

же речь идет (как всегда в кинетической теории газов) о столкновении атомов, происходящем в данном физически малом элементе объема, то ввиду неопределенности точного взаимного расположения атомов результат столкновения тоже будет неопределенным и можно говорить лишь о вероятности того или иного его исхода.

Мы можем теперь уточнить, что, говоря о средней плотности числа частиц, мы имеем в виду усреднение по объемам определенных таким образом физически бесконечно малых элементов и соответственно по временам порядка величины времени пролета частиц через такие элементы.

Поскольку размеры элементов объема, по отношению к которым определена функция распределения, велики по сравнению с молекулярными размерами  $d$ , то расстояния  $L$ , на которых эта функция существенно меняется, во всяком случае должны быть тоже велики по сравнению с  $d$ . Соотношение же между размерами физически бесконечно малых элементов объема и средним межмолекулярным расстоянием  $\bar{r}$  может быть, вообще говоря, произвольным. Существует, однако, различие в характере определяемой функцией распределения плотности  $N$  в зависимости от величины этого соотношения. Если размеры элементов  $dV$  не велики по сравнению с  $\bar{r}$ , то плотность  $N$  не является макроскопической величиной: флуктуации числа частиц, находящихся в  $dV$ , сравнимы с его средним значением. Плотность  $N$  становится макроскопической величиной, лишь если она определена по отношению к объемам  $dV$ , содержащим много частиц; тогда флуктуации числа частиц в этих объемах относительно малы. Ясно, однако, что такое определение возможно лишь, если и характерные размеры задачи  $L \gg \bar{r}$ .

## § 2. Принцип детального равновесия

Рассмотрим столкновения молекул, из которых одна обладает значениями величин  $\Gamma$ , лежащими в заданном интервале  $d\Gamma$ , а другая — в интервале  $d\Gamma_1$ , причем в результате столкновения эти молекулы приобретают значения  $\Gamma$  в интервалах соответственно  $d\Gamma'$  и  $d\Gamma'_1$ ; для краткости будем говорить просто о столкновениях молекул  $\Gamma$  и  $\Gamma_1$  с переходом  $\Gamma, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma', \Gamma'_1$ . Полное число таких столкновений, отнесенное к единице времени и к единице объема газа, можно написать в виде произведения числа молекул в единице объема (это число равно  $\bar{f}(t, \mathbf{r}, \Gamma)d\Gamma$ ) на вероятность каждой из них испытать столкновение рассматриваемого типа. Последняя во всяком случае пропорциональна числу молекул  $\Gamma_1$  в единице объема (равному  $f(t, \mathbf{r}, \Gamma_1)d\Gamma_1$ ) и интервалам  $d\Gamma', d\Gamma'_1$  значений величин  $\Gamma$  обеих молекул после

столкновения. Таким образом, число столкновений с переходом  $\Gamma, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma', \Gamma'_1$ , происходящих в 1 с в 1 см<sup>3</sup>, можно представить в виде

$$\omega(\Gamma', \Gamma'_1; \Gamma, \Gamma_1) \int f_1 d\Gamma d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 \quad (2.1)$$

(здесь и ниже индексы у функций  $f$  отвечают индексам их аргументов  $\Gamma$ :  $f_1 \equiv f(t, \mathbf{r}, \Gamma_1)$ ,  $f' \equiv f(t, \mathbf{r}, \Gamma')$  и т. п.); коэффициент  $\omega$  есть некоторая функция всех перечисленных в ней аргументов  $\Gamma$ ). Отношение  $\omega d\Gamma' d\Gamma'_1$  к абсолютной величине относительной скорости  $\mathbf{v} - \mathbf{v}_1$  сталкивающихся молекул имеет размерность площади и представляет собой эффективное сечение столкновений:

$$d\sigma = \frac{\omega(\Gamma', \Gamma'_1; \Gamma, \Gamma_1)}{|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|} d\Gamma' d\Gamma'_1. \quad (2.2)$$

Функция  $\omega$  может быть определена в принципе лишь путем решения механической задачи о столкновении частиц, взаимодействующих по данному закону. Но некоторые свойства этой функции могут быть выяснены уже на основании общих соображений<sup>1)</sup>.

Как известно, вероятность столкновения обладает важным свойством, следующим из симметрии законов механики (классической или квантовой), относительно обращения знака времени (см. III, § 144). Обозначим посредством  $\Gamma^T$  значения величин, получающихся из  $\Gamma$  при обращении времени. Эта операция меняет знаки всех импульсов и моментов; поэтому если  $\Gamma = (\mathbf{p}, \mathbf{M})$ , то  $\Gamma^T = (-\mathbf{p}, -\mathbf{M})$ . Поскольку обращение времени переставляет состояния «до» и «после» столкновения, то

$$\omega(\Gamma', \Gamma'_1; \Gamma, \Gamma_1) = \omega(\Gamma^T, \Gamma_1^T; \Gamma'^T, \Gamma'^T). \quad (2.3)$$

