1992 ЖУРНАЛ ТЕХНИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ Том 62, в. 1
1992 JOURNAL OF TECHNICAL PHYSICS Vol. 62, N 1

01

H-ТЕОРЕМА ДЛЯ НЕИЗОТРОПНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ НАЛИЧИИ ВЫДЕЛЕННОГО НАПРАВЛЕНИЯ В ПРОСТРАНСТВЕ

А. Я. Эндер

Рассматривается кинетическое уравнение для неизотропных частиц при наличии выделенного направления в пространстве. Для произвольной зависимости сечения рассеяния от углов между относительной скоростью до и после столкновения с выделенным направлением проводится доказательство H-теоремы. Показано, что такое доказательство может быть проведено на основе связей между сечениями прямого и обратного процессов, вытекающих из симметрии процесса рассеяния по отношению к обращению времени. Производство энтропии оказывается положительным для каждого канала взаимодействия по отдельности. Выведенные при доказательстве H-теоремы формулы будут полезны при вычислении интеграла столкновений и скорости изменения различных молекулярных признаков для неизотропных частиц.

Из условия равновесия максвелл-больцмановского распределения могут быть получены связи между усредненными сечениями прямого и обратного процессов [1, 2]. Возникает вопрос, достаточно ли этих условий для доказательства H-теоремы. Особенно важен этот вопрос при наличии в пространстве выделенного направления, которое может быть задано, например, внешним полем. В качестве примера будем рассматривать случай, когда в системе имеется магнитное поле. Именно в этом случае нарушается принцип микроскопического детального баланса [3], который используется при стандартном выводе кинетического уравнения [4] и при доказательстве H-теоремы.

При наличии достаточно сильного магнитного поля снимается вырождение и каждый сорт частиц характеризуется вполне определенной проекцией момента на ось $\mathbf{h}$, направленную вдоль магнитного поля. Такие частицы оказываются, вообще говоря, неизотропными и потенциал их взаимодействия не обладает центральной симметрией.

В [5] утверждается, что для доказательства H-теоремы достаточно использования некоторых усредненных по всем состояниям частиц связей между сечениями, которые следуют из унитарности S-матрицы. Это же доказательство в несколько иных обозначениях приводится в [6]. Метод доказательства, основанный на использовании математического тождества

$$1 - y + \ln y \leq 0\,, \qquad (1)$$

как отмечается в [6], был предложен Паули. При этом по сути доказательства суммируется вклад в производство энтропии всех столкновительных процессов. Несмотря на всю простоту и изящность этого доказательства, от него остается некоторая неудовлетворенность. По существу в [5] доказывается, что в системе при учете всех взаимодействий энтропия возрастает. Однако это не исключает, что какой-то из каналов взаимодействия приводит к убыванию энтропии и оно компенсируется возрастанием в другом канале. Такая ситуация представляется противоречащей общим принципам термодинамики. Кроме того, в [5] доказательство проводилось при отсутствии в системе выделенного направления. Соотношения из [1, 2], занимая промежуточное положение между соотношениями Штюкельберга [5] и детальным балансом, позволяют провести доказательство H-теоремы для отдельного канала взаимодействия. В общем случае для бинарных реакций канал взаимодействия — это некоторая реакция $a + b \rightleftarrows c + d$, где частицы

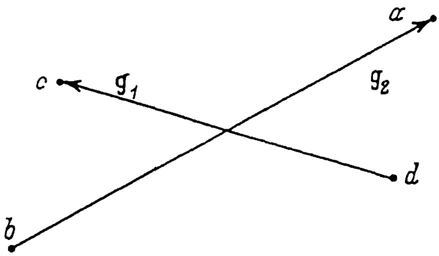

Рис. 1. Изменение относительной скорости при взаимодействии частиц по каналу $a+b \rightleftarrows c+d$.

a, b, c, d могут отличаться или химическим, или энергетическим состоянием.

