кинетические коэффициенты в однородной системе оказываются постоянными во всех ее точках и их можно вынести за знак производной. Кроме того, при малых скоростях движения последнее слагаемое обычно (хотя и не всегда!) мало́ и его можно опустить. Уравнение теплопроводности приобретает вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v \operatorname{grad} T = \chi \Delta T, \tag{9,26}$$

где $\chi = \varkappa/\rho C_p$ именуется температуропроводностью.

Мы получили систему уравнений переноса в движущихся сплошных средах. Совокупность уравнений переноса массы, уравнений движения и уравнения энергии (или энтропии) образуют полную систему, описывающую движение среды. Действительно, уравнения движения содержат пять переменных величин ($\boldsymbol{v}$, ρ, p) в однокомпонентной жидкости. Уравнение энтропии вводит еще две неизвестные функции — S и T. Для определения семи функций имеются три уравнения, уравнение непрерывности, уравнение энтропии и термодинамические соотношения $S = S(T, p)$ и уравнение состояния $p = p(T, \rho)$. Вся совокупность уравнений содержит три кинетических коэффициента — η, ζ и $\varkappa$.

Мы не будем останавливаться ни на граничных условиях, которыми должны быть дополнены эти уравнения, чтобы их решения стали однозначными, ни на проведении этих решений даже в самых простых случаях. Все эти вопросы излагаются в курсах механики сплошных сред (или гидроаэродинамики).

Наша цель заключалась лишь в том, чтобы сформулировать в известных допущениях макроскопические (феноменологические) уравнения неравновесной сплошной среды. Ниже будет показано, что как сами макроскопические уравнения, так и входящие в них кинетические коэффициенты могут быть получены из кинетических соображений, на основе молекулярных представлений, по крайней мере для простейших систем.

§ 10. Уравнение Фоккера — Планка

Мы можем теперь перейти к кинетическому описанию макроскопических систем.

Прежде всего сформулируем теорию медленных процессов, имеющую весьма общий, но несколько формальный характер.

Рассмотрим произвольную макроскопическую систему, находящуюся в состоянии неполного равновесия. Мы будем следить за изменениями ее состояний в течение промежутка времени T_0, удовлетворяющего неравенству

$$\tau_q \ll T_0 \ll \tau_s, \tag{10,1}$$

где τ_q и τ_s — времена релаксации для быстрых и медленных процессов в системе.

Состояниям неполного равновесия отвечают возможность задания различных микроскопически определенных характеристик системы. Микроскопическое состояние системы будет характеризоваться некоторыми параметрами, всю совокупность которых мы будем обозначать через λ. Величина λ будет считаться пробегающей непрерывный ряд значений. Статистическое описание поведения системы будет осуществляться заданием функции распределения вероятностей $\rho(\lambda, t)\,d\lambda$, характеризующей вероятность того, что система находится в момент времени t в состоянии в интервале λ, $\lambda + d\lambda$. Функцию распределения будем считать нормированной на единицу $\int \rho(\lambda, t)\,d\lambda = 1$. Пусть в некоторый момент времени t_0 система с вероятностью $\rho(\lambda_0, t_0)\,d\lambda$ находится в состоянии λ_0. За время $\Delta t \ll T_0$ состояние системы изменится и она в момент времени $t' = t_0 + \Delta t$ с вероятностью $\rho(\lambda, t_0 + \Delta t)\,d\lambda$ будет находиться в состоянии λ.

В основу дальнейших рассуждений будет положено следующее допущение: вероятность попадания в состояние λ за время Δt полностью определена заданием состояния λ и не зависит от того, каким образом система попала в состояние λ_0, т. е. не зависит от предыстории процесса. Таким образом, вероятность перехода из одного произвольного состояния в другое зависит только от этой пары состояний. Такие состояния в теории вероятностей названы состояниями, образующими цепь Маркова. Поэтому кратко наше допущение можно сформулировать как допущение о том, что переходы между состояниями системы за время Δt образуют цепь Маркова. Вероятность перехода w в этом случае можно записать в виде $w(\lambda_0, \lambda, \Delta t)$. Если бы переходы не имели характер цепей Маркова, то w зависело бы от состояний системы λ_k, в которой она находилась при t', и переходов, в результате которых система попала в состояние λ_0.

