

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 ω 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

¹) 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 $\omega d\Gamma d\Gamma_1$.

координатами и импульсами). Это обстоятельство не мешает, конечно, тому, что сама функция f может быть затем выражена и через любые другие переменные.

В отсутствие внешнего поля величины Γ свободно движущейся молекулы остаются постоянными и меняются только ее координаты g ; при этом

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla f. \quad (3,2)$$

Если же газ находится, например, во внешнем поле $U(r)$, действующем на координаты центра инерции молекулы (скажем, в поле тяжести), то

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla f + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial p}, \quad (3,3)$$

где $\mathbf{F} = -\nabla U$ — сила, действующая на молекулу со стороны поля.

Учет столкновений нарушает равенство (3,1); функция распределения перестает быть постоянной вдоль фазовых траекторий. Вместо (3,1) надо писать

$$\frac{df}{dt} = St f, \quad (3,4)$$

где символ $St f$ означает скорость изменения функции распределения благодаря столкновениям: $dV d\Gamma \cdot St f$ есть отнесенное к единице времени изменение за счет столкновений числа молекул в фазовом объеме $dV d\Gamma$. Написанное в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \nabla f + St f$$

уравнение (3,4) (с df/dt из (3,2)) определяет полное изменение функции распределения в заданной точке фазового пространства; член $dV d\Gamma (\mathbf{v} \nabla f)$ есть убыль (в 1 с) числа молекул в заданном элементе фазового пространства, связанная с их свободным движением.

Величину $St f$ называют *интегралом столкновений*, а уравнения вида (3,4) называют вообще *кинетическими уравнениями*. Разумеется, кинетическое уравнение приобретает реальный смысл лишь после установления вида интеграла столкновений. К этому вопросу мы сейчас и перейдем.

При столкновении двух молекул значения их величин Γ меняются. Поэтому всякое столкновение, испытанное молекулой, выводит ее из заданного интервала $d\Gamma$; о таких столкновениях говорят как об актах «ухода». Полное число столкновений с переходами $\Gamma, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma', \Gamma'_1$ со всеми возможными значениями

$\Gamma_1, \Gamma', \Gamma'_1$ при заданном Γ , происходящих в единицу времени в объеме dV , равно интегралу

$$dV d\Gamma \int \omega(\Gamma', \Gamma'_1; \Gamma, \Gamma_1) f f_1 d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1.$$

Происходят, однако, и такие столкновения («приход»), в результате которых молекулы, обладавшие первоначально значениями величин Γ , лежащими вне заданного интервала $d\Gamma$, попадают в этот интервал. Это — столкновения с переходами $\Gamma', \Gamma'_1 \rightarrow \Gamma, \Gamma_1$ снова со всеми возможными $\Gamma_1, \Gamma', \Gamma'_1$ при заданном Γ . Полное число таких столкновений (в единицу времени в объеме dV) равно

$$dV d\Gamma \int \omega(\Gamma, \Gamma_1; \Gamma', \Gamma'_1) f' f'_1 d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1.$$

Вычтя число актов ухода из числа актов прихода, найдем таким образом, что в результате всех столкновений рассматриваемое число молекул увеличивается в 1 с на

$$dV d\Gamma \int (\omega' f' f'_1 - \omega f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1,$$

где для краткости обозначено

$$\omega \equiv \omega(\Gamma', \Gamma'_1; \Gamma, \Gamma_1), \quad \omega' \equiv \omega(\Gamma, \Gamma_1; \Gamma', \Gamma'_1). \quad (3.5)$$

Таким образом, находим следующее выражение для интеграла столкновений:

$$\text{St } f = \int (\omega' f' f'_1 - \omega f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1. \quad (3.6)$$

Во втором члене в подынтегральном выражении интегрирование по $d\Gamma' d\Gamma'_1$ относится только к функции ω ; множители f, f_1 от этих переменных не зависят. Поэтому эту часть интеграла можно преобразовать с помощью соотношения унитарности (2,9). В результате интеграл столкновений примет вид

$$\text{St } f = \int \omega' (f' f'_1 - f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1, \quad (3.7)$$

в котором оба члена входят с одинаковым коэффициентом ω'^1 .

