sqrt{v^2 + 2\bar{V}_0/m}}{|\underline{v}|} R_1 - b\right) \left\{ \left[1 - e^{i(z - \underline{k}\underline{v}^{(3)}) \tau^{(3)}} \right] \Psi(\underline{v}^{(3)}) + \right. \\ & \quad + \left[1 - e^{i(z - \underline{k}\underline{v}^{(3)}) \tau^{(3)}} \right] e^{i(z - \underline{k}\underline{v}^{(3)}) \tau^{(3)}} \Psi(\underline{v}^{(3)}) + \\ & \quad \left. \left. + e^{i(z - \underline{k}\underline{v}^{(3)}) \tau^{(3)}} e^{i(z - \underline{k}\underline{v}^{(3)}) \tau^{(3)}} \Psi(\underline{v}^{(3)}) \right\} + \right. \\ & + \eta(|\underline{v}| - \sqrt{2\bar{V}_0/m}) \eta(b_{gr} - b) e^{\beta \bar{V}_0} \cdot \\ & \cdot \left\{ \eta(b_{gr} - R_1) \eta(b - R_1) \left[1 - e^{i(z - \underline{k}\underline{v})^2 \frac{\sqrt{R_2^2 - b^2}}{|\underline{v}|}} \right] \Psi(\underline{v}^{(4)}) \right. \\ & \quad \left. + \eta(R_1 - b) \left[1 - e^{i(z - \underline{k}\underline{v}) \tau^{(5)}} \right] \right. \\ & \cdot \left[\Psi(\underline{v}^{(5)}) + \left[(1 - e^{i(z - \underline{k}\underline{v}) \tau^{(5)}}) \Psi(\underline{v}^{(5)}) + e^{i(z - \underline{k}\underline{v}) \tau^{(5)}} \Psi(\underline{v}^{(5)}) \right] \right] \\ & - \left\{ 1 + \eta(|\underline{v}| - \sqrt{2\bar{V}_0/m}) \eta(b_{gr} - b) e^{\beta \bar{V}_0} \right. \\ & \quad \left. \left[\eta(b_{gr} - R_1) \eta(b - R_1) \left[1 - e^{i(z - \underline{k}\underline{v})^2 \frac{\sqrt{R_2^2 - b^2}}{|\underline{v}|}} \right] + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \eta(R_1 - b) \left[1 - e^{i(z - \underline{k}\underline{v}) \tau^{(5)}} \right] \right\} \Psi(\underline{v}) \right) \end{aligned}$$

$$b_{gr} = R_2 \sqrt{1 - 2\bar{V}_0/mv^2}$$

$\underline{v}^{(i)}$, $\underline{v}^{(i)''}$, $\underline{v}^{(i)'''}$, $i = 1, 2, \dots, 5$, prędkość cząstki znajdującej się w chwili $t=0$ w obszarze i , odpowiednio po 1,2,3 przyśpieszeniach

Dla bardzo głębokiej studni: ($\bar{V}_0 \rightarrow \infty$)

$$\begin{aligned} /3.81/ \quad Gf &= \frac{N}{\bar{V}} \Phi_M(v) \int_0^{2\pi} dt \int_0^{R_2} b db |v| \\ &\left\{ \left[1 - e^{i(z - \underline{k} \cdot \underline{v}^{(3)})\tau^*} \right] \Psi(\underline{v}^{(3)}) + \right. \\ &+ \left[1 - e^{i(z - \underline{k} \cdot \underline{v}^{(3)'})\tau^*} \right] e^{i(z - \underline{k} \cdot \underline{v}^{(3)})\tau^*} \Psi(\underline{v}^{(3)'}) + \\ &\left. + e^{i(z - \underline{k} \cdot \underline{v}^{(3)''})\tau^*} e^{i(z - \underline{k} \cdot \underline{v}^{(3)'})\tau^*} \Psi(\underline{v}^{(3)'}) - \Psi(\underline{v}) \right\} \end{aligned}$$

przy czym teraz

$$\begin{aligned} /3.82/ \quad \left| \underline{v}^{(3)} \right| &\rightarrow \infty \\ \underline{v}^{(3)''} &= -\underline{v}^{(3)'}, \\ \tau^* &= (R_2 - R_1) / \left| \underline{v}^{(3)} \right| \rightarrow 0 \\ \underline{v}^{(3)'}/\left| \underline{v}^{(3)} \right| &= \underline{n} = - \left[\sqrt{1 - \left(\frac{b}{R_2}\right)^2}, \frac{b}{R_2}, 0 \right], \end{aligned}$$

co pozwala napisać

$$\begin{aligned} /3.83/ \quad Gf &= \frac{N}{\bar{V}} \Phi_M(v) |v| \int_0^{2\pi} dt \int_0^{R_2} b db \left\{ \left[1 - e^{-i \underline{k} \cdot \underline{n} (R_2 - R_1)} \right] \cdot \right. \\ &\left. \cdot \left[\Psi(\underline{v}^{(3)'}) - \Psi(-\underline{v}^{(3)'}) \right] + \Psi(\underline{v}^{(3)''}) - \Psi(\underline{v}) \right\} \end{aligned}$$

Wzór ten dla $k = 0$ jak również dla $k \ll n(R_2 - R_1)$ równego całkowitej krotności 2π przechodzi w równanie Boltzmanna.

Jeśli $\bar{V}_0 = 0$, $\frac{(2)}{v} = \frac{(2)}{v} = \frac{(2)}{v}$,

$$\frac{(3)}{v} = \frac{(3)''}{v}, \quad \frac{(3)}{v} = \frac{(3)'}{v}$$

$$\frac{(4)}{v} = \frac{(4)}{v}$$

$$\frac{(5I)}{v} = \frac{(5)}{v}, \quad \frac{(5)}{v} = \frac{(5)''}{v}$$

$$\frac{(5)}{\tau} = \tau$$

i nasz operator zderzeń

$$Gf = \frac{N}{V} 2\pi \Phi_M(v) |v| \int_{\omega}^{R_1} \text{bdb} [\Psi(\frac{(3)''}{v}) - \Psi(\frac{v}{v})]$$

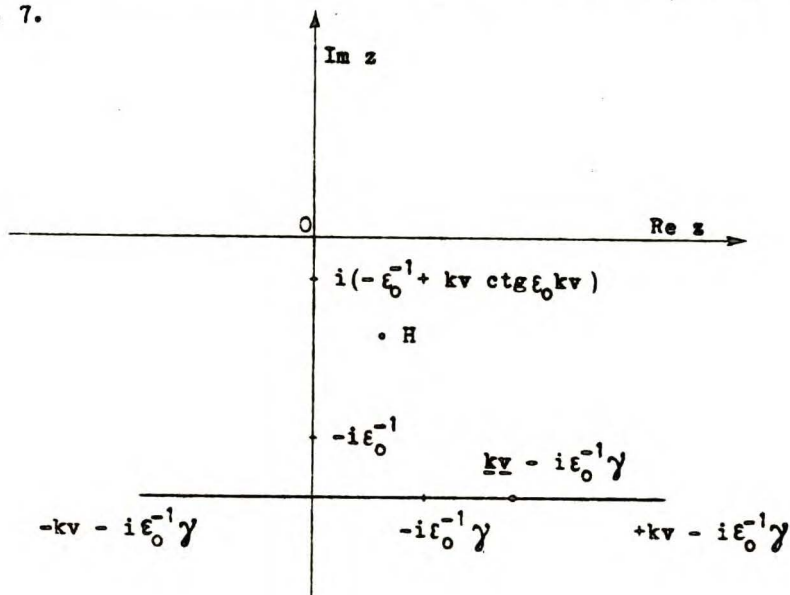
staje się operatorem Boltzmanna.

Podobnie uzyskujemy operator Boltzmanna dla $z, k \rightarrow 0$;
 $v \rightarrow \infty$, $k \rightarrow 0$; $R_2 \rightarrow R_1$.

Dla bardzo dużych prędkości $v \rightarrow \infty$ znikają stany związane i następuje wyrównanie się prędkości cząstki w niektórych podob-szarach. Dzięki temu R.K. się upraszcza. Przyjmuje ono postać po-daną w § 3.2.1.1., z tą tylko różnicą, że zamiast V_0 należy wsta-wić $-\bar{V}_0$. Przy tym zastrzeżeniu rozwiązaniem tego równania jest /3.49/.

Występowanie czynników g i γ w rozwiązaniu /3.49/ powoduje, zarówno w wypadku stopnia jak i jamy przesunięcie położenia oso-qliwości względem ich położenia w rozwiązaniu równania Boltzmanna /3.13/. Biegun prosty występuje teraz w punkcie $z = k\underline{y} - i\varepsilon_0^{-1}\gamma$. Biegun hydrodynamiczny H , który w rozwiązaniu R.B. był czysto urojony, obecnie jest zespolony. Przebieg cięcia z symetrycznego

względem osi urojonej został zamieniony na niesymetryczny, od punktu $z = -kv + \varepsilon_0^{-1} \operatorname{Im} \gamma - i \varepsilon_0^{-1} \operatorname{Re} \gamma$ do $z = kv + \varepsilon_0^{-1} \operatorname{Im} \gamma - i \varepsilon_0^{-1} \operatorname{Re} \gamma$. Położenie tych osobliwości w jakościowy sposób przedstawione jest na rys. 7.



Rys. 7. Położenie osobliwości w rozwiązaniu /3.49/.
Dla porównania podano położenie osobliwości
R.B. /3.13/.

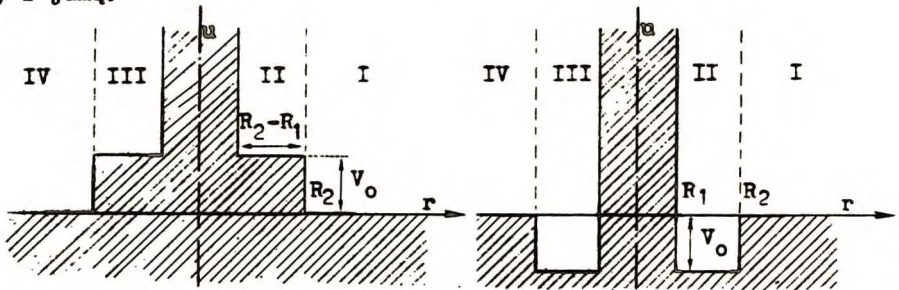
3.2.3. Zagadnienie jednowymiarowe.

Ścisłe rozwiązanie R.K. z operatorami zderzeń /3.38/ i /3.80/ jest zagadnieniem trudnym, trudniejszym niż rozwiązanie zwykłego równania Boltzmana, w którym moduł prędkości, w układzie CM, występujący jako argument szukanej funkcji jest zachowany. Ta zmiana wielkości prędkości jest specyficzną cechą naszego R.K. i w celu zbadania jej wpływu na postać rozwiązania wydaje się celowe rozpatrzenie prostszego równania jednowymiarowego. Taki zdegenerowany model równania kinetycznego bywa często pomocny w badaniu własności równań kinetycznych.

Wyprowadzimy więc równanie kinetyczne dla jednowymiarowego problemu. Zastępując w równaniu /3.1/ wektory o trzech składowych przez wektory o jednej składowej, element objętości $d\mathbf{r}$ przez jednowymiarowy odpowiednik dr a objętość naczynia V przez jego długość L , mamy

$$\begin{aligned} /3.84/ \quad G(\underline{k}, z) \quad f(\underline{k}, z, \underline{v}) = \\ = i(z - \underline{k}\underline{v}) \frac{N}{L} \int d\underline{r} e^{-\beta u} \varphi_M(\underline{v}) e^{-i\underline{k}\underline{r}} \int_0^\infty d\tau e^{iz\tau} \\ \cdot (e^{-\tau K_2} - e^{-\tau K_2^0}) e^{i\underline{k}\underline{r}} i(z - \underline{k}\underline{v}) \frac{f(\underline{k}, z, \underline{v})}{\varphi_M(\underline{v})} \end{aligned}$$

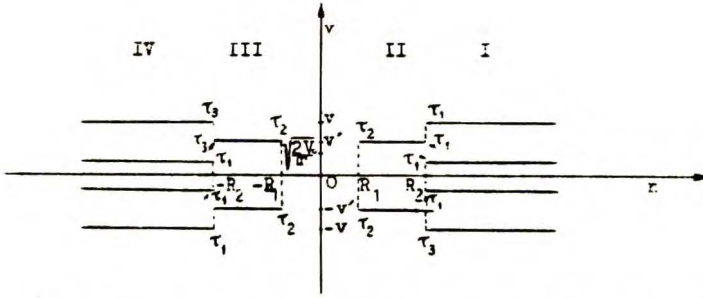
Odpowiednikiem potencjału rdzenia ze stopniem lub rdzenia z jamą jest teraz jednowymiarowy potencjał bariery ze stopniem lub bariery z jamą.



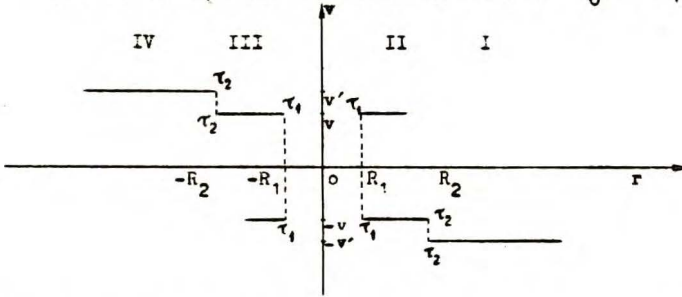
Rys. 8. Podział przestrzeni fazowej w modelu jednowymiarowym

Dzielimy oś r /1-wymiarową przestrzeń konfiguracyjną/ na przedziały I, II, III, IV, przy przejściu między którymi cząsteczka ulega przyspieszeniom. Są to odpowiedniki jednowymiarowe obszarów 3_+ , 5_+ , 5_- , 3_- w punkcie 3.2.1. Jeśli opuścić notację wektorową podane w Dodatku VI wzory na zależność położenia i prędkości cząsteczki od czasu w tych obszarach pozostają słuszne w zagadnieniu jednowymiarowym.

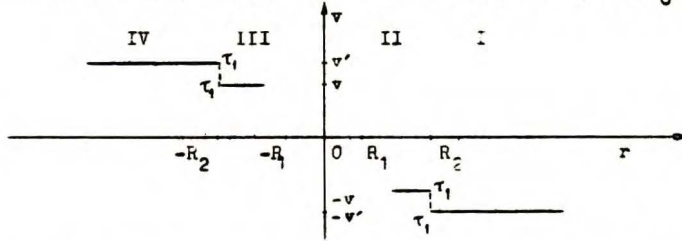
Ponieważ przestrzeń fazowa jest obecnie tylko 2-wymiarowa można ruch cząsteczki w zależności od jej położenia początkowego zobrazować w prosty sposób graficznie /rys.9/.



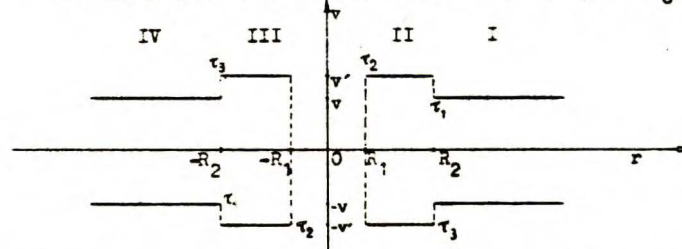
Rys. 9A Ruch cząstki w potencjale: bariera + stopień, przy początkowym położeniu w obszarze I /IV/ i przy początkowej energii kinetycznej $\langle i \rangle V_0$; $v' = \sqrt{v^2 - 2V_0/m}$



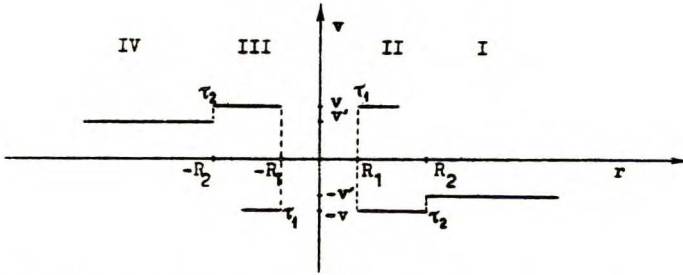
B Ruch cząstki w potencjale: bariera + stopień, przy początkowym położeniu w obszarze II /III/ i początkowej prędkości $v > 0$ / $v < 0$ /; $v' = \sqrt{v^2 + 2V_0/m}$



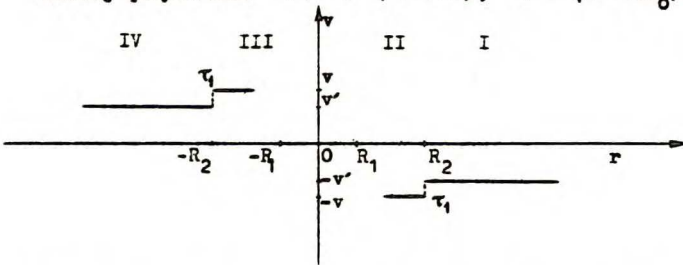
C Ruch cząstki w potencjale: bariera + stopień, przy początkowym położeniu w obszarze II /III/ i początkowej prędkości $v < 0$ / $v > 0$ /; $v' = \sqrt{v^2 + 2V_0/m}$



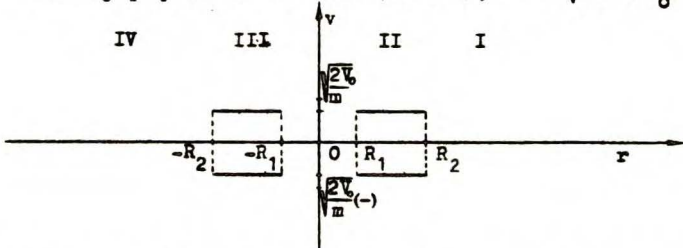
D Ruch cząstki w potencjale: bariera + jama, przy początkowym położeniu w obszarze I, IV.



E Ruch cząstki w potencjale: bariera + jama, przy początkowym położeniu w obszarze II /III/ i początkowej prędkości $v > 0$ / $v < 0$ /; $v' = \sqrt{v^2 - 2V_0/m}$



F Ruch cząstki w potencjale: bariera + jama, przy początkowym położeniu w obszarze II /III/ i początkowej prędkości $v < 0$ / $v > 0$ /; $v' = \sqrt{v^2 - 2V_0/m}$



G Ruch cząstki w potencjale: bariera + jama, przy początkowym położeniu w obszarze II /III/ i początkowej energii kinetycznej $< V_0$.