Если в системе имеется магнитное поле, направленное по оси $\mathbf{h}$, то частицы с различными проекциями момента на эту ось имеют различную энергию и в равновесии в соответствии с формулой Больцмана имеют различную заселенность. Условия равновесия такой системы можно исследовать так же, как и в обычной системе с неупругими бинарными столкновениями [1], при одном существенном отличии: сечения столкновений зависят от направления относительной скорости. Дифференциальное сечение зависит теперь от углов между осью $\mathbf{h}$ и относительными скоростями до и после столкновения. С учетом этого обстоятельства связи между полными сечениями имеют вид [2]

$$\left(1-\frac{\delta ab}{2}\right)\sum\left(a,b,x_h\,|\,c,d\right)\mu_{ab}^2 g_2^2=\left(1-\frac{\delta cd}{2}\right)\sum\left(c,d\,|\,a,b,x_h\right)\mu_{cd}^2 g_1^2\,,$$

$$\left(1-\frac{\delta ab}{2}\right)\sum\left(a,b\,|\,c,d,x_h\right)\mu_{ab}^2 g_2^2=\left(1-\frac{\delta cd}{2}\right)\sum\left(c,d,x_h\,|\,a,b\right)\mu_{cd}^2 g_1^2, \tag{2}$$

$$\frac{\mu_{cd}}{2}g_1^2=\frac{\mu_{ab}}{2}g_2^2+E_a+E_b-E_c-E_d\,,$$

$$\mu_{cd}=\frac{m_c m_d}{m_c+m_d};\ \mu_{ab}=\frac{m_a m_b}{m_a+m_b};\ \delta_{ab}=\begin{cases}1, & a=b,\\ 0, & a\neq b\,.\end{cases} \tag{3}$$

Здесь относительные скорости g_1 и g_2 обозначены в соответствии с рис. 1, x_h — косинус угла между направлением соответствующей скорости и осью $\mathbf{h}$, E_i — внутренняя энергия частицы сорта i. Для определенности предполагаем, что $g_2 \geq g_1$. Здесь в первом соотношении слева проведено усреднение по всем углам разлета, а справа — по всем углам до столкновения. При отсутствии выделенного направления сечения не зависят от x_h, а связи между сечениями (2) в этом случае выведены в [7] из симметрии процесса рассеяния по отношению к обращению времени. В [1] показано, что для изотропных частиц эти связи являются необходимыми условиями для равновесия максвелл-больцмановского распределения. Введем единичный вектор $\mathbf{e}$ вдоль относительной скорости частиц и обозначим единичные векторы вдоль $\mathbf{g}_1$ и $\mathbf{g}_2$ через $\mathbf{e}_1$ и $\mathbf{e}_2$. Часто будем обозначать $\mathbf{g}_1=\mathbf{g}$. В общем случае дифференциальное сечение рассеяния может зависеть, кроме величины g, от направлений $\mathbf{e}_1$ и $\mathbf{e}_2$. Сохраним в обозначении дифференциального сечения только по одному из индексов пары частиц до и после столкновения. Для дальнейшего удобно выделить из сечения рассеяния угловую часть. Тогда

$$\sigma_{a,c}\left(\mathbf{e}_1\,|\,\mathbf{e}_2;\,g\right)=\bar{\sum}_{a,c}(g)J_{a,c}(\mathbf{e}_1\,|\,\mathbf{e}_2;\,g)\,,$$

$$J_{a,c}\left(\mathrm{e}_1, \mathrm{e}_2; g\right) = J\left(a, b, \mathrm{e}_1 \,|\, c, d, \mathrm{e}_2; g\right). \qquad (4)$$

Здесь $\bar{\sum}$ обозначает усредненное по углам столкновения и проинтегрированное по углам разлета дифференциальное сечение. Следовательно,

$$\frac{1}{4\pi}\int J_{a,c}\left(\mathrm{e}_1, \mathrm{e}_2; g\right) d\mathrm{e}_1 d\mathrm{e}_2 = 1 \,. \qquad (5)$$