Отметим, что это соотношение обеспечивает выполнение в состоянии статистического равновесия *принципа детального равновесия*, согласно которому в равновесии число столкновений с переходом  $\Gamma, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma', \Gamma'_1$  равно числу столкновений с переходом  $\Gamma'^T, \Gamma_1'^T \rightarrow \Gamma^T, \Gamma_1^T$ . Действительно, представив эти числа в виде (2.1), имеем

$$\begin{aligned} \omega(\Gamma', \Gamma'_1; \Gamma, \Gamma_1) \int f_1 f_1' d\Gamma d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 = \\ = \int f(\Gamma^T, \Gamma_1^T; \Gamma'^T, \Gamma_1'^T) f_1' f_1 d\Gamma^T d\Gamma_1^T d\Gamma'^T d\Gamma_1'^T, \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Характеристики начального ( $i$ ) и конечного ( $f$ ) состояний в функции  $\omega$  записываются в порядке справа налево,  $\omega(f; i)$ , в соответствии с тем, как это принято в квантовой механике.

<sup>2)</sup> Сразу же подчеркнем, что, хотя свободное движение молекул предполагается классическим, это отнюдь не исключает того, что сечение их столкновений должно определяться квантовомеханически (как это обычно и имеет место). Весь излагаемый вывод кинетического уравнения не зависит от природы (классической или квантовой) функции  $\omega$ .

где  $f_0$  — равновесная (больцмановская) функция распределения. Произведение элементов фазового объема  $d\Gamma d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1$  при обращении времени не меняется; поэтому дифференциалы в обеих сторонах написанного равенства можно опустить. Далее, при замене  $t$  на  $-t$  энергия не меняется:  $\varepsilon(\Gamma) = \varepsilon(\Gamma')$ , где  $\varepsilon(\Gamma)$  — энергия молекулы как функция величин  $\Gamma$ . Поскольку равновесная функция распределения (в неподвижном как целое газе) зависит только от энергии,

$$f_0(\Gamma) = \text{const} \cdot e^{-\varepsilon(\Gamma)/T} \quad (2,4)$$

(где  $T$  — температура газа), то и  $f_0(\Gamma) = f_0(\Gamma')$ . Наконец, в силу закона сохранения энергии при столкновении двух молекул  $\varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon'_1$ . Поэтому

$$f_0 f_{01} = f'_0 f'_{01}, \quad (2,5)$$

и написанное выше равенство сводится к (2, 3).

Это утверждение остается, конечно, справедливым и для газа, движущегося с макроскопической скоростью  $V$ . Равновесная функция распределения в таком случае есть

$$f_0(\Gamma) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon(\Gamma) - pV}{T}\right), \quad (2,6)$$

и равенство (2,5) продолжает соблюдаться в силу сохранения импульса при столкновениях:  $p + p_1 = p' + p'_1$ .

Обратим внимание на то, что равенство (2,5) связано только с видом распределения (2,4) или (2,5) как функции величин  $\Gamma$ ; параметры же  $T$  и  $V$  могут при этом меняться по объему газа.

Принципу детального равновесия можно придать также и несколько иную формулировку. Для этого произведем наряду с обращением времени еще и инверсию — изменение знака всех координат. Если молекулы не обладают достаточной симметрией, то при инверсии они «перейдут» в стереоизомерные молекулы, с которыми они не могут быть совмещены никаким поворотом молекулы как целого<sup>2)</sup>. Другими словами, в таких случаях преобразование инверсии означало бы замену газа по существу другим (стереоизомерным) веществом и никаких новых заключений о свойствах его самого нельзя было бы сделать. Если же симметрия молекул не допускает стереоизомерии, то при инверсии газ остается тем же и величины, описывающие свойства макроскопически однородного газа, должны остаться неизменными.

<sup>1)</sup> Формула (2,6) получается из (2,4) преобразованием энергии молекулы из системы отсчета  $K_0$ , в которой газ покоится, в систему отсчета  $K$ , в которой газ движется со скоростью  $V$ :  $\varepsilon_n(\Gamma) = \varepsilon(\Gamma) - pV + mV^2/2$  (ср. I, (3,5)).

<sup>2)</sup> Напомним, что стереоизомерия существует у молекул, не обладающих ни центром, ни плоскостями симметрии.