Rys. 9. Rodzaje ruchu cząstki pod wpływem jednowymiarowego potencjału skokowego, dające niezerowy wkład do operatora zderzeń. Wkład od ruchu przedstawionego na rys. G /ruch w stanie związanym/ odrzucamy. Wielkości τ_i / $i = 1, 2, 3$ / oznaczają czasy zmiany położenia w przestrzeni fazowej: $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$.

W wyniku obliczeń analogicznych do przedstawionych dla zagadnienia trójwymiarowego w punkcie 3.2. otrzymujemy następujące operatory zderzeń: - dla potencjału "bariera + stopień", w analogii do wyrażenia /3.38/

$$\begin{aligned}
 Gf = & \frac{N-1}{L} \Phi_M(v) |v| \left(\eta(U_1 - v^2) \Psi(-v) + \right. \\
 /3.85/ & \left. + \eta(v^2 - U_1) \Psi\left(\frac{v}{|v|} \sqrt{v^2 - U_1}\right) + \right. \\
 & + e^{\frac{izR}{\sqrt{v^2 - U_1}}} e^{-ikR \frac{v}{|v|}} \left[\Psi\left(-\frac{v}{|v|} \sqrt{v^2 - U_1}\right) - \Psi\left(\frac{v}{|v|} \sqrt{v^2 - U_1}\right) \right] \\
 & + e^{\frac{iz}{\sqrt{v^2 - U_1}} \frac{2R}{\sqrt{v^2 - U_1}}} \left[\Psi(-v) - \Psi\left(-\frac{v}{|v|} \sqrt{v^2 - U_1}\right) \right] \\
 & + e^{-\beta V_0} \left(1 - e^{\frac{iz}{|v|} \frac{R}{|v|}} e^{-ikR \frac{v}{|v|}} \right) \cdot \\
 & \cdot \left\{ \Psi(-v) + e^{\frac{iz}{|v|} \frac{R}{|v|}} e^{ikR \frac{v}{|v|}} \left[\Psi\left(-\frac{v}{|v|} \sqrt{v^2 + U_1}\right) - \Psi(-v) \right] + \Psi\left(\frac{v}{|v|} \sqrt{v^2 + U_1}\right) \right\} \\
 & - \left\{ 1 + 2e^{-\beta V} \left[1 - e^{i(z-kv) \frac{R}{|v|}} \right] \right\} \Psi(v) \circ
 \end{aligned}$$

- dla potencjału "bariera + jama" w analogii do wyrażenia /3.80/

$$\begin{aligned}
 Gf = & \frac{N-1}{L} \Phi_M(v) |v| \left(\Psi\left(-\frac{v}{|v|} \sqrt{v^2 + U_1}\right) + \right. \\
 & + e^{i(z-k \frac{v}{|v|} \sqrt{v^2 + U_1})} \frac{R}{\sqrt{v^2 + U_1}} \left[\Psi\left(-\frac{v}{|v|} \sqrt{v^2 + U_1}\right) - \Psi\left(\frac{v}{|v|} \sqrt{v^2 + U_1}\right) \right] \\
 /3.86/ & + e^{\frac{iz}{\sqrt{v^2 + U_1}} \frac{2R}{\sqrt{v^2 + U_1}}} \left[\Psi(-v) - \Psi\left(-\frac{v}{|v|} \sqrt{v^2 + U_1}\right) \right] \\
 & + \eta(v^2 - U_1) e^{+\beta V_0} \left(1 - e^{\frac{iz}{|v|} \frac{R}{|v|}} e^{-ikR \frac{v}{|v|}} \right) \cdot \\
 & \cdot \left\{ \Psi(-v) + e^{\frac{iz}{|v|} \frac{R}{|v|}} e^{ikR \frac{v}{|v|}} \left[\Psi\left(-\frac{v}{|v|} \sqrt{v^2 + U_1}\right) - \Psi(-v) \right] + \Psi\left(\frac{v}{|v|} \sqrt{v^2 + U_1}\right) \right\} \\
 & - \left\{ 1 + \eta(v^2 - U_1) 2e^{\beta V_0} \left[1 - e^{i(z-kv) \frac{R}{|v|}} \right] \right\} \Psi(v) \circ
 \end{aligned}$$

przy czym $U_1 \equiv 2V_0/m$, $R = R_2 - R_1$.

Wyprowadzenie wyrażenia /3.86/ jest prostsze niż wyprowadzenie /3.80/, gdyż przy rozpatrywaniu stanów związanych w zagadnieniu jednowymiarowym odpada konieczność uwzględnienia zasady zachowania momentu pędu.

Łatwo widać, że wyrażenia /3.85/, /3.86/ przechodzą w człon zderzeniowy równania Boltzmann'a, jeśli $z-kv = 2l\pi |v|/R$ i albo

$$z = 2m\pi \sqrt{v^2 \mp U} / R, \quad kv = 2n\pi |v| / R$$

albo

$$z \frac{R}{\sqrt{v^2 \mp U_1}} - k \frac{v}{|v|} R = 2m\pi, \quad \frac{zR}{\sqrt{v^2 \mp U_1}} = n\pi;$$

l, m, n są to dowolne liczby całkowite, znak $-$ odpowiada równaniu /3.85/ a znak $+$ równaniu /3.86/.

Dla $k, z \rightarrow 0$ jak również dla $U \rightarrow 0$ otrzymany operator zderzeń przechodzi w 1-wymiarowy operator zderzeń równania Boltzmann'a

$$Gf = \frac{N-1}{L} |v| \Phi_M(v) [\Psi(-v) - \Psi(v)]$$

Dla $v \rightarrow \infty$, a ściślej dla $v^2 \gg U_1$ otrzymane wyrażenia dla bariery ze stopniem i jamą przyjmują postać identyczną

$$\begin{aligned} /3.87/ \quad Gf = \frac{N-1}{L} |v| \Phi_M(v) & \left[e^{\mp \beta V_0} + (1 - e^{\mp \beta V_0}) \left(1 - e^{\frac{izR}{|v|}} e^{\frac{1kRv}{|v|}} \right) \right] \\ & \cdot [\Psi(-v) - \Psi(v)] \end{aligned}$$

przy czym znak $-$ należy wziąć dla stopnia a $+$ dla jamy.

Po oznaczeniu warunku początkowego na $\Psi(v)$ przez $h(v)$,

$\frac{N-1}{L} |v|$ przez ε^{-1} oraz

$$/3.88/ \quad e^{\mp \beta V_0} + (1 - e^{\mp \beta V_0}) \left(1 - e^{\frac{izR}{v}} e^{\frac{1kR}{v}} \right) \equiv \xi(v)$$

możemy zapisać asymptotyczne R.K. /dla dużych prędkości v / następująco:

$$[i(-z+kv) + \varepsilon^{-1} \mathcal{E}(v)] \Psi(v) - \varepsilon^{-1} \mathcal{E}(v) \Psi(-v) = h(v)$$

Rozwiązaniem tego równania jest

$$/3.89/ \quad \Psi(v) = \frac{[i(-z-kv) + \varepsilon^{-1} \mathcal{E}(-v)] h(v) + \varepsilon^{-1} \mathcal{E}(v) h(-v)}{[i(-z-kv) + \varepsilon^{-1} \mathcal{E}(v)] [i(-z-kv) + \varepsilon^{-1} \mathcal{E}(-v)] - \varepsilon^{-2} \mathcal{E}(v) \mathcal{E}(-v)}$$

W naszym zadaniu interesujące jest przede wszystkim położenie biegunów a więc znikanie mianownika w rozwiązaniu /3.89/:

$$-z^2 + k^2 v^2 + \varepsilon^{-1} \left\{ -iz[\mathcal{E}(v) + \mathcal{E}(-v)] + kv[\mathcal{E}(-v) - \mathcal{E}(v)] \right\} = 0$$

co zachodzi w punktach

$$/3.90/ \quad z_{1,2} = \frac{-i\varepsilon^{-1}[\mathcal{E}(v) + \mathcal{E}(-v)] \pm \sqrt{-\varepsilon^{-2}[\mathcal{E}(v) + \mathcal{E}(-v)]^2 + 4\{k^2 v^2 + kv[\mathcal{E}(-v) - \mathcal{E}(v)]\}}}{2}$$

Ponieważ prędkość v jest bardzo duża więc kładziemy $e^{iz \frac{R}{|v|}} = 1$
Wtedy

$$\mathcal{E}(v) + \mathcal{E}(-v) = 2 \left[e^{\mp \beta v_0} + (1 - e^{\mp \beta v_0}) (1 - \cos kR) \right]$$

oraz

$$\mathcal{E}(-v) - \mathcal{E}(v) = 2i(1 - e^{\mp \beta v_0}) \sin(kR \frac{v}{|v|})$$

Zatem

$$z_{1,2} = -i\varepsilon^{-1} \left[e^{\mp \beta v_0} + (1 - e^{\mp \beta v_0}) (1 - \cos kR) \right] \pm \sqrt{-\varepsilon^{-2} \left[e^{\mp \beta v_0} + (1 - e^{\mp \beta v_0}) (1 - \cos kR) \right]^2 + k^2 v^2 + 2ik|v|(1 - e^{\mp \beta v_0}) \sin kR}$$

lub

$$z_{1,2} = \frac{N-1}{L} |v| \left[(1 - e^{\mp \beta V_0}) (1 - \cos k R) + e^{\pm \beta V_0} \right] \pm$$

$$\begin{aligned} /3.91/ \quad \pm \left\{ - \left[e^{\mp \beta V_0} + (1 - e^{\mp \beta V_0}) (1 - \cos k R) \right]^2 + k^2 \left(\frac{L}{N-1} \right)^2 + \right. \\ \left. + 2ik \frac{1}{|v|} \left(\frac{L}{N-1} \right)^2 (1 - e^{\mp \beta V_0}) \sin k R \right\}^{1/2} \end{aligned}$$

Dla $V_0 = 0$ lub $kR = n2\pi$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) są to bieguny rozwiązania jednowymiarowego równania Boltzmanna, które dla $k^2 < \left(\frac{N-1}{L} \right)^2$ leżą na osi urojonej /porównaj Dodatek V/.

4. Zestawienie wyników.

Wykazaliśmy powyżej, że dla opisu ruchu cząstki znaczonej, który nazwaliśmy uogólnioną dyfuzją można wyprowadzić równanie kinetyczne /2.6/ słuszne zarówno dla dowolnej gęstości ośrodka jak i dla dowolnej skali czasu. Równanie to w zerowym przybliżeniu, w którym zastępujemy operator zderzeń $\mathcal{G}(t)$ przez operator $\mathcal{G}(0)$ przechodzi w równanie Fokkera-Plancka. Równanie to w odróżnieniu od otrzymanych wcześniej równań kinetycznych poprawnie opisuje początkowe stadium procesu, co sprawdziliśmy obliczając na jego podstawie pierwsze 4 momenty prawa rozpraszania $S_g(k, \omega)$. Wyznaczenie momentów tego prawa posuwamy naprzód w Dodatku II, w którym podajemy nieznanne dotąd momenty: VI i VIII.

Dla gazu o niskiej gęstości zamiast równania /2.6/ otrzymaliśmy, w przybliżeniu zderzeń binarnych równanie kinetyczne z członem zderzeniowym danym przez wyrażenie /2.24/ lub równoważne mu wyrażenie /2.18/, /2.27/. Człon zderzeniowy dany przez te wyrażenia stanowi uogólnienie członu zderzeniowego w równaniu Boltzmann'a, zarówno ze względu na skalę przestrzenną jak i czasową. Dla $k \rightarrow 0$, $z \rightarrow 0$ /po przekształceniu Fouriera-Laplace'a/ jak i dla potencjału twardych kul człon zderzeniowy naszego R.K. przechodzi w człon zderzeniowy R.B.

Wyprowadzone w przybliżeniu zderzeń binarnych R.K. zastosowaliśmy do opisu dyfuzji w gazie Lorentza, dla kilku prostych typów oddziaływania między cząstką lekką a cząstkami ośrodka.

W najprostszym modelu "kul sprężystych", w którym zakładamy skończony czas zderzenia τ^* , równanie kinetyczne dało się rozwiązać, porównaj /3.12/. Rozwiązanie wskazuje na zmianę charakteru bieguna hydrodynamicznego pod wpływem skończonego czasu trwania zderzenia. Zamiast bieguna leżącego na osi urojonej, tak jak to jest w rozwiązaniu R.B. otrzymujemy biegun leżący

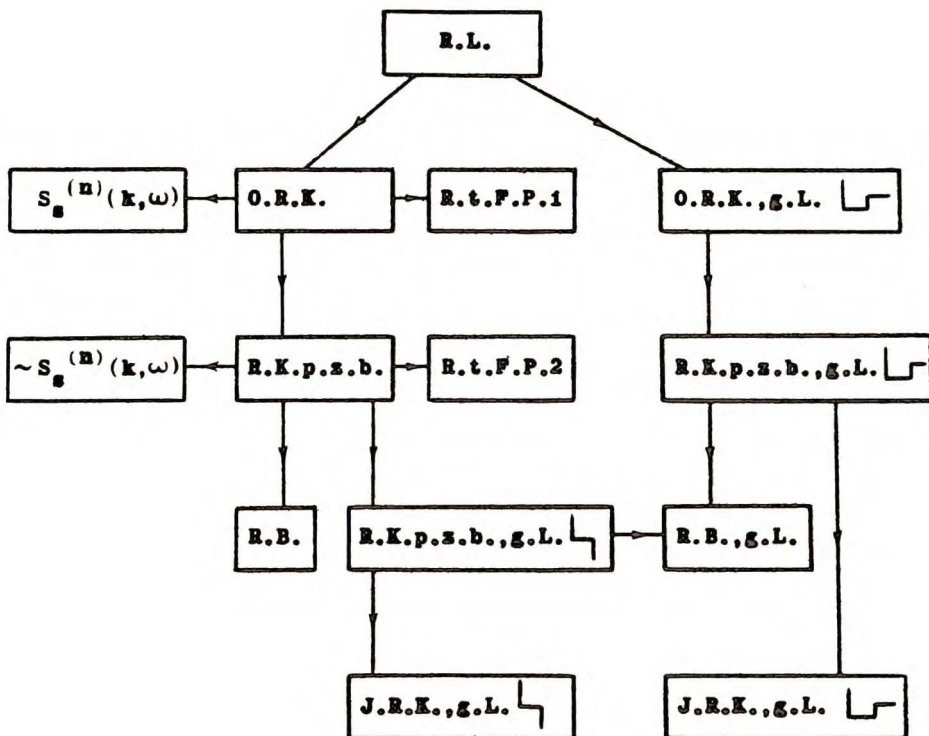
w płaszczyźnie zespolonej, o niezerowej współrzędnej rzeczywistej. Przy tym wielkość odsunięcia od osi urojonej zależy od czasu τ^2 .

Wyprowadziliśmy R.K. także dla potencjału sztywnych kul otoczonego dodatkowo potencjałem odpychającym - o kształcie prostokątnego stopnia i przyciągającym - o kształcie prostokątnej jamy. Dla takich potencjałów udało się nam rozwiązać R.K. przy dużych prędkościach cząstki dyfundującej. Rozwiązanie to /3.49/ co do swej postaci matematycznej przypomina rozwiązanie R.B. /3.13/, jednakże wszystkie osobliwości wyrażenia /3.49/ są przesunięte w stosunku do osobliwości wyrażenia /3.13/. Warto nadmienić, że wyprowadzenie R.K. dla potencjału przyciągającego wymagało dodatkowo, w porównaniu z wyprowadzeniem R.K. dla potencjału odpychającego, podziału przestrzeni fazowej na obszary ruchu swobodnego i związanego.

Jako szczególny model matematyczny R.K. podaliśmy równanie kinetyczne 1-wymiarowe. Równanie takie ma prostszą postać matematyczną niż równanie 3-wymiarowe: jest ono równaniem funkcyjnym a nie całkowym. Jednocześnie posiada jednak niektóre typowe cechy R.K. 3-wymiarowego i dzięki temu powinno ułatwić zbadanie różnic między rozwiązaniem R.B. a rozwiązaniem problemu uogólnionej dyfuzji.

Schemat zależności między wyprowadzonymi w pracy równaniami pokazuje rys. 10.





Objaśnienia skrótów

R.L. - równanie Liouville'a

O.R.K.- ogólne równanie kinetyczne, /2.6/, str.36

R.K.p.z.b. - równanie kinetyczne w przybliżeniu zderzeń binarnych, /2.18/ str.48, /2.28/ str.59

R.t.F.P. - równanie typu Fokkera-Plancka /2.32/ str.63
 1 - z prawą stroną zawierającą $G(0)$
 2 - z prawą stroną zawierającą $G_{12}(0)$

R.B. - równanie Boltzmana dla samodyfuzji

J.R.K.- jednowymiarowe równanie kinetyczne

$S_g^{(n)}(k, \omega)$ - momenty prawa rozpraszania

g.L. - dla gazu Lorentza

~ - przybliżone ;

┐ ┐ - potencjały : "rdzeń ze stopniem" i "rdzeń z jamą"

Rys. 10. Schemat zależności między równaniami mechaniki statystycznej uogólnionej dyfuzji wyprowadzonymi w niniejszej pracy.

D o d a t k i

I. Równanie Liouville'a

Wiadomo, że ruch układu należy do jednoparametrowej podgrupy przekształceń kanonicznych [45]. W wyniku transformacji kanonicznej element przestrzeni fazowej nie zmienia swej objętości. Ponieważ przesuwa się on wraz z ruchem punktu fazowego przedstawiającego układ, więc gęstość punktów względnie gęstość prawdopodobieństwa nie zmienia się w trakcie ruchu. Znajduje to wyraz w twierdzeniu Liouville'a.

Funkcja rozkładu $f_N = f_N(r_1, \dots, r_N, v_1, \dots, v_N, t)$ jest całką ruchu, tzn. jest stałą na trajektoriach fazowych

A zatem

$$\frac{df_N}{dt} = 0$$

Wyrażając pochodną zupełną przez pochodną cząstkową $\partial f / \partial t$ i przez nawiasy Poissona

$$[f_N, H] = \sum_{i/1}^N \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial f}{\partial r_{i\alpha}} \frac{\partial H}{\partial v_{i\alpha}} - \frac{\partial f}{\partial v_{i\alpha}} \frac{\partial H}{\partial r_{i\alpha}} \right),$$

otrzymujemy równanie Liouville'a

$$/I,1/ \quad \frac{\partial f_N}{\partial t} = [H, f_N],$$

które możemy traktować jako równanie ciągłości w przestrzeni fazowej.

