

Соответственно,

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

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:

$$P = \frac{j}{N} = \frac{V \sqrt{k_1 k_2}}{2\pi D} e^{-\frac{U_0}{kT}} \left(1 - e^{\frac{\Delta U}{kT}}\right). \quad (10,18)$$

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 квазимикроскопический 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 $-\infty < t \leq 0$ 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 $\Psi_0 \rightarrow \Psi(t)$. Волновая функция $\Psi(t)$ снова может быть

разложена по функциям

$$\Psi(t) = \sum c_i(t) \psi_i.$$

Будем считать взаимодействием слабым и воспользуемся теорией нестационарных возмущений.

Вероятность того, что в момент времени t система окажется в некотором i -м состоянии, дается величиной $|c_i(t)|^2$.

Согласно (55,10) ч. V

$$c_i(t) = c_i^{(0)} + c_i^{(1)} + \dots, \quad (11,1)$$

где

$$c_i^{(0)} = c_i(0); \quad |c_i^{(1)}(t)| = \left| \sum H'_{ik} c_k^{(0)} \frac{1 - e^{i/\hbar (\varepsilon_k - \varepsilon_i) t}}{2(\varepsilon_i - \varepsilon_k)} \right|,$$

а H'_{ik} — матричный элемент оператора взаимодействия \hat{H}' по волновым функциям ψ_i .

Перейдем теперь от квантовомеханического описания системы к статистическому. Для этого, как это было пояснено в § 2, заменим значения $|c_i(t)|^2$ их средним по времени значением $\overline{|c_i(t)|^2}$. При этом мы примем гипотезу случайных фаз (2,7). При усреднении суммы (11,1) все произведения $c_i^{(0)} c_k^{(1)}$ и $c_k^{(1)} c_{k'}^{(1)}$ обратятся в нуль. Тогда мы получим

$$\overline{|c_i^{(1)}(t)|^2} = |c_i^{(0)}|^2 + \sum |H'_{ik}|^2 |c_k^{(0)}|^2 D(t), \quad (11,2)$$

где

$$D(t) = 2 \frac{1 - \cos \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_k) t}{\hbar}}{(\varepsilon_i - \varepsilon_k)^2}. \quad (11,3)$$

Формула (11,2) определяет вероятность перехода частиц из k -го состояния в i -е за время t . Число частиц в k -м состоянии пропорционально $|c_k|^2$, поэтому

$$\Delta N_i^+ = \sum |H'_{ik}|^2 N_k D(t).$$

Здесь ΔN_i^+ — изменение числа частиц в i -м состоянии, связанное с приходом в него частиц из k -х состояний.

Баланс частиц в i -м состоянии можно написать в виде

$$\begin{aligned} \Delta N_i &= \Delta N_i^+ - \Delta N_i^- = \sum |H'_{ik}|^2 N_k(0) D(t) - \\ &- \sum |H'_{ki}|^2 N_i(0) D(t) = \sum |H'_{ik}|^2 (N_k(0) - N_i(0)) D(t). \end{aligned} \quad (11,4)$$

Первое слагаемое представляет число частиц, входящих в i -е состояние за время t , второе — число частиц, уходящих из него за это же время. Множитель $D(t)$, как мы видели в § 56 ч. V,

при $t \rightarrow \infty$ является одним из представлений δ -функции:

$$D(t) \rightarrow \frac{\pi}{2\hbar} t \delta(\epsilon_i - \epsilon_k). \quad (11,5)$$

Полагая, что время t достаточно велико для того, чтобы можно было воспользоваться формулой (11,5) и весьма малю с макроскопической точки зрения, мы можем написать:

$$\Delta N_i = \frac{\pi}{2\hbar} t \sum |H'_{ik}|^2 (N_k - N_i) \delta(\epsilon_i - \epsilon_k), \quad (11,6)$$

или, поскольку N_i — микроскопически определенная величина, можно заменить $\Delta N_i/t$ на производную и написать окончательно так:

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum W_{ik} (N_k - N_i), \quad (11,7)$$

где через W_{ik} обозначена вероятность перехода из k -го в i -е состояние

$$W_{ik} = \frac{2}{\pi\hbar} |H'_{ik}|^2 \delta(\epsilon_i - \epsilon_k). \quad (11,8)$$

Уравнение (11,7) носит название основного кинетического уравнения. Оно играет важнейшую роль в физической кинетике. Его можно переписать в эквивалентной форме, введя вместо числа частиц вероятность заполнения данного состояния w_i . Тогда имеем

$$\frac{dw_i}{dt} = \sum W_{ik} (w_k - w_i). \quad (11,9)$$

Подчеркнем, прежде всего, в чем состоит отличие кинетического уравнения (11,7) от точного уравнения для матрицы плотности (2,4). Кинетическое уравнение содержит только вероятность заполнения w_i , но не амплитуды вероятности. Иными словами, оно содержит только диагональные элементы матрицы плотности ρ_{nn} .