Обозначим посредством  $\Gamma^{TP}$  совокупность величин, получающихся из  $\Gamma$  одновременным обращением времени и инверсии. Инверсия меняет знак всех обычных (полярных) векторов, в том числе импульса  $\mathbf{p}$ , и оставляет неизменными аксиальные векторы, в том числе вектор момента  $\mathbf{M}$ . Поэтому, если  $\Gamma = (\mathbf{p}, \mathbf{M})$ , то  $\Gamma^{TP} = (\mathbf{p}, -\mathbf{M})$ . Наряду с равенством (2,3) будем иметь также и равенство<sup>1)</sup>

$$\omega(\Gamma', \Gamma'_1; \Gamma, \Gamma_1) = \omega(\Gamma'^{TP}, \Gamma_1'^{TP}; \Gamma'^{TP}, \Gamma_1'^{TP}). \quad (2,7)$$

О переходах, к которым относятся функции  $\omega$  в обеих сторонах равенства (2,3), говорят как об *обращенных по времени* по отношению друг к другу. Они не являются в буквальном смысле *прямым* и *обратным*, поскольку отличаются значениями  $\Gamma$  ( $\Gamma$  и  $\Gamma^T$ ). Для одноатомного газа, однако, принцип детального равновесия может быть сформулирован также и в терминах прямых и обратных переходов. Поскольку величинами  $\Gamma$  являются здесь всего три компоненты импульса атома, то  $\Gamma = \Gamma^{TP} = \mathbf{p}$  и из (2,7) имеем

$$\omega(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1; \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) = \omega(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1). \quad (2,8)$$

Здесь мы имеем дело с «детальным равновесием» в буквальном смысле этого слова: каждый микроскопический процесс столкновений балансируется обратным ему процессом.

Функция  $\omega$  удовлетворяет еще одному общему соотношению, не имеющему отношения к симметрии относительно обращения времени. Вывод этого соотношения более нагляден, если производить его в квантовомеханических терминах, рассматривая переходы между состояниями, образующими дискретный ряд; речь идет о состояниях пары молекул, движущихся в заданном конечном объеме. Как известно, амплитуды вероятностей различных процессов столкновения образуют унитарную матрицу  $S$  (так называемая *матрица рассеяния*, или *S-матрица*). Условие унитарности гласит:  $\hat{S}^+ \hat{S} = I$ , или, в явном виде с матричными индексами (нумерующими различные состояния),

$$\sum_n S_{in}^+ S_{nk} = \sum_n S_{ni}^+ S_{nk} = \delta_{ik}.$$

В частности, при  $i = k$

$$\sum_n |S_{ni}|^2 = 1.$$

<sup>1)</sup> Если среди величин  $\Gamma$  имеются также и персонные, определяющие вращательную ориентацию молекулы, то при переходе к  $\Gamma^T$  или  $\Gamma^{TP}$  должны быть определенным образом преобразованы также и они. Так, угол прецессии симметрического вольфа задается произведением  $\mathbf{M}\mathbf{n}$ , где  $\mathbf{n}$  — направление оси молекулы; эта величина меняет знак как при обращении времени, так и при инверсии.

Квадрат  $|S_{ni}|^2$  определяет вероятность столкновения с переходом  $i \rightarrow n^1$ ), и написанное равенство выражает собой просто условие нормировки вероятностей: сумма вероятностей всех возможных переходов из заданного начального состояния равна единице. Но условие унитарности можно написать и в виде  $\hat{S}\hat{S}^+ = 1$  с другим порядком множителей  $\hat{S}$  и  $\hat{S}^+$ . Тогда получим  $\sum_n S_{in} S_{ni}^* = \delta_{ik}$  и при  $i = k$

$$\sum_n |S_{in}|^2 = 1,$$

т. е. равна единице также и сумма вероятностей всех возможных переходов в заданное конечное состояние. Исключив из обеих сумм по одному члену с  $n = i$  (переход без изменения состояния), напомним

$$\sum'_n |S_{ni}|^2 = \sum'_n |S_{in}|^2.$$

Это и есть искомое равенство. В терминах функций  $\omega$  оно запишется в виде

$$\int \omega(\Gamma', \Gamma'_1; \Gamma, \Gamma_1) d\Gamma' d\Gamma_1 = \int \omega(\Gamma, \Gamma_1; \Gamma', \Gamma'_1) d\Gamma' d\Gamma_1. \quad (2,9)$$

### § 3. Кинетическое уравнение Больцмана

Перейдем теперь к выводу основного уравнения кинетической теории газов — уравнения, определяющего функцию распределения  $f(t, \mathbf{r}, \Gamma)$ .

Если столкновениями молекул можно было бы пренебречь вовсе, то каждая молекула газа представляла бы собой замкнутую подсистему и для функции распределения молекул была бы справедлива теорема Лиувилля, в силу которой

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (3,1)$$

(см. V, § 3). Полная производная означает здесь дифференцирование вдоль фазовой траектории молекулы, определяемой ее уравнениями движения. Напомним, что теорема Лиувилля имеет место для функции распределения, определенной именно как плотность в фазовом пространстве (т. е. в пространстве переменных, являющихся канонически сопряженными обобщенными

<sup>1)</sup> Квадрат  $|S_{ni}|^2$  при больших временах пропорционален  $t$  и после деления на  $t$  дает вероятность перехода, отнесенную к единице времени (ср. IV, § 64). Если волновые функции начальных и конечных частиц нормированы «на 1 частицу в единичном объеме», то эта «вероятность» будет иметь ту же размерность ( $\text{см}^3/\text{с}$ ), что и определяемая согласно (2,1) величина  $\omega d\Gamma d\Gamma_1$ .