Wprowadzając operator Liouville'a

$$K_N = \sum_{i/1}^N \left(v_i \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{\partial U}{\partial r_i} \frac{1}{m_i} \frac{\partial}{\partial v_i} \right)$$

możemy równanie /I,1/ zapisać w postaci

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} = -K_N f_N$$

Formalne rozwiązanie tego równania przedstawiamy przy pomocy operatora przesunięcia e^{-tK_N} wprowadzonego przez Koopmana

$$f_N(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N, \underline{v}_1, \dots, \underline{v}_N, t) = e^{-tK_N} f_N^0(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N, \underline{v}_1, \dots, \underline{v}_N)$$

gdzie f_N^0 oznacza warunek początkowy problemu, w chwili $t = 0$
 Jeżeli energia potencjalna

$$U = \sum_{1 < m}^N u_{1m}(\underline{r}_1 - \underline{r}_m),$$

to

$$\frac{\partial u_{1m}}{\partial \underline{r}_i} = 0 \text{ za wyjątkiem } i = 1 \text{ oraz } i = m.$$

Ponieważ

$$\frac{\partial u_{1m}}{\partial \underline{r}_m} = - \frac{\partial u_{1m}}{\partial \underline{r}_1}$$

więc

$$\begin{aligned} K_N &= \sum_{1/1}^N \underline{v}_1 \frac{\partial}{\partial \underline{r}_1} - \sum_{i < j} \frac{\partial u_{ij}}{\partial \underline{r}_i} \left(\frac{1}{m_i} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_i} - \frac{1}{m_j} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_j} \right) \\ &= K_N^0 - \sum_{i < j} \Theta_{ij}, \end{aligned}$$

przy czym

$$K_N^0 = \sum_{i=1}^N \underline{v}_i \frac{\partial}{\partial \underline{r}_i}, \quad \Theta_{ij} = \frac{\partial u_{ij}}{\partial \underline{r}_i} \left(\frac{1}{m_i} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_i} - \frac{1}{m_j} \frac{\partial}{\partial \underline{v}_j} \right)$$

II. Momenty prawa rozpraszania.

Prawo rozpraszania $S_g(\underline{k}, \omega)$ przy dużych częstościach ω , oznaczających duże straty energii cząstki rozpraszanej w możliwe oczywiście tylko przy jej dużych energiach początkowych, daje się przybliżyć przez momenty energetyczne funkcji $S_g(\underline{k}, \omega)$ 43. Są one łatwiejsze do wyznaczenia niż samo prawo rozpraszania, gdyż wymagają znajomości tylko stanu podstawowego układu. Znajdziemy te momenty w przybliżeniu klasycznym.

Zgodnie z własnościami transformaty Fouriera, zachowanie się prawa rozpraszania $S_g(\underline{k}, \omega)$ przy dużych częstościach ω jest określone przez zachowanie się funkcji $I_g(\underline{k}, t)$ przy małych czasach t . Celem wyznaczenia przebiegu funkcji I_g dla małych czasów używamy kilku jej najbliższych pochodnych czasowych wziętych w chwili $t = 0$, stosunkowo łatwych do wyliczenia. Widzieliśmy we Wstępie § 1.3.1., wzór /1.9/, że pochodne te równe są z dokładnością do stałego współczynnika kolejnym momentom funkcji S_g . Mamy zatem

$$\begin{aligned}
 \text{/II.1/} \quad I_g(\underline{k}, t) &= \int_V e^{-i\underline{k}\underline{r}} G_g(\underline{r}, t) d\underline{r} = \\
 &= \int_V e^{-i\underline{k}\underline{r}} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \delta[\underline{r}_j(t) - \underline{r}_j(0) - \underline{r}] \right\rangle d\underline{r} = \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N e^{i\underline{k}[\underline{r}_j(t) - \underline{r}_j(0)]} \right\rangle
 \end{aligned}$$

lub jeśli wszystkie cząstki układu są jednakowe

$$\text{/II.2/} \quad I_g(\underline{k}, t) = \left\langle e^{-i\underline{k}\underline{r}_1(0)} e^{i\underline{k}\underline{r}_1(t)} \right\rangle$$

Moment n-tego rzędu prawa rozpraszania

$$/II.3/ \quad \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n S_S(\underline{k}, \omega) d\omega = (-i)^n I_S^{(n)}(\underline{k}, 0) =$$

$$= (-i) \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N e^{-i\underline{k}\underline{r}_j(0)} \left[\frac{d}{dt} e^{i\underline{k}\underline{r}_j(t)} \right]_{t=0} \right\rangle$$

lub jeśli wszystkie cząstki są jednakowe

$$/II.4/ \quad (-i)^n I_S^{(n)}(\underline{k}, 0) = (-i)^n \left\langle \varrho_{-\underline{k}}(0) \varrho_{\underline{k}}^{(n)}(0) \right\rangle ,$$

przy czym

$$\varrho_{-\underline{k}} = e^{-i\underline{k}\underline{r}_1} , \quad \varrho_{\underline{k}} = e^{i\underline{k}\underline{r}_1} .$$

Momenty rzędów nieparzystych równe są zeru. Wynika to z niezmienniczości równań mechaniki względem inwersji czasu. Zatem

$$G_S(\underline{r}, t) = G_S(\underline{r}, -t)$$

oraz zgodnie z definicją /II.1/

$$I_S(\underline{k}, t) = I_S(\underline{k}, -t)$$

co z kolei implikuje znikanie nieparzystych pochodnych czasowych funkcji I_S wziętych w punkcie $t = 0$, a więc i znikanie momentów nieparzystego rzędu.

II.1. Gaz doskonały

W gazie doskonałym zaniedbujemy oddziaływanie molekuł ze sobą. Molekuły poruszają się ruchem swobodnym $\underline{r}_1(t) = \underline{r}_1(0) + \underline{v}_1 t$.
Wówczas

$$\begin{aligned}
 \text{/II.5/ } G_g(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_j(t)] \right\rangle = \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{\int d\mathbf{v}_j e^{-\beta m_j v_j^2/2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_j t)}{\int d\mathbf{v}_j e^{-\beta m_j v_j^2/2}} = \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{t} \sqrt{\frac{\beta m_j}{2\pi}} \right)^3 \exp \left[-\beta \frac{m_j}{2} \left(\frac{\mathbf{r}}{t} \right)^2 \right]
 \end{aligned}$$

Dla gazu złożonego z molekuł jednakowych $m_j = m$, $j = 1, \dots, N$

$$\text{/II.6/ } G_g(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{t} \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}} \right)^3 e^{-\beta m \mathbf{r}^2 / (2t^2)}$$

Z kolei

$$\begin{aligned}
 \text{/II.7/ } I_g(\mathbf{k}, t) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j(0)} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j(t)} \right\rangle = \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}_j t} \right\rangle = \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{\int d\mathbf{v}_j e^{i(\mathbf{k}_x v_{xj} + \mathbf{k}_y v_{yj} + \mathbf{k}_z v_{zj})t} e^{-\beta m_j (v_{xj}^2 + v_{yj}^2 + v_{zj}^2)/2}}{\int d\mathbf{v}_j e^{-\beta m_j v_j^2/2}} \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \exp \left(-\frac{\mathbf{k}^2 t^2}{2m_j \beta} \right)
 \end{aligned}$$

Jeśli $m_j = m$

$$\text{/II.8/ } I_g = e^{-\frac{\mathbf{k}^2 t^2}{2m\beta}}$$

Zatem funkcja I_s ma kształt krzywej Gaussa; ogólny wzór na jej pochodną w chwili $t = 0$, proporcjonalną do momentu prawa rozpraszania jest /dla $m_j = m$ /

$$\text{/II.9/} \quad I_s^{(2r)}(k, 0) = (-)^r 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2r-1) \left(\frac{k^2}{2m\beta} \right)^r$$

Na podstawie /II.7/

$$S_s(k, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\omega t} I_s(k, t) dt = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{1}{|k_j|} \sqrt{\frac{m_j \beta}{2\pi}} \cdot \exp \left[-m_j \beta \omega^2 / (2k^2) \right]$$

a dla $m_j = m$

$$\text{/II.10/} \quad S_s(k, \omega) = \frac{1}{|k|} \sqrt{\frac{m \beta}{2\pi}} e^{-m \beta \omega^2 / (2k^2)}$$

II.2. Momenty rzędów parzystych funkcji $S_s(k, \omega)$ dla układu jednakowych cząstek.

II.2.1. Niektóre potrzebne związki.

Policzmy pochodne czasowe funkcji $q_k = e^{\frac{ikr_1}{v_1}}$

$$\dot{q}_k = \frac{ik\dot{r}_1}{v_1} e^{\frac{ikr_1}{v_1}} = ik\dot{v}_1 e^{\frac{ikr_1}{v_1}}, \quad \dot{r}_1 = v_1$$

$$\ddot{q}_k = \left[ik\ddot{v}_1 - (k\dot{v}_1)^2 \right] e^{\frac{ikr_1}{v_1}},$$

$$\text{/II.11/} \quad \ddot{\bar{q}}_k = \left[ik\ddot{v}_1 - 3 \frac{k\dot{v}_1}{v_1} (k\dot{v}_1) - 1(k\dot{v}_1)^3 \right] e^{\frac{ikr_1}{v_1}}$$

$$\overset{iv}{q}_k = \left[ik\overset{iv}{v}_1 - 4 \frac{k\dot{v}_1}{v_1} (k\dot{v}_1) - 3(k\dot{v}_1)^2 - 1 \frac{6 \cdot k\dot{v}_1}{v_1} (k\dot{v}_1)^2 + (k\dot{v}_1)^4 \right] e^{\frac{ikr_1}{v_1}}$$

Wyrazimy wyższe pochodne prędkości wielokrotnie korzystając z równań ruchu

$$/II.12/ \quad \dot{v}_1 = -\frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial r_1}$$

$$/II.13/ \quad \ddot{v}_1 = -\frac{1}{m} \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 U}{\partial r_1 \partial r_j} \dot{r}_j = -\frac{1}{m} \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 U}{\partial r_1 \partial r_j} \cdot v_j$$

$$/II.14/ \quad \ddot{v}_1 = \left(\frac{1}{m}\right)^2 \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 U}{\partial r_1 \partial r_j} \frac{\partial U}{\partial r_j} - \\ - \frac{1}{m} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{\partial^3 U}{\partial r_1 \partial r_j \partial r_l} v_j v_l$$

Tutaj $U = U(r_1, \dots, r_N)$ jest energią potencjalną N atomów.

Celem obliczenia momentów należy wstawić powyższe funkcje do wyrażenia /II.4/ i wykonać uśrednianie. Wtedy niektóre ze składników są równe zero ze względu na nieparzystość funkcji podcałkowych, całkowanych w symetrycznych granicach. W szczególności znikają całki z funkcji rozkładu energetycznego $e^{-\beta H}$, mnożonej zarówno przez nieparzystą krotkość wektorów prędkości jak i nieparzystą krotkość operatorów gradientu działającego na potencjał.

A więc np.

$$/II.15/ \quad \langle v_{j\alpha}^n v_{l\beta}^m \rangle = 0$$

chyba, że n i m są parzyste albo $j = l$, $\alpha = \beta$ i $n + m =$ liczbie parzystej. Podobnie jest dla bardziej skomplikowanych iloczynów: obecność choćby jednej składowej prędkości /którejkolwiek cząstki/, występującej w potęgze nieparzystej sprowadza przy uśrednieniu wynik = 0.

Wskaźniki greckie oznaczają składowe wektorów w układzie współrzędnych prostokątnych x, y, z , np. v_{ix} oznacza składową x prędkości cząstki nr i . Podobnie r_{ix} oznacza składową x wektora r_i , którą będziemy oznaczali również przez x_i .

Jeśli jakakolwiek składowa gradientu działającego na potencjał występuje w danym wyrażeniu nieparzystą ilość razy, to wartość średnia tego wyrażenia również znika. W szczególności

$$\left\langle \frac{\partial^{2n+1} U}{\partial r_{1\alpha}^i \partial r_{2\beta}^j \dots \partial r_{m\gamma}^k \dots} \right\rangle = 0,$$

i, j, k, \dots są to liczby całkowite, których suma $i+j+k+\dots = 2n+1$ jest numerem cząstki, $m \leq N$.

Dla uproszczenia obliczeń będziemy korzystali z podanego na str.16 /wzór 1.24/ twierdzenia "o przesuwaniu kropek" $\langle \dot{A}B \rangle = - \langle \dot{A}B \rangle$.

Będziemy też stosowali tzw. relację Yvona

$$\text{/II.16/} \quad \left\langle Y \frac{\partial U}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \left\langle \frac{\partial Y}{\partial x_i} \right\rangle,$$

gdzie Y jest dowolną regularną funkcją zaś x_i jest składową wektora r_i . Relację tę uzyskujemy całkując przez części

$$\begin{aligned} \left\langle Y \frac{\partial U}{\partial x_i} \right\rangle &= \frac{1}{Z_N} \int dv_1 \dots dv_N \int dr_1 \dots dx_1 dy_1 dz_1 \dots dr_N Y \frac{\partial U}{\partial x_i} e^{-\beta H} = \\ &= \frac{1}{Q_N} \int dr_1 \dots dy_1 dz_1 \dots dr_N \left. \frac{Y e^{-\beta U}}{-\beta} \right|_{-L}^L - \\ &= - \frac{1}{Q_N} \int dr_1 \dots dr_1 \dots dr_N \frac{\partial Y}{\partial x_i} e^{-\beta U} \frac{1}{\beta} = \\ &= \frac{1}{\beta} \left\langle \frac{\partial Y}{\partial x_i} \right\rangle, \quad (Z_N = \int dv^N \int dr^N e^{-\beta H}, \quad Q_N = \int dr^N e^{-\beta U}) \end{aligned}$$

ze względu na założenie regularności Y .

Potrzebna też będzie całka

$$\text{/II.17/} \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^{2r} dx = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}} \frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}, \quad r \text{ naturalne,}$$

na podstawie której

$$/II.18/ \quad \langle (k\underline{v}_1)^2 \rangle = \frac{1}{\beta m} k^2, \quad \langle (kv_1)^4 \rangle = \frac{3}{(\beta m)^2} k^4,$$

$$/II.19/ \quad \langle (k\underline{v}_1)^6 \rangle = \frac{3 \cdot 5}{(\beta m)^3} k^6, \quad \langle (kv_1)^8 \rangle = \frac{3 \cdot 5 \cdot 7}{(\beta m)^4} k^8$$

II.2.2. Pierwsze cztery momenty.

Widzimy natychmiast, że moment zerowego rzędu wynosi 1 :

$$/II.20/ \quad I_S(\underline{k}, 0) = \langle e^{-i\underline{k}\underline{r}_1(0)} e^{i\underline{k}\underline{r}_1(0)} \rangle = \langle 1 \rangle = 1.$$

Moment drugiego rzędu

$$\begin{aligned} /II.21/ \quad -I_S^{(2)}(\underline{k}, 0) &= -\langle e_{-k}(0) \ddot{e}_k(0) \rangle = \\ &= -\langle i\underline{k}\dot{\underline{v}}_1 - (k\underline{v}_1)^2 \rangle = \langle (kv_1)^2 \rangle = k^2 \frac{1}{\beta m} \end{aligned}$$

Moment czwartego rzędu

$$\begin{aligned} /II.22/ \quad I_S^{(4)}(\underline{k}, 0) &= \langle e_{-k}(0) e_k(0) \rangle = \langle \ddot{e}_{-k} \ddot{e}_k \rangle = \\ &= \langle [-i\underline{k}\dot{\underline{v}}_1 - (k\underline{v}_1)^2] [i\underline{k}\dot{\underline{v}}_1 - (k\underline{v}_1)^2] \rangle = \\ &= \langle (k\dot{v}_1)^2 + (kv_1)^4 \rangle = k^4 \frac{3}{(\beta m)^2} + k^2 \frac{1}{\beta m} \langle \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} \rangle, \end{aligned}$$

gdź

$$\begin{aligned} \langle (k\dot{v}_1)^2 \rangle &= \frac{1}{m^2} \langle k_\alpha \frac{\partial U}{\partial r_{1\alpha}} k_\epsilon \frac{\partial U}{\partial r_{1\epsilon}} \rangle = \\ &= \frac{1}{m^2} k^2 \langle \frac{\partial U}{\partial x_1} \frac{\partial U}{\partial x_1} \rangle = \frac{k^2}{\beta m} \langle \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} \rangle, \end{aligned}$$

przy czym skorzystaliśmy z tego, że uśredniana wielkość jest skalarem i nie zależy od kierunku osi układu współrzędnych: dobraliśmy układ tak, by

$$/II.23/ \quad \underline{k} \perp \langle \frac{\partial U}{\partial x_1} \rangle.$$

Stosujemy konwencję sumowania po wskaźnikach α, β, \dots powtarzających się. W przejściu ostatnim skorzystaliśmy z relacji Yvona /II.16/. Następnie

$$\begin{aligned} \text{/II.24/} \quad \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} \right\rangle &= (N-1) \left\langle \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1^2} \right\rangle = \dots \\ &= N \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{V^2} g_2(r_{12}) \frac{\partial^2 u(r_{12})}{\partial x_1^2} = \\ &= \frac{N}{V} \int d\mathbf{r} g(r) \frac{\partial^2 u(r)}{\partial x_1^2}, \end{aligned}$$

gdzie $g(r)$ jest pierwszą z szeregu funkcji dystrybucyjnych zdefiniowanych w zespole kanonicznym następująco [44]

$$\text{/II.25/} \quad \frac{N}{V^2} g(r_{12}) = (N-1) \frac{\int e^{-\beta U} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\beta U} d\mathbf{r}^N},$$

$$\text{/II.26/} \quad \frac{N^2}{V^3} g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = (N-1)(N-2) \frac{\int e^{-\beta U} d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\beta U} d\mathbf{r}^N}$$

$$\text{/II.27/} \quad \frac{N^3}{V^4} g^{(4)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = (N-1)(N-2)(N-3) \frac{\int e^{-\beta U} d\mathbf{r}_5 \dots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\beta U} d\mathbf{r}^N}$$

i t d .