Часто для краткости аргумент g функции $J_{a,c}\,(\mathrm{e}_1 | \mathrm{e}_2; g)$ будем опускать. Введем обозначения $J\,(\mathrm{e}_1 | \cdot)$, $J\,(\cdot | \mathrm{e}_2)$ для функции J, усредненной соответственно по углам разлета или столкновения. Зависимость угловой части рассеяния от двух векторов e_1 и e_2 связана с неизотропностью частиц. Наличие внешнего поля приводит к тому, что каждый сорт частиц обладает своей неизотропностью. Наглядно это можно представить так, что некоторые сорта частиц вытянуты вдоль поля, а другие сжаты по этой оси. При наличии одного выделенного направления h функция J инвариантна относительно поворота вокруг этого направления, т. е. зависит не от четырех углов, определенных векторами e_1 и e_2, а только от трех. Это углы векторов e_1, e_2 относительно h и ε — угол между плоскостями $(\mathrm{e}_1, \mathrm{h})$ и $(\mathrm{e}_1, \mathrm{h})$. Обозначим

$$x_1 = \cos\left(\widehat{\mathrm{e}_1, \mathrm{h}}\right), x_2 = \cos\left(\widehat{\mathrm{e}_2, \mathrm{h}}\right) .$$

Тогда

$$J\left(\mathrm{e}_1, \mathrm{e}_2\right) = J\left(x_1 | x_2; \varepsilon\right)$$

Угол ε может выступать в качестве полярного угла как при интегрировании по e_1, так и по e_2. Из (2) помимо связи между усредненными сечениями

$$\left(1 - \frac{1}{2}\delta_{ab}\right) \bar{\sum}_{a,c}\mu_{ab}^2 g_2^2 = \left(1 - \frac{1}{2}\delta_{cd}\right) \bar{\sum}_{c,a}\mu_{cd}^2 g_1^2 \qquad (6)$$

следует

$$J_{a,c}\left(x_2 | \cdot\right) = J_{c,a}(\cdot | x_2) \,,$$
$$J_{c,a}\left(x_1 | \cdot\right) = J_{a,c}(\cdot | x_1) . \qquad (7)$$

Условию микроскопического детального баланса соответствует инвариантность функции J относительно перестановки $\mathrm{e}_1 \rightleftarrows \mathrm{e}_2$ или в наших обозначениях

$$J_{a,c}\left(\mathrm{e}_2 | \mathrm{e}_1\right) = J_{c,a}\left(\mathrm{e}_1 | \mathrm{e}_2\right); \qquad (8)$$
$$J_{a,c}\left(x_2 | x_1; \varepsilon\right) = J_{c,a}\left(x_1 | x_2; -\varepsilon\right) . \qquad (9)$$

Из обратимости уравнений движения по времени следует, что сечение рассеяния инвариантно относительно одновременной замены $\mathrm{e}_1 \to -\mathrm{e}_2$, $\mathrm{e}_2 \to -\mathrm{e}_1$ и $\mathrm{h} \to -\mathrm{h}$ [3], что в наших обозначениях дает

$$J\left(x_1 | x_2; \varepsilon\right) = J\left(x_2 | x_1; \varepsilon\right). \qquad (10)$$

Таким образом, (2), (6) и (7) вытекают из обратимости уравнений движения по времени.

Для упрощения выкладок будем считать, что все частицы a, b, c, d различны и имеют равную массу. Выделим из множества столкновений такие, при которых относительная скорость g_2 между частицами a и b одна и та же по абсолютной величине. В силу закона сохранения энергии постоянной оказывается и величина относительной скорости g_1 между частицами c и d.

Рассмотрим прежде всего случай, когда $E_a + E_b = E_c + E_d$, т. е. $|\mathrm{g}_2| =$

$= |g_1| = g$. Закону сохранения импульса соответствует сохранение неизменной скорости центра инерции $v_ц$; акту столкновения соответствует поворот вектора относительной скорости (рис. 2).

Вычислим теперь, как изменяется функция распределения частиц сорта a в точке v_1 за счет столкновений по выбранному нами каналу j. Можно записать

$$\left.\frac{df^a(v_1)}{dt}\right|_j = \int_0^\infty g^3 \bar{\sum}_j (g)\, R^a_{j,g}(v_1)\, dg = R^a_{+j} - R^a_{-j}\,, \tag{11}$$

$$R^a_{j,g}(v_1) = R^a_{+j,g}(v_1) - R^a_{-j,g}(v_1)\,. \tag{12}$$

Здесь $R^a_{\pm j,g}(v_1)$ — величины, пропорциональные скорости образования и исчезновения частиц сорта a в точке v_1 за счет столкновений по данному каналу j при фиксированном значении относительной скорости g; $R^a_{\cdot}$ — соответствующие величины, проинтегрированные с $\bar{\Sigma}(g)$ по g. При вычислении $R^a_{-j,g}$ не важно знать, как повернется вектор e после столкновения, а достаточно установить сам факт столкновения, следовательно, в это выражение входит сечение, проинтегрированное по углам разлета,