Вероятность $w(\lambda_0, \lambda, \Delta t)$ будем считать нормированной на единицу

$$\int w(\lambda_0, \lambda, \Delta t)\,d\lambda = 1. \tag{10,2}$$

Допустим, наконец, что вероятность перехода $\lambda_0 \to \lambda$ быстро убывает с ростом разности $|\lambda - \lambda_0|$. Это означает, что переходы с существенным изменением состояния системы являются мало вероятными. С заметной вероятностью происходят переходы, при которых состояние системы изменяется сравнительно мало. Иными словами, мы предполагаем, что в системе происходят медленные процессы. Количественные ограничения, накладываемые этим допущением на свойства $w(\lambda_0, \lambda, \Delta t)$, будут даны ниже.

На основе этих допущений можно найти весьма общее уравнение, определяющее зависимость функции распределения от параметров λ и времени. Заметим прежде всего, что вероятность $\rho(\lambda, t_0+\Delta t)\,d\lambda$ можно представить как

$$\rho(\lambda,\ t_0+\Delta t)\,d\lambda = d\lambda \int \rho(\lambda_0,\ t_0)\,w(\lambda_0,\ \lambda,\ \Delta t)\,d\lambda_0, \tag{10,3}$$

где интегрирование ведется по всем возможным значениям переменной λ_0. Действительно, $\rho(\lambda_0, t_0)\,w(\lambda_0, \lambda, \Delta t)\,d\lambda_0 d\lambda$ представляет вероятность того, что система, находившаяся в состоянии λ_0 за время Δt перейдет в состояние λ. Полная вероятность того, что система будет в момент $t_0+\Delta t$ в состоянии λ, получается суммированием по всем возможным состояниям λ_0.

Интегральное уравнение (10,3) носит название уравнения Смолуховского. При его выводе мы использовали только допущение, что состояния системы образуют цепь Маркова. Теперь мы воспользуемся допущением о медленности процесса. Умножим обе части (10,3) на произвольную функцию $\varphi(\lambda)/\Delta t$, относительно которой предполагается лишь, что она непрерывна и $\varphi\to 0$ при $|\lambda|\to\infty$, и проинтегрируем по всем λ. Тогда

$$\frac{1}{\Delta t}\int \rho(\lambda,\ t_0+\Delta t)\,\varphi(\lambda)\,d\lambda = \frac{1}{\Delta t}\int \rho(\lambda_0,\ t)\,d\lambda_0 \int w(\lambda_0,\ \lambda,\ \Delta t)\,\varphi(\lambda)\,d\lambda. \tag{10,4}$$

Разложим, далее, функцию $\varphi(\lambda)$ в ряд по степеням $(\lambda-\lambda_0)$:

$$\varphi(\lambda) = \varphi(\lambda_0) + \varphi'(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0) + \frac{\varphi''(\lambda_0)}{2}(\lambda-\lambda_0)^2 + \ldots$$

Подставим это разложение в правую часть (10,4). Тогда

$$\begin{aligned}
\int \rho(\lambda_0,\ t)\,d\lambda_0\cdot \int \Big[\varphi(\lambda_0) + \varphi'(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0) &+ \\
+\frac{\varphi''(\lambda_0)}{2}(\lambda-\lambda_0)^2\Big]\,w(\lambda_0,\ \lambda,\ \Delta t)\,d\lambda &= \\
= \int \rho(\lambda_0,\ t)\,\varphi(\lambda_0)\,d\lambda_0 \int w(\lambda_0,\ \lambda,\ \Delta t)\,d\lambda &+ \\
+\int \rho(\lambda_0,\ t)\,\varphi'(\lambda_0)\,d\lambda_0 \int (\lambda-\lambda_0)\,w(\lambda_0,\ \lambda,\ \Delta t)\,d\lambda &+ \\
+\frac{1}{2}\int \rho(\lambda_0,\ t)\,\varphi''(\lambda_0)\,d\lambda_0 \int (\lambda-\lambda_0)^2\,w(\lambda_0,\ \lambda,\ \Delta t)\,d\lambda &+ \ldots
\end{aligned}$$

Рассмотрим внутренние интегралы по переменной λ. Первый из них согласно (10,2) равен единице.