Zatem

$$\text{/II.28/} \quad I_B^{(4)}(\mathbf{k}, 0) = \frac{3}{(\beta m)^2} + \frac{k^2}{\beta m^2} - \frac{N}{V} \int d\mathbf{r} g(r) \frac{\partial^2 u(r)}{\partial x_1^2}$$

Pierwsze cztery momenty policzył de Gennes [45]. Podamy obecnie

momenty wyższych rzędów.

II.2.3. Moment 6-go rzędu

$$\begin{aligned}
 /II.29/ \quad - I_6^{(6)}(k, 0) &= - \langle e_{-k}(0) \hat{e}_k^{(6)}(0) \rangle = \langle \bar{e}_{-k} \bar{e}_k \rangle = \\
 &= \langle (\underline{k}\underline{v}_1)^2 - 2\underline{k}\underline{v}_1(\underline{k}\underline{v}_1)^3 + 9(\underline{k}\underline{v}_1)^2(\underline{k}\underline{v}_1)^2 + (\underline{k}\underline{v}_1)^6 \rangle = \\
 &= \langle (\underline{k}\underline{v}_1)^2 + 15(\underline{k}\underline{v}_1)^2(\underline{k}\underline{v}_1)^2 + (\underline{k}\underline{v}_1)^6 \rangle = \\
 &= \langle (\underline{k}\underline{v}_1)^2 \rangle - 5 \langle (\underline{k}\underline{v}_1)(\underline{k}\underline{v}_1)^3 \rangle + \langle (\underline{k}\underline{v}_1)^6 \rangle
 \end{aligned}$$

ponieważ

$$- \langle (\underline{k}\underline{v}_1)^3 \underline{k}\underline{v}_1 \rangle = \langle 3(\underline{k}\underline{v}_1)^2(\underline{k}\underline{v}_1) \underline{k}\underline{v}_1 \rangle .$$

Policzmy kolejne składniki tego momentu, przyjmując $\underline{k} = [k, 0, 0]$ i korzystając z /II.13/. Pierwszy składnik:

$$\begin{aligned}
 \langle (\underline{k}\underline{v}_1) \underline{k}\underline{v}_1 \rangle &= \frac{1}{m^2} \left\langle \sum_{j=1}^N k_\alpha \frac{\partial^2 U}{\partial r_{1\alpha} \partial r_{j\epsilon}} v_{j\epsilon} \sum_{l=1}^N k_\gamma \frac{\partial^2 U}{\partial r_{1\gamma} \partial r_{1\lambda}} v_{1\lambda} \right\rangle \\
 &= \frac{k^2}{m^2} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial r_{j\epsilon}} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial r_{1\lambda}} v_{j\epsilon} v_{1\lambda} \right\rangle \\
 &= \frac{k^2}{m^2} \frac{1}{\beta m} \left\langle \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial r_{j\epsilon}} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial r_{j\epsilon}} \right\rangle \\
 &= \frac{k^2}{\beta m^3} \left[\left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial r_{1\epsilon}} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial r_{1\epsilon}} \right\rangle + \left\langle \sum_{j=2}^N \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial r_{j\epsilon}} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial r_{j\epsilon}} \right\rangle \right]
 \end{aligned}$$

Pierwszy wyraz w nawiasie kwadratowym jest równy

$$(N-1) \left\langle \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1 \partial r_{1\alpha}} \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1 \partial r_{1\alpha}} \right\rangle + (N-1)(N-2) \left\langle \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1 \partial r_{1\alpha}} \frac{\partial^2 u_{13}}{\partial x_1 \partial r_{1\alpha}} \right\rangle$$

drugi wyraz jest równy

$$(N-1) \left\langle \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1 \partial r_{1\alpha}} \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1 \partial r_{1\alpha}} \right\rangle ,$$

a więc

$$\begin{aligned} \text{/II.31/ } \langle (\underline{k}\underline{v}_1)^2 \rangle &= \frac{k^2}{\beta m^3} \left[2(N-1) \left\langle \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1 \partial r_{1\alpha}} \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1 \partial r_{1\alpha}} \right\rangle + \right. \\ &\quad \left. + (N-1)(N-2) \left\langle \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1 \partial r_{1\alpha}} \frac{\partial^2 u_{13}}{\partial x_1 \partial r_{1\alpha}} \right\rangle \right] \\ &= \frac{k^2}{\beta m^3} \left[2 \frac{N}{V} \int d\underline{r} g(r) \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial r_\alpha} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial r_\alpha} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{N^2}{V^3} \int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 d\underline{r}_3 g^{(3)} \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1 \partial r_{1\alpha}} \frac{\partial^2 u_{13}}{\partial x_1 \partial r_{1\alpha}} \right] \end{aligned}$$

Drugi składnik w wyrażeniu /II.29/ na $I_8^{(6)}$:

$$\begin{aligned} \text{/II.32/ } -5 \langle \underline{k}\underline{v}_1 (\underline{k}\underline{v}_1)^3 \rangle &= \\ &= -5 \left(-\frac{1}{m}\right) \left\langle \sum_{j=1}^N k_\alpha \frac{\partial^2 U}{\partial r_{1\alpha} \partial r_{j\epsilon}} v_{j\epsilon} (\underline{k}\underline{v}_1)^2 k_j v_{1j} \right\rangle \\ &= -5 \left(-\frac{1}{m}\right) k^4 \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial r_{1\epsilon}} v_{1\epsilon} v_{1x}^3 \right\rangle = \\ &= -5 \left(-\frac{1}{m}\right) k^4 (N-1) \left\langle \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1^2} v_{1x}^4 \right\rangle = \\ &= 5 \frac{1}{m} k^4 (N-1) \frac{3}{(\beta m)^2} \frac{N}{V} \int d\underline{r} g(r) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \end{aligned}$$

Zatem, korzystając jeszcze z /II.19/ dostajemy

$$/II.33/ \quad -I_B^{(6)}(k,0) = \langle \ddot{e}_{-k} \ddot{e}_k \rangle =$$

$$= k^6 \frac{3 \cdot 5}{(\beta m)^3} + k^4 \frac{3 \cdot 5}{\beta^2 m^3} \frac{N}{V} \int d\mathbf{r} g(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

$$+ k^2 \frac{1}{\beta m^3} \frac{N}{V} \left\{ 2 \int d\mathbf{r} g(\mathbf{r}) \left[\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} \right)^2 \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{N}{V^2} \iiint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 g^{(3)} \left[\frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1^2} \frac{\partial^2 u_{13}}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1 \partial y_1} \frac{\partial^2 u_{13}}{\partial x_1 \partial y_1} + \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1 \partial z_1} \frac{\partial^2 u_{13}}{\partial x_1 \partial z_1} \right] \right\}$$

II.2.4. Moment 8-go rzędu

$$/II.34/ \quad I_B^{(8)}(k,0) = \langle \overset{\text{VIII}}{e}_{-k}(0) \overset{\text{IV IV}}{e}_k(0) \rangle = \langle e_{-k} e_k \rangle =$$

$$= \left\langle \left\{ -4(\underline{k}\underline{v}_1) \underline{k}v_1 - 3(\underline{k}\underline{v}_1)^2 + (\underline{k}v_1)^4 + 1 [6 \underline{k}\underline{v}_1 (\underline{k}v_1)^2 - \underline{k}\underline{v}_1] \right\} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \left\{ -4 \underline{k}\underline{v}_1 (\underline{k}v_1) - 3(\underline{k}\underline{v}_1)^2 + (\underline{k}v_1)^4 - 1 [6 \underline{k}\underline{v}_1 (\underline{k}v_1)^2 - \underline{k}\underline{v}_1] \right\} \right\rangle =$$

$$= \left\langle \left[-4(\underline{k}\underline{v}_1) \underline{k}v_1 - 3(\underline{k}\underline{v}_1)^2 + (\underline{k}v_1)^4 \right]^2 + \left[6 \underline{k}\underline{v}_1 (\underline{k}v_1)^2 - \underline{k}\underline{v}_1 \right]^2 \right\rangle =$$

$$= \left\langle 16(\underline{k}\underline{v}_1)^2 (\underline{k}v_1)^2 + 9(\underline{k}\underline{v}_1)^4 + (\underline{k}v_1)^8 + 24 \underline{k}\underline{v}_1 (\underline{k}\underline{v}_1)^2 \underline{k}v_1 - 8 \underline{k}\underline{v}_1 (\underline{k}v_1)^5 + \right.$$

$$\left. + 30(\underline{k}\underline{v}_1)^2 (\underline{k}v_1)^4 - 12 \underline{k}\underline{v}_1 (\underline{k}\underline{v}_1)(\underline{k}v_1)^2 + (\underline{k}\underline{v}_1)^2 \right\rangle =$$

$$= \left\langle (\underline{k}v_1)^8 + 70(\underline{k}\underline{v}_1)^2 (\underline{k}v_1)^4 + 28(\underline{k}\underline{v}_1)^2 (\underline{k}v_1)^2 - 7(\underline{k}\underline{v}_1)^4 + (\underline{k}\underline{v}_1)^2 \right\rangle$$

Dlatego

$$/II.35/ \quad I_B^{(8)}(k,0) = \left\langle (\underline{k}v_1)^8 - 14 \underline{k}\underline{v}_1 (\underline{k}v_1)^5 + 28(\underline{k}\underline{v}_1)^2 (\underline{k}v_1)^2 - \right.$$

$$\left. - 7(\underline{k}\underline{v}_1)^4 + (\underline{k}\underline{v}_1)^2 \right\rangle$$

W dwu ostatnich przekształceniach wykorzystaliśmy wynikające z równości /1.24/ tożsamości:

$$\langle (k\dot{y}_1)^4 \rangle = \langle (k\dot{y}_1)^3 k\dot{y}_1 \rangle = -3 \langle k\ddot{y}_1 (k\dot{y}_1)^2 k\dot{y}_1 \rangle ,$$

więc
$$\langle k\ddot{y}_1 (k\dot{y}_1)^2 k\dot{y}_1 \rangle = -\frac{1}{3} \langle (k\dot{y}_1)^4 \rangle ;$$

$$\begin{aligned} \langle (k\dot{y}_1)^2 (k\dot{y}_1)^4 \rangle &= \langle k\dot{y}_1 [k\dot{y}_1 (k\dot{y}_1)^4] \rangle = - \langle k\dot{y}_1 [k\ddot{y}_1 (k\dot{y}_1)^4 + \\ &+ k\dot{y}_1 4 (k\dot{y}_1)^3 k\dot{y}_1] \rangle , \end{aligned}$$

więc
$$\langle k\ddot{y}_1 (k\dot{y}_1)^5 \rangle = -5 \langle (k\dot{y}_1)^2 (k\dot{y}_1)^4 \rangle ;$$

$$\begin{aligned} \langle k\ddot{y}_1 (k\dot{y}_1) (k\dot{y}_1)^2 \rangle &= - \langle k\ddot{y}_1 [k\ddot{y}_1 (k\dot{y}_1)^2 + k\dot{y}_1 2 (k\dot{y}_1) k\dot{y}_1] \rangle = \\ &= - \langle (k\ddot{y}_1)^2 (k\dot{y}_1)^2 \rangle - 2 \langle k\ddot{y}_1 (k\dot{y}_1)^2 k\dot{y}_1 \rangle = \\ &= - \langle (k\ddot{y}_1)^2 (k\dot{y}_1)^2 \rangle + \frac{2}{3} \langle (k\dot{y}_1)^4 \rangle \end{aligned}$$

Celem skrócenia zapisu dalszych przekształceń definiujemy symbol różniczkowania:

$$/II.36/ \quad \frac{\partial^n U}{\partial r_{1\alpha} \partial r_{j\varepsilon} \partial r_{k\gamma}} \stackrel{\text{df}}{=} U(1\alpha, j\varepsilon, k\gamma, \dots)$$

Wtedy na mocy /II.13/, /II.23/, /II.15/ i /II.19/ mamy

$$\begin{aligned} /II.37/ \quad \langle k\ddot{y}_1 (k\dot{y}_1)^5 \rangle &= \left\langle -\frac{1}{m} \sum_{j=1}^N k_\alpha U(1\alpha, j\gamma) v_{j\gamma} (k_\varepsilon v_{1\varepsilon})^5 \right\rangle = \\ &= -\frac{1}{m} k^6 \langle v_{1x}^6 U(1x, 1x) \rangle = -\frac{1}{m} k^6 \frac{2 \cdot 5}{(\beta m)^3} \langle U(1x, 1x) \rangle \\ &= -\frac{1}{m} k^6 \frac{15}{(\beta m)^3} (N-1) \langle u_{12}(1x, 1x) \rangle \end{aligned}$$

Drugi składnik

$$\begin{aligned}
 \text{/II.38/ } (\underline{k}\underline{v})^2 (\underline{k}\underline{v})^2 &= \frac{1}{m^2} \left\langle \sum_{j=1}^N k_{\alpha} U(1\alpha, j\gamma) v_{j\gamma} \sum_{l=1}^N k_{\epsilon} \right. \\
 &\quad \left. \cdot U(1\epsilon, l\lambda) v_{l\lambda} k_{\mu} v_{l\mu} k_{\nu} v_{l\nu} \right\rangle \\
 &= \frac{1}{m^2} k^4 \left\langle \sum_{l=1}^N U(1x, l\gamma) v_{l\gamma} U(1x, l\lambda) v_{l\lambda} v_{1x}^2 \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{j=2}^N \sum_{l=1}^N U(1x, j\gamma) v_{j\gamma} U(1x, l\lambda) v_{l\lambda} v_{1x}^2 \right\rangle = \\
 &= \frac{1}{m^2} k^4 \left\langle U(1x, 1\gamma) v_{1\gamma} U(1x, 1\lambda) v_{1\lambda} v_{1x}^2 \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{j=2}^N U(1x, j\gamma) v_{j\gamma} U(1x, j\lambda) v_{j\lambda} v_{1x}^2 \right\rangle
 \end{aligned}$$

Pierwszy wyraz w nawiasie kwadratowym równości, z uwagi na /II.15/:

$$\begin{aligned}
 \text{/II.39/ } &\left\langle [U(1x, 1x)]^2 v_{1x}^4 + [U(1x, 1y)]^2 v_{1x}^2 v_{1y}^2 + [U(1x, 1z)]^2 v_{1x}^2 v_{1z}^2 \right\rangle \\
 &= \frac{1}{(\beta m)^2} \left\langle \sum_{j=2}^N \sum_{l=2}^N [3 u_{1j}(1x, 1x) u_{1l}(1x, 1x) + \right. \\
 &\quad \left. + u_{1j}(1x, 1y) u_{1l}(1x, 1y) + \right. \\
 &\quad \left. + u_{1j}(1x, 1z) u_{1l}(1x, 1z)] \right\rangle = \\
 &= \frac{1}{(\beta m)^2} \left\{ (N-1) \left\langle 3 [u_{12}(1x, 1x)]^2 + [u_{12}(1x, 1y)]^2 + [u_{12}(1x, 1z)]^2 \right\rangle \right. \\
 &\quad \left. + (N-1)(N-2) \left\langle 3 u_{12}(1x, 1x) u_{13}(1x, 1x) + u_{12}(1x, 1y) u_{13}(1x, 1y) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + u_{12}(1x, 1z) u_{13}(1x, 1z) \right\rangle \right\}
 \end{aligned}$$

przy czym w pierwszym przejściu skorzystaliśmy z /II.18/.

Podobnie, drugi wyraz w nawiasie kwadratowym wyrażenia /II.37/ równa się:

$$\begin{aligned}
 \text{/II.40/ } \left(\frac{1}{\beta m}\right)^2 \left\langle \sum_{j=2}^N [U(1x, j\alpha)]^2 \right\rangle &= \left(\frac{1}{\beta m}\right)^2 \left\langle \sum_{j=2}^N [u_{1j}(1x, j\alpha)]^2 \right\rangle = \\
 &= \left(\frac{1}{\beta m}\right)^2 (N-1) \left\langle \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1 \partial r_{2\alpha}} \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1 \partial r_{2\alpha}} \right\rangle = \\
 &= \left(\frac{1}{\beta m}\right)^2 (N-1) \left\langle [u_{12}(1x, 1x)]^2 + [u_{12}(1x, 1y)]^2 + [u_{12}(1x, 1z)]^2 \right\rangle
 \end{aligned}$$

Po wstawieniu /II.39/ i /II.40/ do /II.38/ dostajemy

$$\begin{aligned}
 \text{/II.41/ } \left\langle (k\vec{v}_1)^2 (k\vec{v}_1)^2 \right\rangle &= \frac{k^4}{\beta^2 m^4} \left\{ 2(N-1) \left\langle 2[u_{12}(1x, 1x)]^2 + [u_{12}(1x, 1y)]^2 \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + [u_{12}(1x, 1z)]^2 \right\rangle + \right. \\
 &\quad \left. + (N-1)(N-2) \left\langle 3u_{12}(1x, 1x)u_{13}(1x, 1x) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + u_{12}(1x, 1y)u_{13}(1x, 1y) + u_{12}(1x, 1z)u_{13}(1x, 1z) \right\rangle \right\}
 \end{aligned}$$

Korzystając z zależności /II.12/ oraz 3-krotnie z relacji /II.16/ przekształcamy następujący składnik w wyrażeniu /II.35/:

$$\begin{aligned}
 \text{/II.42/ } \left\langle (k\vec{v}_1)^4 \right\rangle &= \left(\frac{k}{m}\right)^4 \left\langle (\partial U / \partial x_1)^3 \partial U / \partial x_1 \right\rangle = \\
 &= \frac{k^4}{\beta m^4} 3 \left\langle \partial^2 U / \partial x_1^2 (\partial U / \partial x_1)^2 \right\rangle = \\
 &= \frac{3k^4}{\beta^2 m^4} \left[\frac{1}{\beta} \left\langle \partial^4 U / \partial x_1^4 \right\rangle \cdot \left\langle (\partial^2 U / \partial x_1^2)^2 \right\rangle \right] = \\
 &= \frac{3k^4}{\beta^2 m^4} \left[\frac{1}{\beta} \left\langle \sum_{j=2}^N \frac{\partial^4 u_{1j}}{\partial x_1^4} \right\rangle + \left\langle \sum_{j=2}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 u_{1j}}{\partial x_1^2} \cdot \frac{\partial^2 u_{1j}}{\partial x_1^2} \right\rangle \right] = \\
 &= \frac{3k^4}{\beta^2 m^4} \left[\frac{1}{\beta} (N-1) \left\langle \frac{\partial^4 u_{12}}{\partial x_1^4} \right\rangle + \right. \\
 &\quad \left. + (N-1) \left\langle \left(\frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1^2} \right)^2 \right\rangle + (N-1)(N-2) \left\langle \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial x_1^2} \frac{\partial^2 u_{13}}{\partial x_1^2} \right\rangle \right]
 \end{aligned}$$

Stosowaliśmy przy tym zwykłą symbolikę różniczkowania, która w tym wypadku okazała się prostsza niż wprowadzona przez nas wzorem /II.36/.