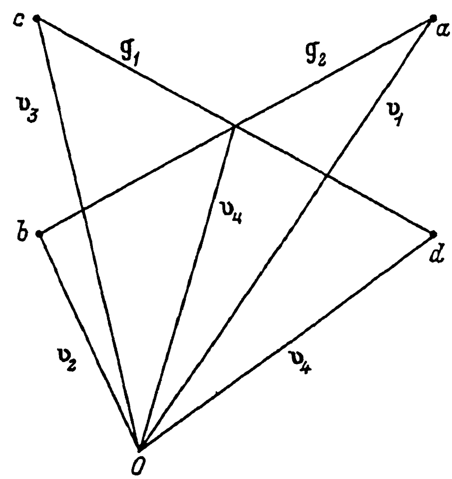

Рис. 2. Диаграмма рассеяния для частиц равной массы и неизменной величине относительной скорости. (0 —начало отсчета).

$$R^a_{-j,g}(v_1) = 4\pi \int de_2\, f^a(v_1)\, f^b(v_2)\, J_{a,c}(x_2 | \cdot)\,. \tag{13}$$

Здесь скорость v_1 фиксирована, а скорость $v_2 = v_1 - g_2$. Интегрирование по e_2 представляет собой перебор всех допустимых положений $v_ц$, поскольку вектор e_2 характеризует взаимное расположение $v_ц$ и v_1. При вычислении $R^a_{+j,g}$ также необходимо перебрать все возможные положения $v_ц$, т. е. выполнить интегрирование по e_2, поскольку в этом случае положение $v_ц$ относительно v_1 определяется направлением разлета частиц e_2. Кроме того, необходимо при фиксированном положении $v_ц$ перебрать все возможные направления e_1 с учетом вероятности поворота вектора e из e_1 в e_2

$$R^a_{+j,g} = \iint de_1 de_2\, f^c(v_3)\, f^d(v_4)\, J_{c,a}(x_1 | x_2; \varepsilon)\,. \tag{14}$$

Используя (7), имеем

$$J_{a,c}(x_2 | \cdot) = J_{c,a}(\cdot | x_2) = \frac{1}{4\pi} \int J_{c,a}\left(x_1 | x_2; \varepsilon\right) de_1$$

и, следовательно,

$$R^a_{j,g}(v_1) = \iint de_1 de_2 \left(f^c(v_3) f^b(v_4) - f^a(v_1) f^b(v_2)\right) J_{a,c}(x_1 | x_2; \varepsilon)\,. \tag{15}$$

Здесь v_1 фиксирована, а остальные скорости в соответствии с рис. 2 определяются следующим образом:

$$v_2 = v_1 - g_2,\ v_ц = v_1 - g_2/2,\ v_3 = v_ц + g_1/2,\ v_4 = v_ц - g_1/2\,. \qquad (16)$$

Выражение $R^b_{j,g}(v_2)$ совпадает с (15) с одним отличием, что интегрирование выполняется при $v_2 = \mathrm{const}$. С той же оговоркой совпадают между собой и выражения для $R^c_{j,g}(v_3)$ и $R^d_{j,g}(v_4)$

$$R^c_{j,g}(v_3) = \iint de_1 de_2 \left(f^a(v_1) f^b(v_2) - f^c(v_3) f^d(v_4)\right) J_{a,c}(x_2 | x_1; -\varepsilon)\,. \qquad (17)$$

Выпишем теперь вклад в изменение некоторого молекулярного признака из-за столкновения по каналу j. Используя (11), получаем

$$\frac{d\langle G\rangle_j}{dt} = \int_0^\infty g^3 \bar{\sum_j}(g) \langle \dot{G}\rangle_{j,g}\, dg\,. \qquad (18)$$