В силу быстрого спадания w при увеличении $(\lambda-\lambda_0)$, интегралы существуют и хорошо сходятся. При этом ясно, что при таком поведении w последовательные значения интегралов

$$I_n = \int (\lambda-\lambda_0)^n\,w\,d\lambda$$

быстро уменьшаются с увеличением n. Мы ограничимся членами второго порядка малости. Тогда найдем

$$\int \rho(\lambda_0, t)\, d\lambda_0 \int \varphi(\lambda)\, w(\lambda_0, \lambda, \Delta t)\, d\lambda \simeq \int \rho(\lambda_0, t)\, \varphi(\lambda_0)\, d\lambda_0 + \\ + \int \rho(\lambda_0, t)\, \varphi'(\lambda_0)\, I_1(\lambda_0, \Delta t)\, d\lambda_0 + \\ + \frac{1}{2} \int \rho(\lambda_0, t)\, \varphi''(\lambda_0)\, I_2(\lambda_0, \Delta t) \cdot d\lambda_0,$$

откуда

$$\frac{1}{\Delta t} \int \rho(\lambda, t+\Delta t)\, \varphi(\lambda)\, d\lambda = \frac{1}{\Delta t} \int \rho(\lambda_0, t)\, \varphi(\lambda_0)\, d\lambda_0 + \\ + \frac{1}{\Delta t} \int \rho(\lambda_0, t)\, \varphi'(\lambda_0)\, I_1(\lambda_0, \Delta t)\, d\lambda_0 + \\ + \frac{1}{2\,\Delta t} \int \rho(\lambda_0, t)\, \varphi''(\lambda_0)\, I_2(\lambda_0, \Delta t)\, d\lambda. \quad (10,5)$$

Переобозначив в первом интеграле справа переменную интегрирования $\lambda_0 \to \lambda$, перенеся его в левую часть и переходя к пределу $\Delta t \to 0$, находим

$$\lim_{\Delta t \to 0} \int \frac{\rho(\lambda, t+\Delta t) - \rho(\lambda, t)}{\Delta t}\, \varphi(\lambda)\, d\lambda = \\ = \int \rho(\lambda_0, t)\, \varphi'(\lambda_0) \left(\lim_{\Delta t \to 0} \frac{I_1(\lambda_0, \Delta t)}{\Delta t} \right) d\lambda_0 + \\ + \frac{1}{2} \int \rho(\lambda_0, t)\, \varphi''(\lambda_0) \left(\lim_{\Delta t \to 0} \frac{I_2(\lambda_0, \Delta t)}{\Delta t} \right) d\lambda_0$$

или, вводя обозначения

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{I_1(\lambda_0, \Delta t)}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \to 0} \int \frac{(\lambda - \lambda_0)}{\Delta t}\, w(\lambda_0, \lambda, \Delta t)\, d\lambda = a(\lambda_0), \quad (10,6)$$

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{I_2(\lambda_0, \Delta t)}{2\,\Delta t} = \frac{1}{2} \lim_{\Delta t \to 0} \int \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\Delta t}\, w(\lambda_0, \lambda, \Delta t)\, d\lambda_0 = D(\lambda_0), \quad (10,7)$$

имеем, заменяя $\lambda_0 \to \lambda$ в правой части:

$$\int \frac{\partial \rho(\lambda, t)}{\partial t}\, \varphi(\lambda)\, d\lambda = \int a(\lambda)\, \varphi'(\lambda)\, \rho(\lambda, t)\, d\lambda + \int D(\lambda)\, \varphi''(\lambda)\, \rho(\lambda, t)\, d\lambda. \quad (10,8)$$