Obliczenie ostatniego składnika w /II.35/ jest najbardziej uciążliwe. Na mocy związku /II.14/, definicji /II.36/ i doboru takiego układu współrzędnych, by zachodziło /II.23/:

$$\begin{aligned}
 \text{/II.43/ } \langle (\underline{k\bar{v}})^2 \rangle &= \left\langle \frac{1}{m^2} \sum_{j=1}^N k_j U(1j, 1\alpha) U(j\alpha) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{m} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N k_j U(1j, j\alpha, 1\epsilon) v_{j\alpha} v_{1\epsilon} \right\rangle = \\
 &= \frac{k^2}{m^2} \left\langle \frac{1}{m^2} \sum_j \sum_n U(1x, j\alpha) U(j\alpha) U(1x, n\epsilon) U(n\epsilon) - \right. \\
 &\quad - \frac{2}{m} \sum_n \sum_j \sum_l U(1x, n\alpha) U(n\alpha) U(1x, j\epsilon, 1\epsilon) v_{j\epsilon} v_{1\epsilon} + \\
 &\quad \left. + \sum_j \sum_l \sum_p \sum_q U(1x, j\alpha, 1j) U(1x, p\epsilon, q\eta) v_{j\alpha} v_{1j} v_{p\epsilon} v_{q\eta} \right\rangle
 \end{aligned}$$

Po wszystkich wskaźnikach łacińskich sumujemy przy tym od 1 do N. Widzimy, że wyrażenie /II.43/ możemy napisać w postaci:

$$\text{/II.44/ } \langle (\underline{k\bar{v}})^2 \rangle = (k/m)^2 (A_1 + A_2 + A_3),$$

gdzie A_1 oznacza człon zawierający sumę podwójną, A_2 - sumę potrójną, A_3 - poczwórną. Policzmy A_1 i A_2 . Po dwukrotnym zastosowaniu relacji Yvona /II.16/:

$$\begin{aligned}
 A_1 = \frac{1}{\beta m^2} \sum_j \sum_n \left\{ \frac{1}{\beta} \left[2 U(1x, j\alpha, j\alpha, n\epsilon) U(1x, n\epsilon) + \right. \right. \\
 \left. \left. + U(1x, j\alpha, j\alpha) U(1x, n\epsilon, n\epsilon) + U(1x, j\alpha, n\epsilon) U(1x, j\alpha, n\epsilon) \right] + \right. \\
 \left. + U(1x, j\alpha) U(1x, n\epsilon) U(j\alpha, n\epsilon) \right\} ,
 \end{aligned}$$

zaś po wyciąkowaniu względem prędkości /porównaj /II.15/ i /II.18/ / oraz po zastosowaniu relacji /II.16/

$$A_2 = \left\langle - \frac{2}{\beta^2 m^2} \sum_j \sum_n \left[U(1x, n\alpha, n\alpha) U(1x, j\varepsilon, j\varepsilon) + U(1x, n\alpha) U(1x, j\varepsilon, j\varepsilon, n\alpha) \right] \right\rangle$$

Stąd

$$\text{/II.4> } A_1 + A_2 = \left\langle \frac{1}{\beta m^2} \sum_j \sum_n \left\{ \frac{1}{\beta} [U(1x, j\alpha, n\varepsilon) U(1x, j\alpha, n\varepsilon) - U(1x, n\alpha, n\alpha) U(1x, j\varepsilon, j\varepsilon)] + U(1x, j\alpha) U(1x, n\varepsilon) U(j\alpha, n\varepsilon) \right\} \right\rangle$$

Ze względu na uśrednienie po prędkościach, warunkiem koniecznym nieznikania składników sumy poczwórnej stanowiącej wyrażenie A_3 , jest by indeksy sumacyjne były sobie parami równe, a więc by: albo $j = 1$, $p = q$, albo $j = p$, $l = q$ albo $j = q$, $l = p$.
Zatem

$$A_3 = \left\langle \sum_j \sum_p U(1x, j\alpha, j\gamma) U(1x, p\varepsilon, p\eta) v_{j\alpha} v_{j\gamma} v_{p\varepsilon} v_{p\eta} + 2 \sum_j \sum_l U(1x, j\alpha, l\gamma) U(1x, j\varepsilon, l\eta) v_{j\alpha} v_{l\gamma} v_{j\varepsilon} v_{l\eta} \right\rangle$$

Scałkowanie względem prędkości wprowadza czynnik $(1/\beta m)^2$, chyba, że $j=l$ i $\alpha = \gamma = \varepsilon = \eta$; wtedy czynnik ten wynosi $3/(\beta m)^2$, /porównaj /II.18//. Dlatego

$$/II.46/ \quad A_3 = \left\langle \frac{1}{(\beta m)^2} \sum_j \sum_1 U(1x, j\alpha, j\alpha) U(1x, 1\epsilon, 1\epsilon) + \right. \\ \left. + 2U(1x, j\alpha, 1\epsilon) U(1x, j\alpha, 1\epsilon) + \frac{2}{(\beta m)^2} \sum_j \sum_{\alpha=x,y,z} 3 [U(1x, j\alpha, j\alpha)]^2 \right\rangle$$

Nawias () ujmujący wskaźnik α oznacza, że wobec tego wskaźnika nie stosujemy umowy sumacyjnej. Łącząc /II.45/ z /II.46/ dostajemy

$$/II.47/ \quad A_1 + A_2 + A_3 = \left\langle \frac{1}{\beta m^2} \sum_j \sum_1 \left[\frac{3}{\beta} U(1x, j\alpha, 1\epsilon) U(1x, j\alpha, 1\epsilon) + \right. \right. \\ \left. \left. + U(1x, j\alpha) U(1x, 1\epsilon) U(j\alpha, 1\epsilon) \right] + \frac{6}{(\beta m)^2} \sum_j \sum_{\alpha} [U(1x, j(\alpha), j(\alpha))]^2 \right\rangle$$

Wyznamy sumy w /II.47/ dla potencjału typu $U = \sum_n \sum_m u_{nm}$:

$$/II.48/ \quad \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N U(1x, j\alpha, 1\epsilon) U(1x, j\alpha, 1\epsilon) \right\rangle = \\ = \left\langle 4 \sum_{j=2}^N u_{1j}(1x, 1\alpha, 1\epsilon) u_{1j}(1x, 1\alpha, 1\epsilon) + \right. \\ \left. + \sum_{j=2}^N \sum_{\substack{l=2 \\ j \neq l}}^N u_{1j}(1x, 1\alpha, 1\epsilon) u_{1l}(1x, 1\alpha, 1\epsilon) \right\rangle$$

/Czynnik 4 pochodzi stąd, że takie same pojedyncze sumy powstają po lewej stronie /II.48/ przy: 1/ $j=1, l > 1$; 2/ $j > 1, l=1$; 3/ $j=1 > 1$; 4/ $j=l=1$.

W tym ostatnim wypadku powstaje również suma podwójna/ ;

$$\begin{aligned}
 /II.49/ \quad & \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N U(1x, j\alpha) U(1x, l\epsilon) U(j\alpha, l\epsilon) \right\rangle = \\
 & = U(1x, 1\alpha)U(1x, 1\epsilon)U(1\alpha, 1\epsilon) + 2 \sum_{j=2}^N U(1x, 1\alpha)U(1x, j\epsilon)U(1\alpha, j\epsilon) + \\
 & \quad + \sum_{j=2}^N U(1x, j\alpha) U(1x, j\epsilon)U(j\alpha, j\epsilon) + \\
 & \quad + \sum_{j=2}^N \sum_{l=2}^N \substack{j \neq l \\ j \neq 1} U(1x, j\alpha) U(1x, l\epsilon) U(j\alpha, l\epsilon) \rangle \\
 & = \left\langle 4 \sum_{j=2}^N u_{1j}(1x, 1\alpha) u_{1j}(1x, 1\epsilon) u_{1j}(1\alpha, 1\epsilon) \right. \\
 & \quad + \sum_{j=2}^N \sum_{l=2}^N \substack{j \neq l \\ j \neq 1} \left[4 u_{1j}(1x, 1\alpha) u_{1j}(1x, 1\epsilon) u_{1l}(1\alpha, 1\epsilon) + \right. \\
 & \quad + u_{1j}(1x, 1\alpha) u_{1l}(1x, 1\epsilon) u_{1j}(1\alpha, 1\epsilon) + \\
 & \quad + u_{1j}(1x, 1\alpha) u_{1j}(1x, 1\epsilon) u_{1l}(j\alpha, j\epsilon) - \\
 & \quad \left. - u_{1j}(1x, 1\alpha) u_{1l}(1x, 1\epsilon) u_{1l}(j\alpha, j\epsilon) \right] + \\
 & \quad \left. + \sum_{j=2}^N \sum_{l=2}^N \sum_{n=2}^N \substack{j \neq l \quad l \neq n \\ j \neq n} u_{1j}(1x, 1\alpha) u_{1l}(1x, 1\epsilon) u_{1n}(1\alpha, 1\epsilon) \right\rangle ;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 /II.50/ \quad & \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} [U(1x, j(\alpha), j(\alpha))]^2 \right\rangle = \\
 & = \left\langle \sum_{\alpha} [U(1x, 1(\alpha), 1(\alpha))]^2 + \sum_{j=2}^N \sum_{\alpha} [U(1x, j(\alpha), j(\alpha))]^2 \right\rangle =
 \end{aligned}$$

$$= \left\langle 2 \sum_{j=2}^N \sum_{\alpha} [u_{1j}(1x, 1(\alpha), 1(\alpha))]^2 + \sum_{\alpha} \sum_{j=2}^N \sum_{l=2}^N u_{1j}(1x, 1(\alpha), 1(\alpha)) u_{1l}(1x, 1(\alpha), 1(\alpha)) \right\rangle ,$$

Zatem /II.44/ na podstawie /II.47,48,49,50/ przyjmuje postać

$$\begin{aligned} \text{/II.51/ } \left\langle (\underline{k}\underline{v})^2 \right\rangle &= \left(\frac{k}{m}\right)^2 \left\langle \left(\frac{1}{\beta m}\right)^2 3 \left\{ 4(N-1) [u_{12}(1x, 1\alpha, 1\varepsilon)]^2 + \right. \right. \\ &+ (N-1)(N-2) u_{12}(1x, 1\alpha, 1\varepsilon) u_{13}(1x, 1\alpha, 1\varepsilon) \left. \right\} + \\ &+ \frac{1}{\beta m^2} \left\{ 4(N-1) u_{12}(1x, 1\alpha) u_{12}(1x, 1\varepsilon) u_{12}(1\alpha, 1\varepsilon) + \right. \\ &+ (N-1)(N-2) [4 u_{12}(1x, 1\alpha) u_{13}(1x, 1\varepsilon) u_{12}(1\alpha, 1\varepsilon) + \\ &+ u_{12}(1x, 1\alpha) u_{12}(1x, 1\varepsilon) u_{13}(1\alpha, 1\varepsilon) + \\ &+ u_{12}(1x, 1\alpha) u_{12}(1x, 1\varepsilon) u_{23}(2\alpha, 2\varepsilon) - \\ &- u_{12}(1x, 1\alpha) u_{13}(1x, 1\varepsilon) u_{23}(2\alpha, 2\varepsilon)] + \\ &+ (N-1)(N-2)(N-3) u_{12}(1x, 1\alpha) u_{13}(1x, 1\varepsilon) u_{14}(1\alpha, 1\varepsilon) \left. \right\} + \\ &+ \frac{6}{(\beta m)^2} \sum_{\alpha} \left\{ 2(N-1) [u_{12}(1x, 1(\alpha), 1(\alpha))]^2 + \right. \\ &+ (N-1)(N-2) u_{12}(1x, 1(\alpha), 1(\alpha)) u_{13}(1x, 1(\alpha), 1(\alpha)) \left. \right\} \end{aligned}$$

W oparciu o /II.35/ i /II.19,37,41,42,44,51/ oraz korzystając z definicji /II.25,26,27/ otrzymujemy ostatecznie wyrażenie na moment VIII rzędu:

$$\begin{aligned}
 \text{/II.52/} \quad I_{\mathbf{g}}^{(8)}(\mathbf{k}, 0) &= \underline{k}^8 \frac{105}{(\beta m)^4} + \underline{k}^6 \frac{210}{\beta^3 m^4} \frac{N}{V} \int d\mathbf{r} \, \mathbf{g}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 u}{\partial \mathbf{x}^2} + \\
 &+ \underline{k}^4 \frac{28}{\beta^2 m^4} \left\{ 2 \frac{N}{V} \int d\mathbf{r} \, \mathbf{g}(\mathbf{r}) \left[\frac{13}{8} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \mathbf{x}^2} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} \right)^2 - \frac{3}{8\beta} \frac{\partial^4 u}{\partial \mathbf{x}^4} \right] + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{N^2}{V^3} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \, \mathbf{g}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \left[\frac{9}{4} \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial \mathbf{x}_1^2} \frac{\partial^2 u_{13}}{\partial \mathbf{x}_1^2} + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial y_1} \frac{\partial^2 u_{13}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial y_1} + \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial z_1} \frac{\partial^2 u_{13}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial z_1} \right] \right\} + \\
 &+ \underline{k}^2 \frac{1}{\beta m^4} \left(4 \frac{N}{V} \int d\mathbf{r} \, \mathbf{g}(\mathbf{r}) \left\{ \frac{3}{\beta} \left[\left(\frac{\partial^3 u}{\partial \mathbf{x} \partial r_\alpha \partial r_\epsilon} \right)^2 + \sum_{\alpha=x,y,z} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial \mathbf{x} \partial r_\alpha^2} \right)^2 \right] + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{\partial^2 u}{\partial \mathbf{x} \partial r_\alpha} \frac{\partial^2 u}{\partial \mathbf{x} \partial r_\epsilon} \frac{\partial^2 u}{\partial r_\alpha \partial r_\epsilon} \right\} + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{N^2}{V^3} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \, \mathbf{g}^{(3)} \left\{ \frac{3}{\beta} \left[\frac{\partial^3 u_{12}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial r_{1\alpha} \partial r_{1\epsilon}} \frac{\partial^3 u_{13}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial r_{1\alpha} \partial r_{1\epsilon}} + \right. \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + 2 \sum_{\alpha} \frac{\partial^3 u_{12}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial r_{1\alpha}^2} \frac{\partial^3 u_{13}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial r_{1\alpha}^2} \right] + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial r_{1\alpha}} \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial r_{1\epsilon}} \frac{\partial^2 u_{13}}{\partial r_{1\alpha} \partial r_{1\epsilon}} + 4 \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial r_{1\alpha}} \frac{\partial^2 u_{13}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial r_{1\epsilon}} \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial r_{1\alpha} \partial r_{1\epsilon}} - \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial r_{1\alpha}} \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial r_{1\epsilon}} \frac{\partial^2 u_{23}}{\partial r_{2\alpha} \partial r_{2\epsilon}} - \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial r_{1\alpha}} \frac{\partial^2 u_{13}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial r_{1\epsilon}} \frac{\partial^2 u_{23}}{\partial r_{2\alpha} \partial r_{2\epsilon}} \right\} \\
 &\quad \left. + \frac{N^3}{V^4} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \, \mathbf{g}^{(4)} \frac{\partial^2 u_{12}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial r_{1\alpha}} \frac{\partial^2 u_{13}}{\partial \mathbf{x}_1 \partial r_{1\epsilon}} \frac{\partial^2 u_{14}}{\partial r_{1\alpha} \partial r_{1\epsilon}} \right)
 \end{aligned}$$

W powyższym zapisie obowiązuje umowa sumowania po powtarzających się wskaźnikach - literach alfabetu greckiego, o ile tylko te wskaźniki nie są wzięte w nawias ().

II.3. Momenty dla gazu Lorentza

$$\begin{aligned}
 I_S(\underline{k}, t) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N e^{i\underline{k}r_j(t)} e^{-i\underline{k}r_j(0)} \right\rangle = \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle e^{i\underline{k}r_1(t)} e^{-i\underline{k}r_1(0)} \right\rangle + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N e^{i\underline{k}r_j(t)} e^{-i\underline{k}r_j(0)} \right\rangle = \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle e^{i\underline{k}r_1(t)} e^{-i\underline{k}r_1(0)} \right\rangle + \frac{N-1}{N} \left\langle e^{i\underline{k}r_2(t)} e^{-i\underline{k}r_2(0)} \right\rangle
 \end{aligned}$$

Lecz w gazie Lorentza wszystkie cząstki za wyjątkiem cząstki Nr 1 są nieruchome, tak, że

$$e^{i\underline{k}r_2(t)} = e^{i\underline{k}r_2(0)}$$

Zatem

$$\begin{aligned}
 \text{/II.53/} \quad I_S(\underline{k}, t) &= \frac{N-1}{N} + \frac{1}{N} \left\langle e^{i\underline{k}r_1(t)} e^{-i\underline{k}r_1(0)} \right\rangle \\
 &\approx 1 + \frac{1}{N} \left\langle e^{i\underline{k}r_1(t)} e^{-i\underline{k}r_1(0)} \right\rangle
 \end{aligned}$$

Kolejne pochodne czasowe takiej funkcji I_S równe są z dokładnością do współczynnika $1/N$ pochodnym funkcji I_S policzonym w poprzednim punkcie II.2.

II.4. Uwagi

Znalezicne zależności między n-tym momentem funkcji $S_g/k, \omega$, a pewnymi wielkościami uśrednionymi, związanymi ze stanem makroskopowym całego układu noszą z uwagi na całkową definicję momentów

nazwę reguł sum.

Wszystkie momenty parzyste są dodatnie, gdyż dają się przedstawić jako iloczyn dwu wielkości zespolonych sprzężonych, który jest zawsze dodatni

$$(-1)^{2n} I_S^{(2n)}(k, 0) = (-1)^n \langle \varrho_{-k}^{(2n)} \varrho_k^{(2n)} \rangle = \langle \varrho_{-k}^{(n)} \varrho_k^{(n)} \rangle$$

Ponadto wyraz zawierający najwyższą potęgę k jest $(\underline{k}\underline{v})^{2n}$, a więc pokrywa się z momentem rzędu $2n$ dla gazu doskonałego. Dla dużych wartości k wyraz ten dobrze przybliży moment danego rzędu.