Здесь

$$\langle \dot{G}\rangle_{j,g} = \langle \dot{G}^a\rangle_{j,g} + \langle \dot{G}^b\rangle_{j,g} + \langle \dot{G}^c\rangle_{j,g} + \langle \dot{G}^d\rangle_{j,g}\,, \qquad (19)$$

где

$$\langle \dot{G}^a\rangle_{j,g} = \int R^a_{j,g}(v_1)\, G^a(v_1)\, dv_1\,, \qquad (20)$$

и для произвольного i ($i = a, b, c, d$) величина скорости изменения молекулярного признака частиц сорта i при фиксированных значениях i и g

$$\langle \dot{G}^i\rangle_{j,g} = \int R^i_{j,g}(v_1)\, G^i(v_1)\, dv_1\,. \qquad (21)$$

Функции $G^i(v)$ — это некоторые функции от скорости. Если

$$G^i(v) = -k \ln f^i(v)\,, \qquad (22)$$

где k — постоянная Больцмана, то по формулам (18)—(21) можно вычислить производство энтропии за счет взаимодействия по каналу j, т. е. $(dS/dt)\big|_j$. В интегралах (20), (21) можно перейти к интегрированию по $v_ц$. Для этого, например, в (20) интеграл по v_1 можно записать в качестве внутреннего интеграла. Тогда при фиксированных g, e_1, e_2 имеем $v_1 = v_ц + g_2/2$, где $g_2/2$ — постоянный сдвиг. Если теперь при интегрировании по v_1 или $v_ц$ выбрать декартовы координаты с одной из осей, направленной вдоль e_2, то эквивалентность интегрирования по v_1 и $v_ц$ становится очевидной.

Используя выражение для $R^i_{j,g}(v_1)$ (15), (17), имеем

$$\begin{aligned}\langle \dot{G}\rangle_{j,g} = \int dv_ц \iint de_1 de_2 \left(G^a(v_1) + G^b(v_2)\right)\left(f^c(v_3) f^d(v_4) - f^a(v_1) f^b(v_2)\right) \times \\ \times J_{c,a}(x_1 | x_2; \varepsilon) + \left(G^c(v_3) + G^d(v_4)\right)\left(f^a(v_1) f^b(v_2) - f^c(v_3) f^d(v_4)\right) \times \\ \times J_{a,c}(x_2 | x_1; -\varepsilon)\,. \end{aligned} \qquad (23)$$

Если бы выполнялись соотношения детального баланса (8), (9), то в (23) можно было бы, следуя Больцману, еще раз поменять обозначения скоростей и записать интегральную лемму в стандартном виде, что позволило бы легко доказать H-теорему. Тем не менее и выражение (23) может быть использовано для доказательства H-теоремы. Переход от (23) к более симметричному выражению осуществим следующим образом. Обратим внимание, что в членах, возникших из уходных членов (13), одно из интегрирований по углам относится только к угловой части рассеяния и не касается сомножителей, зависящих от функции распределения. В соответствующих членах можно сделать замену под знаком интеграла. Используя (7), получаем

$$\frac{1}{4\pi}\int J_{c,a}(x_1|x_2;\varepsilon)\,de_1 = J_{c,a}(\cdot|x_2) = J_{a,c}(x_2|\cdot) = \frac{1}{4\pi}\int J_{a,c}(x_2|x_1;-\varepsilon)de_1\,,$$

$$\frac{1}{4\pi}\int J_{a,c}(x_2|x_1;-\varepsilon)de_2 = J_{a,c}(\cdot|x_1) = J_{c,a}(x_1|\cdot) =$$

$$= \frac{1}{4\pi}\int J_{a,c}(x_1|x_2;-\varepsilon)de_2\,. \tag{24}$$

Тогда из (23) получаем

$$<\dot{G}>_{j,g} = \int d\mathrm{v}_{\text{ц}}\int\int de_1 de_2\Big(G^a(\mathrm{v}_1) + G^b(\mathrm{v}_2) - G^c(\mathrm{v}_3) + G^d(\mathrm{v}_4)\Big)f^c(\mathrm{v}_3)f^d(\mathrm{v}_4)\times$$