Интегрируя по частям оба слагаемых в правой части и пользуясь свойствами функции $\varphi(\lambda)$, получаем

$$\int a(\lambda)\, \varphi'(\lambda)\, \rho(\lambda, t)\, d\lambda = \varphi(\lambda)\, \rho(\lambda)\, a(\lambda) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int \varphi(\lambda) \frac{\partial}{\partial \lambda}(a\rho)\, d\lambda = \\ = - \int \varphi(\lambda) \frac{\partial}{\partial \lambda}(a\rho)\, d\lambda,$$

$$\int D(\lambda)\, \varphi''(\lambda)\, \rho(\lambda, t)\, d\lambda = \int \varphi(\lambda) \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2}(D\rho)\, d\lambda.$$

Подставляя эти выражения в (10,8) и перенося все слагаемые в левую сторону, находим

$$\int \varphi(\lambda)\left[\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial\lambda}(a\rho)-\frac{\partial^2}{\partial\lambda^2}(D\rho)\right]d\lambda=0.$$

Ввиду произвольности $\varphi(\lambda)$ окончательно получаем

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial\lambda}\left[a\rho-\frac{\partial}{\partial\lambda}D\rho\right]=-\frac{\partial j}{\partial\lambda}. \qquad (10,9)$$

Уравнение (10,9) носит название уравнения Фоккера — Планка. Оно определяет зависимость плотности вероятности от времени и совокупности параметров λ в случае произвольного медленного процесса. Для краткости записи мы не учитывали, что величин λ может быть произвольное множество.

В этом случае, не повторяя выкладок, можно написать

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial\lambda_i}\left\{a_i\rho-\frac{\partial}{\partial\lambda_k}(D_{ik}\rho)\right\}=-\frac{\partial j_i}{\partial\lambda_i}, \qquad (10,10)$$

где суммирование ведется по всем значениям i и k. При этом коэффициенты a_i и D_{ik} имеют вид

$$a_i=\lim_{\Delta t\to 0}\int\frac{(\lambda_i-\lambda_{0i})}{\Delta t}\,w(\lambda_{0i},\ \lambda_i,\ \Delta t)\,d\lambda_i,$$

$$D_{ik}=\lim_{\Delta t\to 0}\int\frac{(\lambda_i-\lambda_{0i})(\lambda_k-\lambda_{0k})}{\Delta t}\,w(\lambda_{0k},\ \lambda_k,\ \Delta t)\cdot d\lambda_i.$$

Уравнению Фоккера — Планка можно придать наглядный смысл, если рассмотреть множество изобразительных точек, отвечающее некоторому ансамблю тождественных неравновесных систем. Величину $\rho(\lambda, t)$ можно считать при этом плотностью изобразительных точек. Тогда вектор

$$j_i=\boldsymbol{a}_i\rho-\frac{\partial}{\partial\lambda_k}(D_{ik}\rho) \qquad (10,11)$$

можно интерпретировать как поток изобразительных точек в фазовом пространстве. При этом уравнение Фоккера — Планка выражает закон сохранения числа изобразительных точек.

Умножая (10,10) на λ и интегрируя, находим

$$\int\lambda_i\frac{\partial\rho}{\partial t}\,d\lambda_i=\frac{\partial}{\partial t}\,\bar{\lambda}_i-\int\dot{\lambda}_i\rho\,d\lambda_i=$$

$$=-\bar{\dot{\lambda}}_i=-\int\lambda_i\frac{\partial}{\partial\lambda_i}\left\{a_i\rho-\frac{\partial}{\partial\lambda_k}(D_{ik}\rho)\right\}d\lambda_i;$$

отсюда, полагая, что $\rho\to 0$ при $\lambda\to\pm\infty$, имеем

$$\bar{\dot{\lambda}}_i=\int a_i\rho\,d\lambda.$$

Вектор a_i носит название подвижности. Он представляет собой среднюю скорость движения изобразительных точек в фазовом пространстве.

Второе слагаемое в j_i не дает вклада в среднюю скорость и представляет диффузионный поток. Тензор D_{ik} представляет тензор обобщенных коэффициентов диффузии. Часто j_i представляют в виде

$$j_i = a_i'\rho - D_{ik}\frac{\partial \rho_i}{\partial \lambda_k}. \tag{10,12}$$

Тогда уравнение Фоккера — Планка приобретает вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \lambda_i}\left(a_i'\rho - D_{ik}\frac{\partial \rho}{\partial \lambda_k}\right). \tag{10.13}$$

Это — так называемая вторая форма уравнения Фоккера — Планка.