Pozostałe człony występujące w wyrażeniu momentu przy $< 2n$ potęgach k pełnią rolę poprawki uwzględniającej oddziaływania cząstek. Nie ma ich tylko w zerowym momencie, wystarczającym do opisu układu cząstek nieruchomych i w drugim momencie opisującym ruch swobodny w pierwszym etapie ewolucji układu, przed wystąpieniem zderzeń cząstek. W wyższych momentach pojawiają się kolejne człony odpowiadające oddziaływaniu coraz większej krotności. Z postaci pierwszych sześciu momentów widać, że poprawki te są dla nich dodatnie. Jest tak również dla 8-go momentu. Rzeczywiście

$$\begin{aligned} \text{/II. 54/ } & \langle \varrho_{-k}^{IV} \varrho_k^{IV} \rangle - \langle (\underline{k}\underline{v})^8 \rangle = \\ & = \langle [(\underline{k}\underline{v})^4 + \alpha + i\beta] [(\underline{k}\underline{v})^4 + \alpha - i\beta] \rangle - \langle (\underline{k}\underline{v})^8 \rangle = \\ & = 2 \langle \alpha (\underline{k}\underline{v})^4 \rangle + \langle (\alpha + i\beta)(\alpha - i\beta) \rangle \end{aligned}$$

gdzie

$$\alpha = -4 \underline{k}\ddot{\underline{v}}_1 (\underline{k}\underline{v}_1) - 3(\underline{k}\dot{\underline{v}}_1)^2, \quad \beta = 6 \underline{k}\dot{\underline{v}}_1 (\underline{k}\underline{v}_1)^2 - \underline{k}\ddot{\underline{v}}_1$$

Lecz

$$\begin{aligned} \langle \alpha (\underline{k}v_1)^4 \rangle &= \langle [-4 \underline{k}\underline{v}_1 (\underline{k}v_1) - 3(\underline{k}\underline{v}_1)^2] (\underline{k}v_1)^4 \rangle = \\ &= 17 \langle (\underline{k}\underline{v}_1)^2 (\underline{k}v_1)^4 \rangle > 0 \end{aligned}$$

Również

$$\langle (\alpha + i\beta)(\alpha - i\beta) \rangle > 0$$

Więc wyrażenie /II.54/ jest zawsze dodatnie.

II.5. Momenty w przybliżeniu niskich gęstości.

Stosunkowo łatwo jest znaleźć wartości momentów, jeżeli odrzucimy wyrazy zawierające czynnik gęstości w potęgę wyższej niż pierwsza. W przybliżeniu tym można położyć $g(r) = e^{-\beta u(r)}$.

W ostatecznych obliczeniach będziemy przyjmowali potencjał A/r^n .

II.5.1. Moment 4-go rzędu.

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right\rangle &= \frac{1}{3} \langle \Delta u \rangle = \frac{1}{3} \int d\underline{r} g(r) \frac{1}{r} \frac{d^2(r u(r))}{dr^2} = \\ &= \frac{4\pi}{3} \int g(r) r \frac{d^2(r u(r))}{dr^2} dr \end{aligned}$$

Jeśli $u(r) = A/r^n$, to dla gazu rozrzedzonego

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right\rangle &= \frac{4\pi}{3} A n(n-1) \int_0^\infty \frac{e^{-A\beta/r^n}}{r^n} dr = \\ &= \frac{4\pi}{3} A n(n-1) (A\beta)^{(-1+\frac{1}{n})} \int_0^\infty e^{-\xi^n} \xi^{n-2} d\xi = \\ &= \frac{4\pi}{3} (n-1) A \frac{1}{n} \beta^{(-1+\frac{1}{n})} \Gamma\left(\frac{n-1}{n}\right) \end{aligned}$$

Zatem, zgodnie z /II.28/

$$I_{\mathbf{e}}^4(\mathbf{k}, 0) = \mathbf{k}^4 \frac{3}{\beta^2 m^2} + \mathbf{k}^2 \frac{1}{\beta m^2} \frac{N}{V} \frac{4\pi}{3} (n-1) \Lambda^{1/n} \beta^{(-1+\frac{1}{n})} \Gamma(\frac{n-1}{n})$$

II.5.2. Moment 6-go rzędu

$$\frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} \frac{du(\mathbf{r})}{dr}$$

$$\frac{\partial^2 u(\mathbf{r})}{\partial x^2} = \frac{1}{r} \frac{du(\mathbf{r})}{dr} + \frac{x^2}{r^3} \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{du}{dr} \right)$$

$$\frac{\partial^2 u(\mathbf{r})}{\partial x \partial y} = \frac{xy}{r^3} \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{du}{dr} \right)$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} \right)^2 = \frac{1}{r^2} \left(\frac{du}{dr} \right)^2 + \frac{x^2}{r^2} \left[\left(\frac{d^2 u}{dr^2} \right)^2 - \frac{1}{r^2} \left(\frac{du}{dr} \right)^2 \right]$$

Oprócz całki policzonej w § II.5.1. potrzebna jest jeszcze znajomość całki

$$\begin{aligned} B &= \int d\mathbf{r} e^{-\beta u} \left\{ \frac{1}{r^2} \left(\frac{du}{dr} \right)^2 + \frac{x^2}{r^2} \left[\left(\frac{d^2 u}{dr^2} \right)^2 - \frac{1}{r^2} \left(\frac{du}{dr} \right)^2 \right] \right\} = \\ &= 4\pi \int_0^{\infty} e^{-\beta u} \left\{ \left(\frac{du}{dr} \right)^2 + \frac{1}{3} \left[r^2 \left(\frac{d^2 u}{dr^2} \right)^2 - \left(\frac{du}{dr} \right)^2 \right] \right\} dr \end{aligned}$$

Jeśli $u = A/r^n$, to

$$B = 4\pi \left[1 + \frac{n}{3} (n+2) \right] \Lambda^{-\frac{1}{n}} n \beta^{(-2-\frac{1}{n})} \Gamma(\frac{2n+1}{n})$$

Zatem, zgodnie z /II.33/, po odrzuceniu wyrazów rzędu $(\frac{N}{V})^2$

$$\begin{aligned} - I_{\mathbf{e}}^6(\mathbf{k}, 0) &= \mathbf{k}^6 \frac{15}{(\beta m^3)^3} + \mathbf{k}^4 \frac{15}{\beta^2 m^3} \frac{N}{V} \frac{4\pi}{3} (n-1) \Lambda^{1/n} \beta^{(-1+\frac{1}{n})} \Gamma(\frac{n-1}{n}) + \\ &+ \mathbf{k}^2 \frac{1}{\beta m^3} 2 \frac{N}{V} \frac{4\pi}{3} n (n^2+2n+3) \Lambda^{-\frac{1}{n}} \beta^{(-2-\frac{1}{n})} \Gamma(\frac{2n+1}{n}) \end{aligned}$$

Występujące w wyrażeniach na momenty wielomiany od n powodują, że przy $n \rightarrow \infty$ /model sztywnych kul/ momenty również dążą do nieskończoności. Funkcje Γ występujące w tych wyrażeniach nie przyczyniają się do ich rozbieżności, gdyż przy $n \rightarrow \infty$, dążą do 1.

III. Równanie kinetyczne spełniane przez I_s

$$I_s = \int dx e^{-ikr} f \xi(t),$$

gdzie

$$dx = dx_1 \dots dx_N, \quad f = \frac{e^{-\beta H}}{Q}, \quad \xi(t) = e^{itL} e^{ikr}, \quad \xi(0) = e^{ikr} e^{iL = -K_N}$$

Wprowadzamy operator rzutowy

$$P \dots = e^{ikr} \int dx' e^{-ikr'} f(x') \dots; \quad PP \dots = P \dots$$

$$\dot{\xi} = iL\xi$$

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} (P\xi) = i P L \xi \\ \frac{d}{dt} [(1 - P)\xi] = i (1 - P) L \xi \end{cases}$$

$$P\xi \equiv \xi_1, \quad P L \equiv L_1, \quad (1 - P)\xi \equiv \xi_2, \quad (1 - P)L \equiv L_2$$

$$\xi_1(0) = e^{ikr}, \quad \xi_2(0) = 0$$

$$\begin{cases} \dot{\xi}_1 = iL_1\xi_1 + iL_1\xi_2 \\ \dot{\xi}_2 = iL_2\xi_1 + iL_2\xi_2 \end{cases}$$

Biorąc transformatę Laplace'a drugiego z równań

$$-iz\tilde{\xi}_2 - 0 = iL_2\tilde{\xi}_1 + iL_2\tilde{\xi}_2$$

mamy

$$\tilde{\xi}_2 = \frac{1}{-iz - iL_2} iL_2 \tilde{\xi}_1$$

Zatem

$$\tilde{\xi}_1 = iL_1 \tilde{\xi}_1 + iL_1 \frac{1}{-iz - iL_2} iL_2 \tilde{\xi}_1$$

czyli

$$\frac{d}{dt} (P\tilde{\xi}) = iPL \left[1 + \frac{1}{-iz - i(1-P)L} i(1-P)L \right] P\tilde{\xi}$$

$$\frac{d}{dt} \tilde{\xi} = iL \left[1 + \frac{1}{-iz - i(1-P)L} i(1-P)L \right] P\tilde{\xi}$$

Po dokonaniu przekształcenia odwrotnego

$$\frac{d}{dt} \xi(t) = iLP\xi + iL \int_0^t d\tau e^{i\tau(1-P)L} i(1-P)L P\xi(t-\tau)$$

Mnożymy obie strony przez e^{-ikx} i całkujemy względem x

Dostajemy

$$\frac{\partial I_g(t)}{\partial t} = - \int_0^t K(\tau) I_g(t-\tau) d\tau$$

gdzie

$$K(\tau) = \int dx e^{-ikx} f_L e^{i\tau(1-P)L} L e^{ikx}$$

Spróbujmy znaleźć $K(\tau)$ dla gazu doskonałego. Oznaczając

$$G(t) \equiv \frac{\partial I_g(t)}{\partial t} = -2at e^{-at^2}; \quad H(t) \equiv I(t) = e^{-at^2}; \quad a \equiv \frac{k^2}{2m\beta}$$

mamy równanie

$$G(t) = - \int_0^t K(\tau) H(t - \tau) d\tau ,$$

które przekształcamy według Laplace'a

$$g(p) = - k(p) h(p)$$

$$g(p) = 2a \int_0^{\infty} t e^{-at^2 - pt} dt = - e^{p^2/(4a)} \left\{ 1 - p \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \left[1 - \Phi\left(\frac{p}{2a}\right) \right] \right\}$$

$$h(p) = \int_0^{\infty} e^{-at^2 - pt} dt = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{p^2/(4a)} \left[1 - \Phi\left(\frac{p}{2a}\right) \right]$$

gdzie

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

Ponieważ

$$k(p) = - \frac{g(p)}{h(p)}$$

więc

$$K(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{x-i\infty}^{x+i\infty} dp e^{tp} k(p) = \frac{1}{2\pi i} \int_{x-i\infty}^{x+i\infty} e^{tp} \left\{ \frac{1}{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \left[1 - \Phi\left(\frac{p}{2a}\right) \right]} - p \right\} dp$$

Jest to funkcja pod względem matematycznym bardziej skomplikowana niż funkcja I_g . Widać to również z rozwinięcia $K(\tau)$ wokół zera. Funkcja ta nie ma też jasnego sensu fizycznego

IV. Własności n-tej potęgi dwumianu operatorowego $\hat{a} + \hat{b}$.

- 1/ Potęga stopnia n sumy dwu operatorów $\hat{a} + \hat{b}$ o różnej postaci \hat{a} , \hat{b} składa się z 2^n niepowtarzających się składników.
- 2/ Suma potęg czynników dowolnego składnika danej potęgi dwumianu n jest równa n.

Dowód przez indukcję :

$n = 1$, $\hat{a} + \hat{b}$ spełnia własność 1/ i 2/ ;

$n = k$:

Jeżeli składniki $(\hat{a} + \hat{b})^k$ są wszystkie różne to i składniki $(\hat{a} + \hat{b})^{k+1}$ są wszystkie różne.

$n = k + 1$:

$$(\hat{a} + \hat{b})^{k+1} = (\hat{a} + \hat{b})(\hat{a} + \hat{b})^k = \hat{a}(\hat{a} + \hat{b})^k + \hat{b}(\hat{a} + \hat{b})^k$$

Ponieważ \hat{a} i \hat{b} są różne, więc każdy składnik $\hat{a}(\hat{a} + \hat{b})^k$ jest różny od $\hat{b}(\hat{a} + \hat{b})^k$. W dalszym ciągu wszystkie składniki są więc różne i jest ich dwa razy więcej, co dowodzi własności 1/. Jednocześnie widać, że przy przejściu od k do $k + 1$ następuje podniesienie potęgi wszystkich składników o jedność co dowodzi własności 2/

3/ Na wyrażenie $(\hat{a} + \hat{b})^k$ składają się wszystkie możliwe różne kombinacje \hat{a} i \hat{b} , takie by suma potęg w danym składniku była równa n .

Dowód przez indukcję

$n = 2$: $\hat{a}\hat{a} + \hat{a}\hat{b} + \hat{b}\hat{a} + \hat{b}\hat{b}$

Wiek przy $n = k$ ma miejsce własność 3/. Oznaczamy $(\hat{a} + \hat{b})^k = \hat{\lambda}$

Wtedy przy $n = k + 1$:

$$(\hat{a} + \hat{b})^{k+1} = \hat{\lambda}(\hat{a} + \hat{b})$$

Ilecsyn w odwrotnej kolejności nie wnosi nic nowego, gdyż

$$(\hat{a} + \hat{b})^{k+1} = (\hat{a} + \hat{b})(\hat{a} + \hat{b})^k = (\hat{a} + \hat{b})^k(\hat{a} + \hat{b}) ; \hat{\lambda}(\hat{a} + \hat{b}) = (\hat{a} + \hat{b})\hat{\lambda}$$

V. Jednowymiarowe równanie Boltzmanna dla gazu Lorentza.

W gazie Lorentza $v_2 = 0$, $m_2 = \infty$, $\frac{m_1}{m_2} = 0$ i oznacza to, że prędkość środka masy wynosi zero, a prędkość cząstki 1 jest zarazem prędkością względną

$$v_1 = v, \text{ po zderzeniu } v_1' = -v.$$

Ponadto unormowana funkcja Gaussa jest modelem funkcji Diraca

$$\begin{aligned} \Phi_M(v_2) &= \frac{\beta m_2}{2\pi} e^{-\beta m_2 v_2^2/2} \rightarrow 0 \text{ gdy } m_2 \rightarrow \infty, v_2 = 0 \\ &\rightarrow \infty \text{ gdy } m_2 \rightarrow \infty, v_2 = 0 \end{aligned}$$

czyli

$$\Phi_M(v_2) \rightarrow \delta(v_2)$$

Zatem

$$\frac{1}{2} \int dv_2 \sum_{\pm} v \Phi_M(v_2) = \int dv_2 |v_1 - v_2| \Phi_M(v_2) = |v_1| = |v|$$

Równanie Boltzmanna jest więc postaci

$$/V.1/ \quad i(-z+kv) f(k,z,v) - \Phi_M(v) = 2 \varrho |v| \left\{ \frac{1}{2} [f(v) + f(-v)] - f(v) \right\}$$

Moznaby dopisać jeszcze jedno równanie, podstawiając $-v$ zamiast v . Otrzymalibyśmy układ 2 równań z dwiema niewiadomymi funkcjami $f(v)$ i $f(-v)$, który moglibyśmy łatwo rozwiązać. Jednakże chcąc mieć pełniejszą analogię z zagadnieniem trójwymiarowym będziemy poszukiwali rozwiązania metodą opisaną ostatnio przez Haugego.

Teraz

$$P = \frac{1}{2} \sum_{\pm} , \quad \varepsilon^{-1} = 2|v|\varrho$$

zaś jednowymiarowe równanie Boltzmanna

$$/V.2/ \quad [i(-z + kv) + \varepsilon^{-1}] f(v) = \varepsilon^{-1} P f(v) + \Phi_M(v)$$

skąd

$$/V.3/ \quad f = \frac{\varepsilon^{-1}}{-iz + i\underline{kv} + \varepsilon^{-1}} Pf + \frac{\varphi_M(v)}{-iz + i\underline{kv} + \varepsilon^{-1}}$$

Lecz

$$/V.4/ \quad P \left(\frac{\varepsilon^{-1}}{-iz + i\underline{kv} + \varepsilon^{-1}} Pf \right) = (Pf) P \frac{\varepsilon^{-1}}{-iz + i\underline{kv} + \varepsilon^{-1}} =$$

$$= (Pf) \varepsilon^{-1} \frac{-iz + \varepsilon^{-1}}{(-iz + \varepsilon^{-1})^2 + (kv)^2}$$

Działając P na obie strony równości /V.3/ otrzymujemy na podstawie /V.4/

$$/V.5/ \quad Pf = (Pf) \varepsilon^{-1} \frac{-iz + \varepsilon^{-1}}{(-iz + \varepsilon^{-1})^2 + (kv)^2} + P \frac{\varphi_M(v)}{-iz + i\underline{kv} + \varepsilon^{-1}}$$

skąd wyznaczamy funkcję Pf, którą wstawiamy do /V.3/:

$$/V.6/ \quad z = \frac{\varepsilon^{-1}}{-iz + i\underline{kv} + \varepsilon^{-1}} \left[1 - \frac{1 - iz\varepsilon}{(1 - iz\varepsilon)^2 + (\varepsilon kv)^2} \right]^{-1} \cdot$$

$$\cdot P \frac{\varphi_M(v)}{-iz + i\underline{kv} + \varepsilon^{-1}} + \frac{\varphi_M(v)}{-iz + i\underline{kv} + \varepsilon^{-1}} \cdot$$

Lecz

$$P \frac{\varphi_M(v)}{-iz + i\underline{kv} + \varepsilon^{-1}} = \varphi_M(v) \frac{-iz + \varepsilon^{-1}}{(-iz + \varepsilon^{-1})^2 + (kv)^2}$$

Zatem

$$f(v) = f(k, v, z) = \frac{-iz - i\underline{kv} + \varepsilon^{-1}}{-z^2 - iz\varepsilon^{-1} + (kv)^2} \varphi_M(v)$$

Widzimy zatem, że w wyrażeniu /V.6/ analogicznym do rozwiązania Haugego biegun $-iz = -ikv + \epsilon^{-1}$ występuje tylko formalnie; po wykonaniu przekształceń ulega on skróceniu. Podobnie znikają dwa bieguny odpowiadające cięciu w zagadnieniu trójwymiarowym. Pozostają tylko dwa bieguny wyrażenia w nawiasie kwadratowym:

$$+ z^2 + iz \epsilon^{-1} - (kv)^2 = 0$$

a więc

$$z_{1,2} = i \frac{\epsilon^{-1}}{2} \left(-1 \pm \sqrt{1 - 4 k^2 v^2 \epsilon^2} \right) = iq |v| \left[-1 \pm \sqrt{1 - (k/q)^2} \right]$$

Biegun ze znakiem + przed pierwiastkiem, jak to wynika z zachowania się asymptotycznego dla małych k odpowiada biegunowi hydrodynamicznemu.