$$\times\, J_{c,a}(x_1|x_2;\varepsilon) + \Big(G^c(\mathrm{v}_3) + G^d(\mathrm{v}_4) - G^a(\mathrm{v}_1) - G^b(\mathrm{v}_2)\Big)f^a(\mathrm{v}_1)\,f^b(\mathrm{v}_2)\times$$

$$J_{a,c}(x_2|x_1;-\varepsilon)\,. \tag{25}$$

Из этого соотношения следует в частности, что если в процессе столкновения некоторый молекулярный признак сохраняется, то соответствующая величина $<G>_{j,g}$ обращается в нуль. Выпишем закон сохранения числа частиц, подставив в (23) $G = 1$. В результате получаем

$$\int d\mathrm{v}_{\text{ц}}\int\int de_1 de_2(f^c(\mathrm{v}_3)f^d(\mathrm{v}_4) - f^a(\mathrm{v}_1)\,f^b(\mathrm{v}_2)\,J_{c,a}(x_1|x_2;\varepsilon) +$$

$$+\, f^a(\mathrm{v}_1)\,f^b(\mathrm{v}_2) - f^c(\mathrm{v}_3)\,f^d(\mathrm{v}_4))\,J_{a,c}(x_2|x_1;-\varepsilon) = 0\,. \tag{26}$$

Обозначим

$$y_1 = \frac{f^a(\mathrm{v}_1)f^b(\mathrm{v}_2)}{f^c(\mathrm{v}_3)f^d(\mathrm{v}_4)}\,, \qquad y_2 = \frac{1}{y_1}\,. \tag{27}$$

Тогда (26) можно переписать в виде

$$\int d\mathrm{v}_{\text{ц}}\int\int de_1 de_2\,((1-y_1)f^c(\mathrm{v}_3)\,f^d(\mathrm{v}_4)\,J_{c,a}(x_1|x_2;\varepsilon) +$$

$$+\,(1-y_2)\,f^a(\mathrm{v}_1)\,f^b(\mathrm{v}_2)\,J_{a,c}(x_2|x_1;-\varepsilon)) = 0\,. \tag{28}$$

Подставляя в (25) в качестве молекулярного признака (22), получаем

$$<\dot{S}>_{j,g} = -k\int d\mathrm{v}_{\text{ц}}\int\int de_1 de_2(\ln y_1 f^c(\mathrm{v}_3)\,f^d(\mathrm{v}_4)\,J_{c,a}(x_1|x_2;\varepsilon)\times$$

$$\times\,\ln y_2 f^a(\mathrm{v}_1)\,f^b(\mathrm{v}_2)\,J_{a,c}(x_2|x_1;-\varepsilon)\,. \tag{29}$$

Умножим тождество (28) на k и вычтем его из (29). Тогда получим

$$<\dot{S}>_{j,g} = k\int d\mathrm{v}_{\text{ц}}\int\int de_1 de_2((y_1 - 1 - \ln y_1)\,f^c(\mathrm{v}_3)\,f^d(\mathrm{v}_4)\,J_{c,a}(x_1|x_2;\varepsilon) +$$

$$+\,(y_2 - 1 - \ln y_2)\,f^c(\mathrm{v}_3)\,f^d(\mathrm{v}_2)\,J_{a,c}(x_2|x_1;-\varepsilon))\,. \tag{30}$$

Поскольку функции $J(x_1|x_2;\varepsilon)$, $f^a(v_2)$ и $f^b(v_3)$ имеют смысл вероятностей, то они не могут быть меньше нуля. Для любых положительных y выполнено неравенство (1), причем $y-1-\ln y = 0$ только при $y = 1$. Следовательно, подынтегральное выражение в (30) неотрицательно и $<\dot{S}>_{j,g} \geq 0$.