В частности, если тензор D_{ik} коэффициентов диффузии и вектор подвижности не зависят от переменных λ, выражение для потока представляет непосредственное обобщение эмпирических законов (7,10) и (9,8):

$$j_i = a_i\rho - D\frac{\partial \rho}{\partial \lambda_i},$$

где D — обобщенный коэффициент диффузии. При этом уравнение Фоккера — Планка переходит в более простое уравнение

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -a\frac{\partial \rho}{\partial \lambda} + D\frac{\partial^2 \rho}{\partial \lambda^2} = 0.$$

В стационарном состоянии в одномерном случае уравнение Фоккера — Планка легко интегрируется:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda}\left(a\rho - \frac{\partial}{\partial \lambda}(D\rho)\right).$$

Если поток частиц на бесконечности отсутствует, то интегрирование дает

$$\frac{\partial D\rho}{\partial \lambda} = a\rho,$$

откуда

$$\rho(\lambda) = \frac{\text{const}}{D}\exp\left[\int_0^\lambda \frac{a(\lambda')}{D(\lambda')}\,d\lambda'\right].$$

Рассмотрим теперь случай броуновской диффузии частицы, происходящей во внешнем поле сил. Благодаря действию внешней силы вероятность перехода $w(x_0, x, \Delta t)$ уже не симметрична относительно смещений частицы по направлению силы и в противоположном направлении. Поэтому средняя скорость $\bar{v} \neq 0$ и уравнение Фоккера — Планка можно написать в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(\bar{v}\rho) + D\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = -\frac{\partial j}{\partial x}. \tag{10,13'}$$

Поток вероятности j слагается из диффузионного потока и потока, обусловленного действием силы f. Обычно средняя скорость, приобретаемая частицей, может быть написана в виде $\bar{v} = bf$ (ср. § 56 ч. III). Тогда получаем обобщенное уравнение диффузии:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial \rho}{\partial x} - bf\rho\right). \qquad (10,14)$$

В равновесном состоянии (10,14) дает $bf\rho - D\frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$. В поле потенциальных сил $b\frac{\partial U}{\partial x}\rho + D\frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$, или

$$\rho = \mathrm{const}\, e^{-\frac{bU}{D}x}. \qquad (10,15)$$

Для того чтобы (10,15) совпадало с распределением Больцмана, должно выполняться соотношение Эйнштейна для связи между коэффициентом диффузии и подвижностью

$$\frac{b}{D} = \frac{1}{kT}.$$

Поэтому (10,14) можно представить в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{D}{kT}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\rho + kT\frac{\partial \rho}{\partial x}\right) = -\frac{\partial j}{\partial x},$$

где

$$j = -D\frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{D}{kT}\frac{\partial U}{\partial x}\rho. \qquad (10,14')$$

В стационарном, но неравновесном состоянии $j \neq 0$.

Заметим, что в § 56 ч. III мы пришли уже фактически к формуле (10,14), исходя из наглядного рассмотрения процесса смещения броуновской частицы.

Интегрирование (10,13′) дает для распределения вероятностей

$$\rho(x,\ t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left\{-\frac{(x+vt)^2}{4Dt}\right\}dx,$$

т. е. распределение Гаусса, центр которого смещается со скоростью v.

В качестве другого примера рассмотрим термическое прохождение частиц через потенциальный барьер. Пусть система невзаимодействующих частиц находится в области минимума потенциальной энергии (в потенциальной яме). Выберем за начало отсчета дно ямы и положим вблизи дна ямы

$$U \simeq \frac{k_1x^2}{2}.$$

Частицы в потенциальной яме находятся в состоянии статистического равновесия, так что

$$n\,dx = w(0)\,e^{-\frac{U}{kT}}\,dx.$$

Вблизи точки минимума можно написать

$$n\,dx = w(0)\,e^{-\frac{U}{kT}}\,dx \approx w(0)\,e^{-\frac{k_1x^2}{2kT}}\,dx,$$

где $w(0)$ — вероятность найти частицу в точке $x = 0$.