Установив вид интеграла столкновений, мы тем самым получили возможность написать кинетическое уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v} f = \int \omega' (f' f'_1 - f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1. \quad (3.8)$$

Это интегро-дифференциальное уравнение называют также *уравнением Больцмана*. Оно было впервые установлено основателем кинетической теории *Людвигом Больцманом* в 1872 г.

¹⁾ Возможность преобразования интеграла столкновений с помощью (2,9) указана *Штюккельбергом* (E. C. G. Stückelberg, 1952).

Равновесное статистическое распределение должно удовлетворять кинетическому уравнению тождественным образом. Это условие действительно выполняется. Равновесное распределение стационарно и (в отсутствие внешнего поля) однородно; поэтому левая сторона уравнения (3,8) тождественно обращается в нуль. Равен нулю также и интеграл столкновений: в силу равенства (2,5) обращается в нуль подынтегральное выражение. Удовлетворяет кинетическому уравнению, конечно, и равновесное распределение для газа во внешнем поле. Достаточно вспомнить, что левая сторона кинетического уравнения есть полная производная df/dt , тождественно обращающаяся в нуль для всякой функции f , зависящей только от интегралов движения; равновесное же распределение выражается только через интеграл движения — полную энергию молекулы $\epsilon(\Gamma)$.

В изложенном выводе кинетического уравнения столкновения молекул рассматривались по существу как мгновенные акты, происходящие в одной точке пространства. Ясно поэтому, что кинетическое уравнение позволяет в принципе следить за изменением функции распределения лишь за промежутки времени, большие по сравнению с длительностью столкновений, и на расстояниях, больших по сравнению с размерами области столкновения. Последние порядка величины радиуса действия молекулярных сил d (для нейтральных молекул совпадающего с их размерами); время же столкновения порядка величины d/\bar{v} . Эти значения и устанавливают нижний предел расстояний и длительностей, рассмотрение которых допускается кинетическим уравнением (к происхождению этих ограничений мы вернемся еще в § 16). Но фактически обычно нет необходимости (да и возможности) в столь детальном описании поведения системы; для этого понадобилось бы, в частности, и задание начальных условий (пространственного распределения молекул газа) с такой же точностью, что фактически неосуществимо. В реальных физических вопросах существуют характерные параметры длины L и времени T , называемые системе условиями задачи (характерные длины градиентов макроскопических величин газа, длины и периоды распространяющихся в нем звуковых волн и т. п.). В таких задачах достаточно следить за поведением системы на расстояниях и за времена, малые лишь по сравнению с этими L и T . Другими словами, малыми лишь по сравнению с L и T должны быть физически бесконечно малые элементы объема и времени. Усредненными по таким элементам задаются и начальные условия задачи.

Для одноатомного газа величины Γ сводятся к трем компонентам импульса атома \mathbf{p} , а согласно (2,8) функция ω' в интеграле столкновений может быть заменена функцией

$\omega = \omega(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1; \mathbf{p}, \mathbf{p}_1)$. Выразив затем эту функцию через дифференциальное сечение столкновений $d\sigma$ согласно $\omega d^3p' d^3p'_1 = v_{\text{отн}} d\sigma$ (где $v_{\text{отн}} = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$; см. (2,2)), получим

$$Stf = \int v_{\text{отн}} (f' f'_1 - ff_1) d\sigma d^3p_1. \quad (3,9)$$

Функция ω , а с нею и сечение $d\sigma$, определенное согласно (2,2), содержат в себе δ -функциональные множители, выражающие законы сохранения импульса и энергии, в силу которых переменные $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1$ (при заданном \mathbf{p}) в действительности не независимы. Но после того, как интеграл столкновений выражен в виде (3,9), можно считать, что эти δ -функции уже устранены соответствующими интегрированиями; тогда $d\sigma$ будет обычным сечением рассеяния, зависящим (при заданном $v_{\text{отн}}$) только от угла рассеяния.