V.1. Dyskusja rozwiązania

Wprowadzamy wielkości bezwymiarowe

$$o = \sqrt{\beta m} v, \quad x = \frac{1}{q} k, \quad z = \frac{\sqrt{\beta m}}{q} z$$

$\frac{1}{\sqrt{\beta m}}$ - średnia prędkość molekuly, $\frac{1}{q}$ - średnia odległość.

Po podstawieniu mamy

$$\frac{-iz - ikv + q|v|}{-z^2 - iq|v|z + (kv)^2} = \frac{\sqrt{\beta m}}{q} \frac{|c| - i(z + xc)}{-z^2 + (xc)^2 - i|c|z}$$

$$\Phi_M(v) = \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}} e^{-c^2/2}$$

$$f = \frac{\beta m}{q \sqrt{2\pi}} \frac{|c| - i(z + xc)}{-z^2 + (xc)^2 - i|c|z} e^{-c^2/2}$$

Zdefiniujemy

$$\Psi_B(c) = r \frac{e^{\sqrt{2\pi}}}{\beta m} e^{c^2/2}$$

$$\Psi_B(c) = \frac{|c| - i(z + \alpha c)}{-z^2 + (\alpha c)^2 - i|c|z}$$

oraz

$$r_B = \Psi_B(c) e^{-c^2/2}$$

Po wydzieleniu części rzeczywistej i urojonej

$$\operatorname{Re} \Psi_B = |c| \frac{(\alpha c)^2 + \alpha c z}{[(\alpha c)^2 - z^2]^2 + c^2 z^2}, \quad \operatorname{Im} \Psi_B = \frac{(z + \alpha c)[z^2 - (\alpha c)^2] + c^2 z}{[(\alpha c)^2 - z^2]^2 + c^2 z^2}$$

zbadamy ich postaci asymptotyczne.

Jeśli $z \rightarrow 0$, $\alpha \neq 0$, c ograniczone

$$\operatorname{Re} \Psi_B \xrightarrow{z \rightarrow 0} |c| \frac{(\alpha c)^2 + \alpha c z}{(\alpha c)^4} \rightarrow \frac{|c|}{c} \frac{1}{\alpha^2 c}, \quad \operatorname{Im} \Psi_B \xrightarrow{z \rightarrow 0} \frac{-(z + \alpha c)(\alpha c)^2 + c^2 z}{(\alpha c)^4} \rightarrow -\frac{1}{\alpha c}$$

Jeśli $\alpha \rightarrow 0$, $z \neq 0$, c ograniczone

$$\operatorname{Re} \Psi_B \xrightarrow{\alpha \rightarrow 0} |c| \frac{\alpha c z}{z^4 + c^2 z^2} \rightarrow 0, \quad \operatorname{Im} \Psi_B \xrightarrow{\alpha \rightarrow 0} \frac{(z + \alpha c) z^2 + c^2 z}{z^4 + c^2 z^2} \rightarrow \frac{1}{z}$$

Jeśli $c \rightarrow 0$, α, z skończone

$$\operatorname{Re} \Psi_B \xrightarrow{c \rightarrow 0} 0, \quad \operatorname{Im} \Psi_B \xrightarrow{c \rightarrow 0} \frac{(z + \alpha c) z^2}{z^4} \rightarrow \frac{1}{z}$$

Jeśli $\alpha, z \rightarrow 0$ i zaniedbamy wszystkie wyrazy z $\alpha^i z^j$ takie, że $1 + j > 2$

$$\operatorname{Re} \Psi_B \xrightarrow{\substack{\alpha \rightarrow 0 \\ z \rightarrow 0}} |c| \frac{(\alpha c)^2 + \alpha c z}{c^2 z^2} = \frac{|c|}{c} \frac{\alpha}{z} \left(\frac{\alpha}{z} c + 1 \right), \quad \operatorname{Im} \Psi_B \xrightarrow{\substack{\alpha \rightarrow 0 \\ z \rightarrow 0}} \frac{1}{z}$$

Jeśli $c \rightarrow \infty$

$$\operatorname{Re} \Psi_B \xrightarrow{c \rightarrow \infty} \frac{1}{z^2 |c|}, \quad \operatorname{Im} \Psi_B \xrightarrow{c \rightarrow \infty} -\frac{1}{z c}$$

V.2. Prawo rozpraszania

Ma miejsce tożsamość (dla $z \neq 1/2$)[§]

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_B(c, z, \beta) &= \frac{|c| - i(\beta + zc)}{-z^2 + (zc)^2 - i|c|\beta} \\ &= - \left[\frac{\frac{c}{|c|} \frac{z}{\sqrt{1-4z^2}} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1-4z^2}} + 1 \right)}{\beta + i|c| \left(\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - z^2} \right)} + \frac{\frac{c}{|c|} \frac{z}{\sqrt{1-4z^2}} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1-4z^2}} - 1 \right)}{\beta + i|c| \left(\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - z^2} \right)} \right] \end{aligned}$$

Zatem

$$\begin{aligned} \Psi_B(c, z, t) &= \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1-4z^2}} + 1 \right) - i \frac{c}{|c|} \frac{z}{\sqrt{1-4z^2}} \right] e^{-|c| \left(\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - z^2} \right) t} \\ &\quad - \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1-4z^2}} - 1 \right) - i \frac{c}{|c|} \frac{z}{\sqrt{1-4z^2}} \right] e^{-|c| \left(\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - z^2} \right) t} \end{aligned}$$

gdź $\frac{1}{-1z-q}$ jest transformatą Laplace'a funkcji e^{qt}

Dlatego

[§] Dla $z = \frac{1}{2}$ odpowiednia tożsamość jest następująca

$$\Psi_B(c, \frac{1}{2}, \beta) = \frac{|c| - i(\beta + c/2)}{-z^2 + (c/2)^2 - i|c|\beta} = \frac{1}{\beta + i \frac{|c|}{2}} - \frac{\frac{|c|}{2} - i \frac{c}{2}}{(\beta + i \frac{|c|}{2})^2}$$

$$\begin{aligned}
 I_{\theta}(k, t) &= \int dv f(k, v, t) = \int \frac{dc}{\sqrt{\beta m}} \frac{\beta m}{\rho \sqrt{2\pi}} \Psi_B(c, \alpha, t) e^{-c^2/2} \\
 &= \frac{\sqrt{\beta m}}{2 \rho} \left\{ \left(\frac{1}{\sqrt{1-4\alpha^2}} + 1 \right) e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \alpha^2} \right)^2 c^2 t^2} \cdot \left[1 - \Phi \left(\frac{c \left(\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \alpha^2} \right) t}{2} \right) \right] \right. \\
 &\quad \left. - \left(\frac{1}{\sqrt{1-4\alpha^2}} - 1 \right) \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \alpha^2} \right)^2 c^2 t^2} \cdot \left[1 - \Phi \left(\frac{c \left(\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \alpha^2} \right) t}{2} \right) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

gdzie Φ jest funkcją błędu

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

Zaś prawo rozpraszania

$$\begin{aligned}
 S_B(\alpha, \beta) &= \frac{\sqrt{\beta m}}{\rho \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dc \Psi_B(c, \alpha, \beta) e^{-c^2/2} \\
 &= \frac{\sqrt{\beta m}}{\rho \sqrt{2\pi}} \left[\left(\frac{1}{\sqrt{1-4\alpha^2}} + 1 \right) \int_0^{\infty} \frac{e^{-c^2/2} dc}{\beta + ic \left(\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \alpha^2} \right)} \right. \\
 &\quad \left. - \left(\frac{1}{\sqrt{1-4\alpha^2}} - 1 \right) \int_0^{\infty} \frac{e^{-c^2/2} dc}{\beta + ic \left(\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \alpha^2} \right)} \right]
 \end{aligned}$$

wyraża się jak widać przez plazmowe funkcje dyspersyjne.

VI. Ruch w polu kulistego potencjału skokowego.

Niech oddziaływanie cząstki o masie m z nieruchomą cząstką /masa $\rightarrow \infty$ / będzie opisane potencjałem kulistym symetrycznym

$$/VI.1/ \quad u(r) = \begin{cases} 0 & \text{dla} \quad r > R_2 \\ V_0 & \text{dla} \quad R_2 > r > R_1 \\ \infty & \text{dla} \quad r < R_1 \end{cases}$$

tn. w obszarze zawartym wewnątrz kuli o promieniu R_1 panuje nieskończony potencjał dodatni /rdzeń odpychający/ a wewnątrz cząstki kulistej o promieniu wewnętrznym R_1 i zewnętrznym R_2 albo potencjał dodatni / $V_0 > 0$, tzw. stopień / albo ujemny / $V_0 = -\bar{V}_0 < 0$ tzw. jama /.

Rozpatrzmy kinematykę ruchu w takim potencjale. Ponieważ każdy ruch w potencjale kulistym /w układzie środka masy, który u nas jest nieruchomy/ odbywa się po torze płaskim zagadnienie będziemy rozważali na płaszczyźnie. Wprowadźmy współrzędne prostokątne l, b . Ich początek znajduje się w środku potencjału $r=0$ zaś oś l skierowana jest równoległe do prędkości cząstki ruchomej po zderzeniu. Wartość bezwzględna współrzędnej b nosi nazwę parametru zderzenia.

W obszarze $b > R_2$, który oznaczamy nr 1 cząstka nie podlega oddziaływaniu z potencjałem i jej prędkość nie ulega zmianie.

W obszarze $b < R_2$ prędkość cząstki ulega zmianie. Cząstka o prędkości $\underline{v} = [v, 0, 0]$ w chwili $\tau = 0$ posiadała w pewnym przedziale czasu $\tau < 0$ prędkość $\underline{v}' = [v_1, v_b, 0]$, przy czym składowe v' zależą od współrzędnych l, b cząsteczki w chwili $\tau = 0$. Zgodnie z zasadą zachowania energii pojawiają się w historii cząstki co najwyżej 2 różne co do modułu prędkości $|\underline{v}|$ i $|\underline{v}'|$, przy

czyż:

$$\text{/VI.2/ } |\underline{v}'| = \sqrt{v^2 - 2V_0/m} \quad \text{jeśli } \sqrt{l^2 + b^2} > R_2 \text{ i } v^2 > 2V_0/m$$

dla $\tau = 0$

$$\text{/VI.3/ } |\underline{v}'| = \sqrt{v^2 + 2V_0/m} \quad \text{jeśli } \sqrt{l^2 + b^2} < R_2 \text{ i } v^2 > -2V_0/m$$

dla $\tau = 0$

U cząstek znajdujących się w chwili $\tau = 0$ w rozważanym obszarze $b < R_2$, ulegał również zmianie parametr zderzenia, zgodnie z zasadą zachowania momentu pędu

$$\text{/VI.4/ } b' = b \frac{|v|}{|v'|}$$

Celem wyznaczenia ruchu rozbijamy obszar $b < R_2$ na dodatkowe podobszary, obacz rys.4, str. 76.

Podobszar 2_+ :

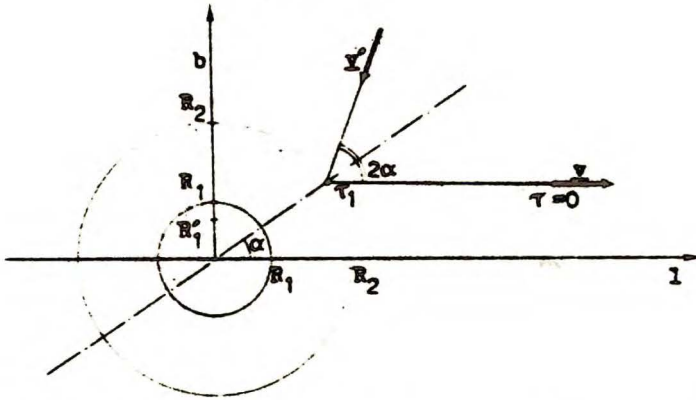
$$\text{/VI.5/ } \tau = 0 : \sqrt{l^2 + b^2} > R_2, l > 0, R_2 > b > \frac{|v|}{|v'|} R_1 \equiv R_1',$$

Charakter ten cząsteczek zależy teraz od jej prędkości:

Jeśli $v < 0$ ruch cząsteczki był prostoliniowy i jednostajny
 Jeśli $v > 0$ lecz $v^2 < \frac{2V_0}{m}$ /rozróżnienie takie jest konieczne
 gdy potencjał posiada stopień/ cząstka w chwili $-\tau_1 =$

$= - \frac{1 - \sqrt{R_2^2 - b^2}}{v}$ została odbita od stopnia. Jej prędkość przed tym zderzeniem wynosiła

$\underline{v}' = |v| [\cos 2\alpha, \sin 2\alpha, 0] = |v| [1 - 2 \sin^2 \alpha, 2 \sin \alpha \sqrt{1 - \sin^2 \alpha},$
 przy czym $\sin \alpha$ określony jest wg rys. VI.1



$$\sin \alpha = b/R_2, \quad R_1' > R_1, \quad |v'| > |v|, \quad R_1' < R_1, \quad |v'| < |v|$$

Rys.VI.1. Trajektoria cząstki o współrzędnych początkowych danych przez /VI.5/ w polu potencjału "rdzeń + stopień" i prędkości $0 < v < \sqrt{2V_0/m}$

Jeśli $v > 0$ i jednocześnie $v > \sqrt{2V_0/m}$ cząsteczka przed chwilą $\tau=0$ doznała 2 przyspieszeń, w chwili $-\tau_1$, gdy opuszczała obszar stopnia /jamy/ i w chwili $-\tau_2$, gdy wchodziła do obszaru stopnia /jamy, przy tym $\tau_1 < \tau_2$,

$$\text{/VI.6/} \quad \tau_1^{(2+)} = \frac{1 - \sqrt{R_2^2 - b^2}}{|v|},$$

$$\text{/VI.7/} \quad \tau_2^{(2+)} = \tau_1^{(2+)} + 2 \frac{\sqrt{R_2^2 - b^2}}{|v'|},$$

$$\text{/VI.8/} \quad \tau^{(2)} = 2 \frac{\sqrt{R_2^2 - b^2}}{|v'|}$$

$$\text{/VI.9/} \quad \underline{v}^{(2)} = |v'| \left[\cos \Delta\varphi, \sin \Delta\varphi, 0 \right],$$

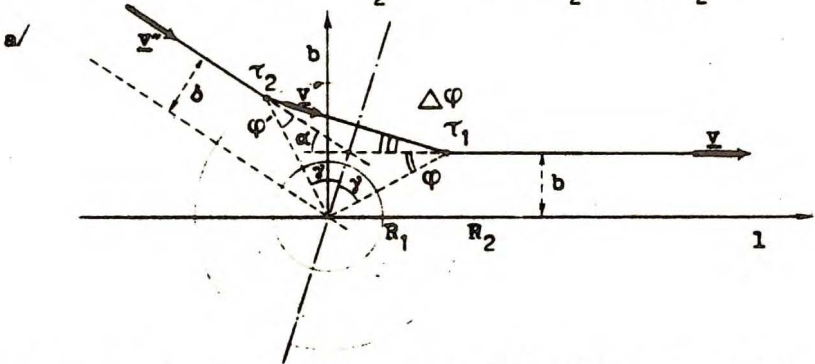
$$\text{/VI.10/} \quad \underline{v}^{(2)} = |v| \left[\cos 2\Delta\varphi, \sin 2\Delta\varphi, 0 \right] \text{ /cf. rys.VI.2/}$$

$$\text{/VI.11/ } \sin \Delta \varphi = \sin (\varphi - \varphi') = \sin \varphi \cos \varphi' - \cos \varphi \sin \varphi' =$$

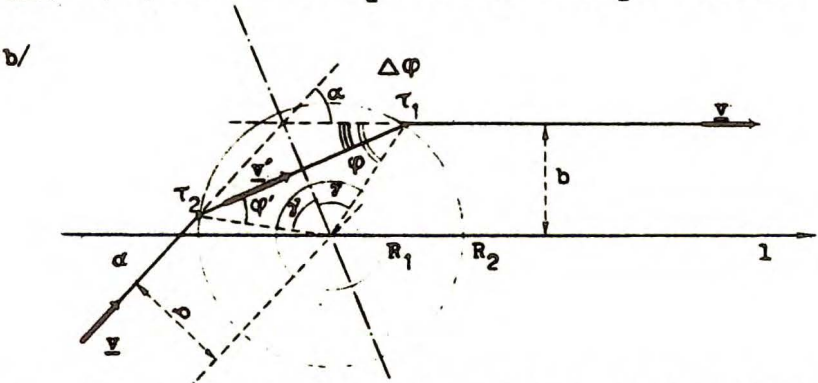
$$= \frac{b}{R_2} \left(\sqrt{1 - \frac{v^2 b^2}{v'^2 R_2^2}} - \frac{v}{v'} \sqrt{1 - \frac{b^2}{R_2^2}} \right)$$

$$\cos \Delta \varphi = \cos (\varphi - \varphi') = \cos \varphi \cos \varphi' + \sin \varphi \sin \varphi' =$$

$$= \sqrt{\left(1 - \frac{b^2}{R_2^2}\right) \left(1 - \frac{v^2}{v'^2} \frac{b^2}{R_2^2}\right)} + \frac{vb^2}{v'R_2^2}$$



$$\Delta \varphi = \varphi - \varphi', \quad \sin \varphi = b/R_2, \quad \sin \varphi' = b'/R_2, \quad \alpha \approx 2 \Delta \varphi$$



Rys. VI.2. Trajektoria cząstki o współrzędnych początkowych danych przez /VI.5/ w potencjale a/ "rdzeń + stopień" przy prędkości $v > \sqrt{2V_0/m}$, b/ w potencjale "rdzeń + jama".