Мы привели этот вывод, в значительной мере повторяющий вывод формулы (56,11) ч. V, для того, чтобы были ясны сделанные предположения и границы применимости основного кинетического уравнения.

Мы начнем с обсуждения области применимости формулы (11,5). Переход к δ -функции осуществим, если интервал значений $\Delta\epsilon = \epsilon_i - \epsilon_k$ при всех i и k удовлетворяет условию

$$\Delta\epsilon \cdot t \sim \hbar.$$

В макросистеме $\Delta\epsilon < kT$, так что

$$t > \frac{\hbar}{kT}. \quad (11,10)$$

Как мы уже подчеркивали в квантовой механике, законы квантовой механики обратимы и не изменяются при замене $t \rightarrow (-t)$. Это находит свое отражение в симметрии вероятностей переходов или принципе детального равновесия:

$$W_{ik} = W_{ki}. \quad (11,11)$$

Мы видели в квантовой механике (см. § 98 ч. V), что принцип детального равновесия не связан с применением теории возмущений и конкретным видом \hat{H}' в формуле (11,9), но имеет совершенно общий характер.

Необратимость процессов в кинетике возникает при выполнении усреднения коэффициентов $|c_i(t)|^2$ по времени. Это усреднение основывается на гипотезе случайных фаз, которая лежит в основе приведенного вывода кинетического уравнения.

Гипотеза случайных фаз использована не только для начального состояния системы, но и для всех остальных состояний. По существу, картина эволюции, описываемая кинетическим уравнением (11,7), сводится к следующему:

из начального состояния 1, представляющего смешанное состояние, взаимодействие переводит систему за некоторое время в состояние 2. Затем происходит перемешивание фаз, после чего система из смешанного состояния 2 переходит в состояние 3 и так далее.

Применение теории возмущений ограничивает время t , для которого можно пользоваться формулой (11,8).

Допустим, что взаимодействие имеет характер столкновений и характеризуется некоторым временем τ . Тогда вероятность перехода должна удовлетворять условию

$$W\tau < 1.$$

Последнее неравенство можно представить в виде

$$W < \frac{1}{\tau} \sim \frac{\Delta e}{\hbar} \sim \frac{kT}{\hbar}. \quad (11,12)$$

Следует подчеркнуть, что, несмотря на широкую область применимости основного кинетического уравнения, положенные в его основу рассуждения и допущения представлялись не вполне убедительными.

Картина перемешивания фаз казалась недостаточно обоснованной и даже противоречивой. Действительно, если система после перехода «забывает» о своей предыстории, то непонятно, как в ней происходит односторонняя эволюция во времени.

В работах последних лет удалось получить гораздо более убедительный вывод основного кинетического уравнения, позволивший не только отказаться от гипотезы перемешивания

фаз, но дать ответ на общий вопрос о природе необратимых процессов.

Мы не можем в рамках этой книги изложить современную теорию и дать вывод кинетического уравнения. Можно лишь привести некоторые важнейшие идеи этой теории¹⁾.

Мы подчеркивали, что эволюция во времени макроскопических систем, обладающих весьма большим числом степеней свободы, принципиально отличается от соответствующих процессов в микроскопических системах, обладающих непрерывным спектром.

Система, испытывающая рассеяние в непрерывном спектре имеет бесконечно большую плотность уровней, иными словами, обладает бесконечно большим числом степеней свободы. Однако характер процессов рассеяния и процессов в макроскопических системах принципиально различен. Процессы рассеяния строго обратимы во времени, тогда как процессы в неравновесных макроскопических системах всегда обратимы. Таким образом, само по себе наличие в системе большого числа степеней свободы не означает еще необратимости. Оказалось, что различие между макроскопическими и микроскопическими системами с большим числом степеней свободы связано с особенностями вида гамильтониана.

Рассмотрим замкнутую макроскопическую систему, находящуюся в начальный момент времени в чистом состоянии. Гамильтониан системы частиц может быть представлен в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda U, \quad (11,13)$$

где \hat{H}_0 — гамильтониан в отсутствии взаимодействия. U представляет энергию взаимодействия, а λ — малый параметр.

В то время как в процессах рассеяния энергия взаимодействия имеет сингулярность в некоторых точках пространства, в макроскопических системах U распределено в пространстве во всем объеме системы и нигде не имеет особенностей. Это первая отличительная особенность макросистем.