Для качественного рассмотрения кинетических явлений в газе используется грубая оценка интеграла столкновений с помощью понятия *длины свободного пробега* l — некоторого среднего расстояния, проходимого молекулой между двумя последовательными столкновениями¹⁾. Эта величина имеет, конечно, лишь качественный характер; самое ее определение зависит от того, какое именно кинетическое явление в газе рассматривается.

Длина свободного пробега может быть выражена через сечение столкновений σ и плотность числа молекул в газе N . Пусть молекула в своем движении прошла 1 см; на этом пути она столкнулась с молекулами, находящимися в объеме σ (объем цилиндра с площадью сечения σ и длиной 1 см); в этом объеме имеется σN молекул. Ясно поэтому, что

$$l \sim 1/N\sigma. \quad (3,10)$$

Сечение столкновений $\sigma \sim d^2$, где d — молекулярные размеры. Написав также $N \sim \bar{r}^{-3}$, где \bar{r} — среднее расстояние между молекулами, найдем, что

$$l \sim \bar{r} \left(\frac{\bar{r}}{d} \right)^2 = d \left(\frac{\bar{r}}{d} \right)^3. \quad (3,11)$$

Поскольку в газе $\bar{r} \gg d$, то длина пробега $l \gg \bar{r}$.

Отношение $\tau \sim l/v$ называют *временем свободного пробега*. Для грубой оценки интеграла столкновений можно положить

$$Stf \sim -\frac{f-f_0}{\tau} \sim -\frac{\bar{v}}{l} (f-f_0). \quad (3,12)$$

Написав в числителе разность $f-f_0$, мы тем самым учли, что интеграл столкновений обращается в нуль для равновесной

¹⁾ Это понятие было впервые введено Клаузиусом (*R. Clausius*, 1858).

функции распределения. Знак минус в (3,12) выражает тот факт, что столкновения являются механизмом установления статистического равновесия, т. е. стремятся уменьшить отклонение функции распределения от равновесной. В этом смысле величина τ играет роль времени релаксации для установления равновесия в каждом элементе объема газа.

§ 4. *H*-теорема

Предоставленный самому себе газ, как и всякая замкнутая макроскопическая система, стремится перейти в равновесное состояние. Соответственно эволюция неравновесной функции распределения согласно кинетическому уравнению должна сопровождаться возрастанием энтропии газа. Покажем, что это действительно так.

Как известно, энтропия идеального газа, находящегося в неравновесном макроскопическом состоянии, описываемом функцией распределения f , равна

$$S = \int f \ln \frac{e}{f} dV d\Gamma \quad (4,1)$$

(см. V, § 40). Дифференцируя это выражение по времени, пишем

$$\frac{dS}{dt} = \int \frac{\partial}{\partial t} \left(f \ln \frac{e}{f} \right) dV d\Gamma = - \int \ln f \frac{\partial f}{\partial t} dV d\Gamma. \quad (4,2)$$

Поскольку установление статистического равновесия в газе осуществляется столкновениями молекул, то возрастание энтропии должно быть связано именно со столкновительной частью изменения функции распределения. Изменение же этой функции, связанное со свободным движением молекул, не может изменить энтропии газа. Действительно, эта часть изменения функции распределения дается (для газа во внешнем поле $U(\mathbf{r})$) первыми двумя членами в правой стороне уравнения

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v}\nabla f - \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} + \text{St } f.$$

Их вклад в производную dS/dt равен

$$- \int \ln f \left[-\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \right] dV d\Gamma = \int \left[\mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] \left(f \ln \frac{f}{e} \right) dV d\Gamma.$$

Но интеграл по dV от члена с производной $\partial/\partial \mathbf{r}$ преобразуется согласно теореме Гаусса в интеграл по поверхности; при интегрировании по всему объему газа он обращается в нуль, поскольку за пределами занимаемого газом объема $f=0$. Аналогичным образом, член с производной $\partial/\partial \mathbf{p}$ при интегрировании по