Podobszar 3₊ :

$$\text{/VI.12/ } \tau = 0, \sqrt{1^2 + b^2} > R_2, \quad 1 > 0, \quad b < \frac{v}{V} R_1 = R_1'$$

Jeśli $v < 0$ oraz $\sqrt{\frac{2V_0}{m}} > v > 0$ to ruch jest taki jaki został omówiony dla danego przedziału prędkości w podobszarze 2₊.

Jeśli $v > 0$ i jednocześnie $v > \sqrt{2V_0/m}$ to cząstka przed chwilą $\tau = 0$ doznała 3 przyspieszeń: 2 przy przejściu stopnia /jamy/ i 1 przy odbiciu od rdzenia /cf.rys.VI.3/. Kolejne czasy przyspieszeń $-\tau_1, -\tau_2, -\tau_3$ są dane przez

$$\text{/VI.13/ } \tau_1^{(3+)} = \frac{1 - \sqrt{R_2^2 - b^2}}{|v|}$$

$$\text{/VI.14/ } \tau_2^{(3+)} = \tau_1 + \tau^*$$

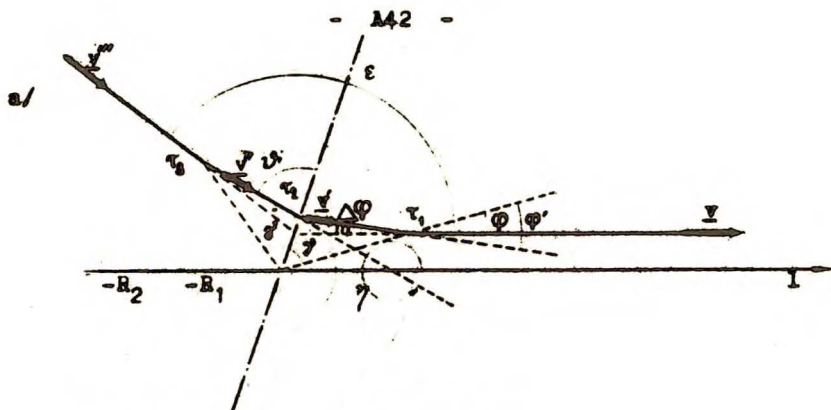
$$\text{/VI.15/ } \tau_3^{(3+)} = \tau_1 + 2\tau^*$$

$$\text{/VI.16/ } \tau^* = \left(\sqrt{R_2^2 - b^2} - \sqrt{R_1^2 - b^2} \right) / |v|$$

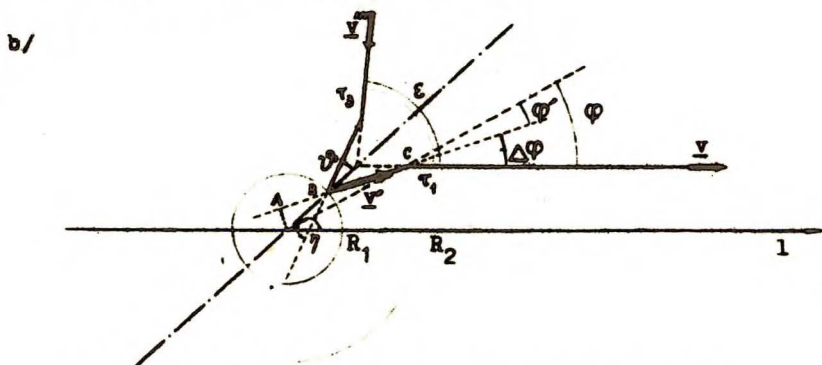
$$\text{/VI.17/ } \frac{(3+)}{v} = |v| \left[\cos \Delta\varphi, \sin \Delta\varphi, 0 \right]$$

$$\text{/VI.18/ } \frac{(3+)}{v} = |v| \left[\cos \eta, \sin \eta, 0 \right]$$

$$\text{/VI.19/ } \frac{(3+)}{v} = -|v| \left[\cos \xi, \sin \xi, d \right]$$



$$\varepsilon = 2(\vartheta - \Delta\varphi) \quad ; \quad \Delta\varphi = \varphi - \varphi'$$



$$\varepsilon = 2(\Delta\varphi + \vartheta) \quad ; \quad \Delta\varphi = \varphi - \varphi' \quad / \text{cf. rys. VI.1/}$$

$$\gamma = \pi + \Delta\varphi + 2\vartheta$$

$$AC = R_2 \cos \varphi = R_2 \sqrt{1 - \frac{v^2 b^2}{v^2 R_2^2}}, \quad \sin \vartheta = b'/R_1$$

$$AB = R_1 \cos \vartheta = R_1 \sqrt{1 - \frac{v^2 b^2}{v^2 R_1^2}}, \quad ,$$

$$\tau^* = \tau_2 - \tau_1 = \tau_3 - \tau_2 = \frac{BC}{v} = \left(R_2 \sqrt{1 - \frac{v^2 b^2}{v^2 R_2^2}} - R_1 \sqrt{1 - \frac{v^2 b^2}{v^2 R_1^2}} \right) / |v|$$

Rys. VI.3. Trajektorja cząstki o współrzędnych początkowych danych przez /VI.11/ a/ w potencjale "rdzeń + stopień" przy prędkości $v > \sqrt{2V_0/m}$, b/ w potencjale "rdzeń + jama".

Podobaszar 4:

$$/VI.20/ \quad \tau = 0, R_2 > b > R_1, R_2 > \sqrt{1^2 + b^2} > R_1$$

Cząstka o prędkości zgodnej z kierunkiem 1 : $v > 0$ doznała przyspieszenia w chwili $-\tau_1^{(4+)}$

$$/VI.21/ \quad \tau_1^{(4+)} = \frac{1 + \sqrt{R_2^2 - b^2}}{|v|}$$

Prędkość dla $\tau < -\tau_1^{(4+)}$ wynosiła

$$/VI.22/ \quad \vec{v}^{(4+)} = |v| \left[\cos \Delta \Phi, \sin \Delta \Phi, 0 \right]$$

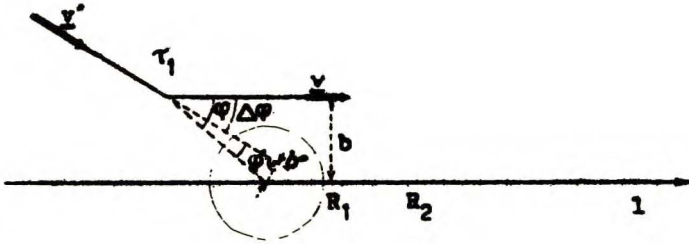
Cząstka o prędkości przeciwnej do kierunku 1 : $v < 0$ została przyspieszona w chwili $-\tau_1^{(4-)}$,

$$/VI.23/ \quad \tau_1^{(4-)} = \frac{\sqrt{R_2^2 - b^2} - 1}{|v|}$$

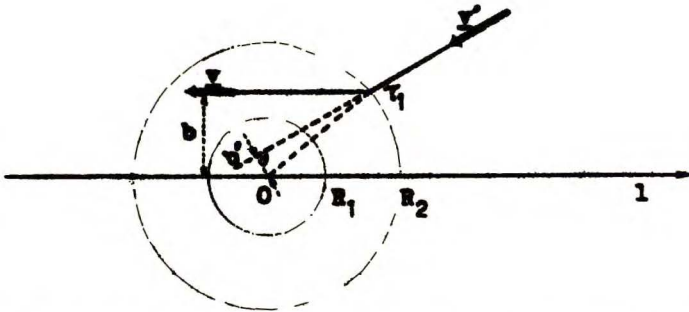
Prędkość dla $\tau < -\tau_1^{(4-)}$ wynosiła

$$/VI.24/ \quad \vec{v}^{(4-)} = |v| \left[\cos \Delta \Phi, \sin \Delta \Phi, 0 \right]$$

a/



b/



Rys.VI.4. Trajektoria cząstki o współrzędnych początkowych danych przez /VI.19/ w potencjale "rdzeń + stopień"
 a/ dla prędkości $v > 0$, b/ dla prędkości $v < 0$.

Analogiczne zależności zachodzą dla ruchu w potencjale "rdzeń + jama", z tym jednak, że dla pewnych prędkości i położen występują stany związane /Rys.VI.5/. Stany te występują zawsze wtedy gdy zgodnie z zasadą zachowania energii, prędkość cząstki w obszarze jamy

$$\text{/VI.25/} \quad |v| < \sqrt{2\bar{V}_0/m}$$

oraz gdy wprowadzicie $|v| > \sqrt{2\bar{V}_0/m}$, jednak moment pędu cząstki w jamie jest tak duży, że po opuszczeniu jamy przy zmniejszonej prędkości $v' = \sqrt{v^2 - 2\bar{V}_0/m}$ musiałby wystąpić parametr zderzenia

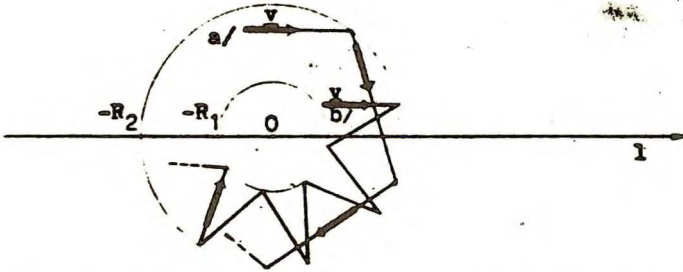
$$b' > R_2$$

tzn. $bv = b'v' > R_2 \sqrt{v^2 - 2\bar{v}_0/m}$

Stąd

/VI.26/ $|v| < \sqrt{\frac{2\bar{v}_0/m}{1 - (b/R_2)^2}}$

Stany takie wykluczamy z naszych rozważań.



Rys.VI.5. Dwa przykłady ruchu związanego a/ odpowiada obszarowi położen początkowych 4, b/ obszarowi położen początkowych 5.

Podobszar 5₊ :

/VI.27/ $\tau = 0, R_1 > b > 0, l > 0, R_2 > \sqrt{l^2 + b^2} > R_1$

Jeśli mamy potencjał "rdzeń + jama", zakładamy, że nie występują stany związane, tzn. że nie zachodzi /VI.26/.

Cząstka o prędkości $v > 0$ została przyspieszona w chwili $-\tau_1$

/VI.28/
$$\tau_1 = \frac{\sqrt{R_2^2 - b^2} - l}{|v|}$$

Przed onwilą - τ_1 prędkość cząstki wynosiła

$$\text{/VI.29/} \quad \stackrel{(5I)}{\underline{v}'} = |\underline{v}'_+| [\cos \Delta \varphi, \sin \Delta \varphi, 0] \quad \text{/cf. Podobszar4}$$

Cząstka o prędkości $v > 0$ uległa 2krotnemu przyspieszeniu:
w chwili $-\tau_1$ i $-\tau_2$.

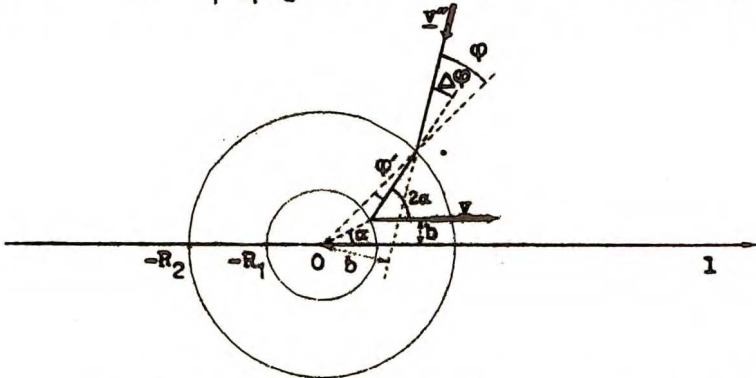
$$\text{/VI.30/} \quad \tau_1 = \frac{1 - \sqrt{R_1^2 - b^2}}{v}$$

$$\text{/VI.31/} \quad \tau_2 = \tau_1 + \stackrel{(5)}{\tau}$$

$$\text{/VI.32/} \quad \stackrel{(5)}{\tau} = (\sqrt{R_2^2 - b^2} - \sqrt{R_1^2 - b^2})/|v|$$

$$\text{/VI.33/} \quad \stackrel{(5)}{\underline{v}'} = |v| [\cos 2\alpha, \sin 2\alpha, 0] \quad \text{/cf. rys. VI.6/}$$

$$\text{/VI.34/} \quad \stackrel{(5)}{\underline{v}'} = |\underline{v}'_+| [\cos 2\alpha + \Delta\varphi, \sin 2\alpha + \Delta\varphi, 0]$$



$$\sin \varphi' = b/R_2, \quad \sin \varphi = b'/R_1 \quad \Delta\varphi = \varphi - \varphi'$$

Rys.VI.6. Trajektoria cząstki o współrzędnych początkowych danych przez /VI.27/ w potencjale "rdzeń + jama"

Analogiczne wzory do wyprowadzonych dla $l > 0$ zachodzą dla $l < 0$, należy tylko zamiast l wziąć $|l|$.

Literatura

- 1 J. STECKI, R. WOJNAR, Chem Phys. Lett. 2, 343 /1968/
- 2 J. STECKI, J. Comput. Phys. 1, 547 /1971/
- 3 J. LESOWITZ, P. RESIBOIS, Phys. Rev. 139, A 1101/1965/
- 4 R. ZWANZIG, J. Chem. Phys. 33, 1338 /1960/
A. MESSIAH, "Quantum mechanics" vol. II, ch. XXI, §13,
Amsterdam 1965
- 5 W. JOST, "Diffusion in solids, liquids, gases", N. York 1960
"Physical chemistry, An advanced treatise, Vol.
I/Thermodynamics", ed. W. Jost, N. York 1971
- 6 J. JEANS, "An introduction to the kinetic theory of gases",
Cambridge 1962
- 7 S. CHAPMAN, T. COWLING, "The mathematical theory of non-
-uniform gases", Cambridge 1970
- 8 J. MAGHIZADEH, S. RICE, J. Chem. Phys. 36, 2710 /1962/
- 9 "Rassejanie teplovykh nejtronov" ed P. Egelstaff, tłum.
ros., Moskva 1970
- 10 "Physics of simple liquids" ed. H. Temperley, J. Rowlin-
son, G. Rushbrooke, Amsterdam 1968
- 11 P. EGELSTAFF, "An introduction to liquid state", London 1967
- 12 V. TURČIN, "Medlennye nejtrony" Moskva 1963
- 13 L. KOMAROV, I. FIŠER, ŽETF 43, 1927 /1962/
R. MOUNTAIN, Rev. Mod. Phys., 38, 205 /1966/
D. PARKS, M. ROTENBERG, Phys. Rev. 5A, 521 /1972/
- 14 J. Van LEEUWEN, S. YIP, Phys. Rev. 139, A 1138 /1965/
- 15 V. ZUBKOV, J. MONOSOV, V. ŠČEGLOV,
Pis'ma v ŽETF, 13, 229 /1971/
- 16 S. CHANDRESEKHAR, Rev. Mod. Phys. 15, 1 /1943/
"Selected papers on noise and stochastic processes"
ed N. Wax, N. York 1954
- 17 L. LANDAU, E. LIFSIC, "Mechanika ośrodków ciągłych"
Warszawa 1958
- 18 L. BOLTZMANN, "Lekcji po teorii gazov", tłum. ros. Moskva 1953
- 19 N. BOGOLIUBOV, "Isbrannyye trudy v trech tomach", T. II,
Kiev 1970
"Studies in statistical mechanics" Vol. I,
ed J. de Boer, G. Uhlenbeck Amsterdam 1962
- 20 A. Altenberger, "Nowe równania kinetyczne w teorii funkcji
korelacyjnych gazów i cieczy", Praca doktorska
IChP Warszawa 1972
- 21 R. KUBO, "Termodynamika neobratimych processov" Moskva 1960
- 22 I. PRIGOGINE, P. RESIBOIS, Physica 27, 629 /1961/

- 23 I. PRIGOGINE, P. RESIBOIS, *Physica* 27, 629 /1961/
- 24 L. KADONOFF, P. MARTIN, *Ann. Phys. /N.Y./* 24, 419 /1963/
- 25 G. VINEYARD, *Phys. Rev.* 110, 999 /1958/
- 26 A. RAHMAN, *Phys. Rev.* 136, A 405 /1964/
- 27 "Deleware Seminar in the Foundations of Physics",
ed M. Bunge, Berlin 1967
- 28 J. FIŠER, R. JULMETEV, *U.F.N.* 87, 374 /1965/
- 29 S. NAKAJIMA, *Progr. Theor. Phys. /Kyoto/,* 20, 948/1958
- 30 R. ZWANZIG, "Statistical mechanics of irreversibility",
N. York /1960/
- 31 B. BERNE, J. BOON, S. RICE, *J. Chem. Phys.*, 45, 1086 /1966/
- 32 J. BOON, S. RICE *J. Chem. Phys.* 47, 2480 /1967/
- 33 M. NELKIN, A. GHATAK *Phys. Rev.* 135, A4 /1964/
- 34 S. RANGANATHAN, S. YIP, *Phys. fluids*, 9 N^o 2, 372/1966/
- 35 L. SIROVICH, *Phys. fluids*, 6, N^o1, 10 /1963/
- 36 R. NOSSAL, *Phys. Rev.* 135, A 1579 /1964/
- 37 M. M. R. WILLIAMS, "Mathematical methods in particle trans-
port theory" London 1971
- 38 I. H. FERZIGER, H. G. KAPER "Mathematical theory of transport
processes in gases" Amsterdam 1972
- 39 J. LEBOWITZ, P. RESIBOIS, *Phys. Rev.* 139, A 1101 /1965/
- 40 E. HAUGE, *Phys. fluids*, 13, 1201 /1970/
- 41 R. ZWANZIG, *Phys. Rev.* 129, 486 /1963/
- 42 A. AKCASU, N. CORNGOLD, J. DUDERSTADT, *Phys. Fluids* 13,
2213 /1970/
- 43 T. HILL, "Statističeskaja mehanika", gl. VI,
tłum. ros., Moskva 1960
- 44 P. De GENNES, *Physica* 25, 825 /1959/
- 45 W. RUBINOWICZ, W. KRÓLIKOWSKI, "Mechanika teoretyczna",
Warszawa 1955



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.109/74



7000000014693