В представлении Гейзенберга статистический оператор

$$\hat{\rho}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} \rho(0) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t}, \quad (11,14)$$

так что

$$\langle \hat{L} \rangle = \text{Sp} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} \hat{L} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} \rho(0) \right\}. \quad (11,15)$$

¹⁾ См., например, G. Chester, The theory of irreversible processes, Rep. Progr., Phys. XXVI, 411 (1963), Г. Честер, Теория необратимых процессов, «Наука», 1966.

Для гамильтониана вида (11,13) можно написать разложение:

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} + (-1)^n \lambda^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \times \\ \times U(t_1) U(t_2) \dots U(t_n), \quad (11,16)$$

где обозначено $U(t) = e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} U(0) e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}}$. Если подставить разложения (11,16) для $e^{\frac{i}{\hbar_0} \hat{H}t}$ и $e^{-\frac{i}{\hbar_0} \hat{H}t}$ в формулу (11,15), то она будет содержать слагаемые вида

$$\lambda^2 \text{Sp}\{U\hat{L}U\rho(0)\} = \lambda^2 \sum_k \rho(0) \langle \psi_i | U\hat{L}U | \psi_k \rangle \langle \psi_k | U\hat{L}U | \psi_i \rangle, \quad (11,17)$$

где ψ_k — система базисных функций гамильтониана \hat{H}_0 без взаимодействия.

Аналогичный вид будут иметь слагаемые, пропорциональные более высоким степеням λ .

Исследование выражений типа (11,17) показало, что при известных ограничениях на вид оператора U , они обнаруживают характерное поведение: благодаря тому, что энергия взаимодействия распределена по всему объему, занимаемому системой частиц, число слагаемых в сумме (11,17) по возбужденным состояниям при $i = l$ в N раз больше, чем при $i \neq l$.

В системе с очень большим числом частиц $N \rightarrow \infty$ (при N/V — конечном) это поведение суммы (11,17) приводит к появлению в ней множителя $\delta(\psi_i - \psi_l)$. Это позволяет оставить в полном выражении для среднего $\langle L \rangle$, представляющем бесконечный ряд, последовательность главных членов. Суммирование этих главных членов приводит автоматически к кинетическому уравнению (11,7). Такое поведение матричных элементов в (11,17) характерно только для систем с указанным свойством U . Оно не имеет места в соответствующих процессах рассеяния микросистем.

При этом выводе было показано, что применение гипотезы случайных фаз к промежуточным состояниям не требуется. Статистическое описание начального состояния предполагает случайное распределение фаз только этого состояния. Наконец, был выяснен смысл понятия «слабого взаимодействия». Именно слабость взаимодействия означает, что длительность процесса взаимодействия («столкновения») должна быть мала по сравнению с временем между двумя последовательными взаимодействиями.

Работы этого направления позволили не только подтвердить обоснованность и широкую область применимости основного кинетического уравнения, но также позволили установить и его связь с временным уравнением для матрицы плотности. К этому вопросу мы вернемся еще в дальнейшем.

§ 12. Обсуждение основного кинетического уравнения

Основной проблемой, стоящей перед статистической теорией необратимых процессов, является решение принципиального вопроса: каким образом возникает необратимость макроскопических процессов, если движение частиц, из которых состоит макроскопическая система, является обратимым.

Наряду с этой основной принципиальной проблемой перед статистической теорией необратимых процессов стоит более практическая и не менее важная задача получения кинетических законов и входящих в них кинетических коэффициентов.

Последнее десятилетие ознаменовалось большим прогрессом в обоих направлениях. В нашем изложении кинетической теории газов мы увидим, как решается проблема необратимости в простейшем случае идеального газа. Именно, движение частиц совершается по законам классической механики, которые инвариантны относительно замены t на $(-t)$. Необратимость возникла при рассмотрении системы за промежутки времени, весьма большие по сравнению со временем столкновения.

В предыдущем параграфе мы указали, что лишь в последнее время было найдено более или менее удовлетворительное решение принципиального вопроса — как возникает необратимость в поведении макроскопических систем и в чем заключается различие в описании процесса рассеяния в системе из малого числа частиц от взаимодействия в системах, содержащих очень большое число частиц. Иными словами, удалось сделать достаточно убедительно вывод основного кинетического уравнения.

В последующем изложении кинетической теории газов мы снова вернемся к вопросу о необратимости и разберем его на примере этой, сравнительно более простой системы.

Пока же мы обсудим свойства основного кинетического уравнения на некоторых элементарных примерах. Простота основного кинетического уравнения является обычно кажущейся. Вероятности перехода W_{ik} зависят от чисел N_i и N_k . Это особенно наглядно будет видно в последующих параграфах, где будет показано, что в идеальном газе изменение состояния частиц происходит при столкновениях, прежде всего попарных. В последнем случае вероятность перехода пропорциональна числу сталкивающихся частиц в обоих состояниях. Если пе-