Полное число частиц в яме

$$N = w(0)\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{k_1x^2}{2kT}}\,dx = w(0)\sqrt{\frac{2\pi kT}{k_1}}.$$

Мы распространили пределы интегрирования на интервал $(-\infty, \infty)$ ввиду быстрого спадания подынтегральной функции.

Пусть в области $x \sim 1$ потенциальная яма граничит с потенциальным барьером, вершина которого находится в точке $x = 1$. Будем считать, что высота барьера U_0 удовлетворяет неравенству

$$U_0 \gg kT. \qquad (10,16)$$

За потенциальным барьером частицы вновь попадают в потенциальную яму. Если высота барьера удовлетворяет неравенству (10,16), то число частиц, протекающих через барьер, весьма мало́. Тепловая диффузия через барьер является при этом настолько медленным процессом, что его можно считать стационарным.

Пользуясь (10,14′), находим для потока j

$$j = -\frac{kT}{D}\,\frac{w(0)\left(e^{-\frac{U}{kT}}\right)}{\int e^{\frac{U}{kT}}\,dx}\Bigg|_0^{\infty} = -\frac{kT}{D}\,\frac{w(0)\left(1 - e^{-\frac{\Delta U}{kT}}\right)}{\int e^{\frac{U}{kT}}\,dx},$$

где $(-\Delta U)$ — разность энергий между двумя ямами.

Вблизи максимума потенциальную энергию можно представить в виде

$$U = U_0 - \frac{k_2}{2}(x - x_{\max})^2.$$

Ввиду быстрого убывания подынтегрального выражения, можно распространить интегрирование на всю ось x-в. Тогда находим

$$\int e^{\frac{U}{kT}}\,dx = e^{\frac{U_0}{kT}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{k_2x^2}{2kT}}\,dx = e^{\frac{U_0}{kT}}\sqrt{\frac{2\pi kT}{k_2}}.$$

Соответственно,

$$j=\frac{kTw(0)}{D}\sqrt{\frac{k_2}{2\pi kT}}\,e^{-\frac{U_0}{kT}}\left(1-e^{\frac{\Delta U}{kT}}\right). \tag{10,17}$$

Разделив j на полное число частиц в точке $x=0$, находим вероятность того, что частица, находившаяся первоначально в одной потенциальной яме, пройдет через барьер и попадет в другую яму:

$$P=\frac{j}{N}=\frac{\sqrt{k_1k_2}}{2\pi D}\,e^{-\frac{U_0}{kT}}\left(1-e^{\frac{\Delta U}{kT}}\right). \tag{10,18}$$

Формула (10,18) применяется для расчета скоростей химических реакций. В этом случае ΔU представляет разность между энергиями исходных и конечных продуктов.

Мы в дальнейшем будем неоднократно иметь дело с медленными процессами и увидим, что их поведение описывается уравнениями типа Фоккера — Планка.

Вследствие своей общности, уравнение Фоккера — Планка не дает детальных сведений о поведении систем частиц. Оно имеет квазимакроскопический характер и содержит неизвестные коэффициенты, значение которых должно определяться на опыте или находиться на основе кинетического описания макроскопических систем.

§ 11. Основное кинетическое уравнение

Эволюция произвольной квазизамкнутой подсистемы определяется уравнением (2,3) для матрицы плотности. Получить его точное решение невозможно. Поэтому вместо точного уравнения для матрицы плотности в физической кинетике широко используется так называемое основное кинетическое уравнение, к выводу которого мы перейдем.

Рассмотрим замкнутую систему, состоящую из большого числа N взаимодействующих частиц. Будем считать, что взаимодействие между частицами во время $-\infty<t\leqslant 0$ отсутствовало и включено в момент $t=0$.

Волновая функция системы при $t=0$ может быть представлена разложением

$$\Psi_0=\sum c_m(0)\,\psi_m,$$

где ψ_m — система собственных функций некоторых операторов, описывающих систему частиц.

Взаимодействие между частицами приводит к изменению состояния системы и ее волновая функция изменяется во времени $\Psi_0\to\Psi(t)$. Волновая функция $\Psi(t)$ снова может быть