Рассмотрим теперь канал $a + b \rightleftarrows c + d$ в случае, когда внутренняя энергия не сохраняется. Для определенности будем считать, что $E_a + E_b > E_c + E_d$. Это значит, что величины относительных скоростей связаны соотношением

$$g_2^2 = g_1^2 + \frac{4}{m}E_p, \quad E_p = E_c + E_d - E_a - E_b \,. \tag{31}$$

Основные изменения по сравнению с предыдущим связаны с интегрированием по g. Так, если частицы до столкновения были в состояниях a и b, т. е. процесс идет с поглощением поступательной энергии, то интегрирование по g_2 надо проводить не от 0, а от $2(E_p/m)^{1/2}$. Теперь для частиц сорта a в точке v_1 имеем

$$R^a_{-j}(v_1) = \int\limits_{2\sqrt{E_p/m}}^{\infty} g_2^3 \overline{\sum} \left(a, b | c, d\right) R^a_{-j,g}(v_1) dg_2 \,, \tag{32а}$$

$$R^a_{+j}(v_1) = \int\limits_0^{\infty} g_1^3 \overline{\sum} \left(c, d | a, b\right) R^a_{+j,g}(v_1) dg_1 \tag{32б}$$

Формулы для $R^a_{-j,g}(v_1)$ и $R^a_{+j,g}(v_1)$ полностью совпадают с (13), (14), а скорости $v_ц, v_2, v_3, v_4$ по заданным v_1, g_1, g_2 определяются с помощью (16), где только надо учитывать, что $|g_1| \neq |g_2|$. В (32а) можно перейти от интегрирования по g_2 к интегрированию по g_1. Из (32) следует, что $g_2 dg_2 = g_1 dg_1$. Учтем также, что

$$g_2^2 \overline{\sum} \left(a, b | c, d\right) = g_1^2 \overline{\sum} \left(c, d | a, b\right) . \tag{33}$$

После перехода к интегрированию по g_1 нижний предел интегрирования становится равным нулю. Если перейти к интегрированию по g_1, воспользовавшись (31)—(33) и обозначив $g_1^2 \overline{\Sigma} \left(a, b | c, d\right) = g^2 \overline{\Sigma}_j$, то выражения $R^a_{-j}(v_1)$ и $R^a_{+j}(v_1)$ будут полностью совпадать с соответствующими выражениями без изменения внутренней энергии. Тогда, так же как раньше, выводятся кинетические уравнения в симметричной форме (15) и вся остальная часть доказательства H-теоремы остается в силе.

Незначительные изменения возникают, если на одном из концов реакции частицы оказываются одинаковыми. В [1] показано, что в приходном члене, связанном с реакцией $c + d \rightarrow a + b$, имеется коэффициент $(1 + \delta_{ab}) \cdot (1 - \delta_{cd/2})$. Рассмотрим в качестве канала j реакцию $a + a \rightleftarrows c + d$. В этом случае перед $R^a_{+j}(v_1)$ появляется коэффициент 2. Если выразить с помощью (2) $\overline{\Sigma}(a,a|c,d)$ через $\overline{\Sigma}(c,b|a,a) = \overline{\Sigma}_j$, то коэффициент 2 появится и перед $R^a_{-j}(v_1)$. Таким образом, вместо (11) имеем

$$\left.\frac{df^a(v_1)}{dt}\right|_j = 2\int\limits_0^{\infty} g^3 \overline{\sum}_j (g) R^a_{j,g}(v_1) dg \,, \tag{34}$$

где $R^a_{j,g}(v_1)$ определяется по (12)—(15) заменой $f^b(v)$ на $f^a(v)$.

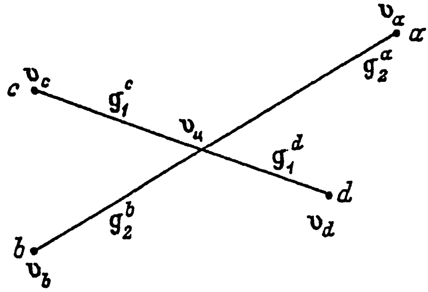

Рис. 3. Диаграмма рассеяния при изменении масс частиц в ходе столкновения.

В этих же обозначениях формулы для $df^c(\mathrm{v}_3)/dt\,\big|_j$ и $df^d(\mathrm{v}_4)/dt\,\big|_j$ совпадают с предыдущими с заменой $f^b(\mathrm{v})$ на $f^a(\mathrm{v})$.

При вычислении скорости изменения молекулярного $<\dot{G}^a>_{j,\,g}$ также получим удвоенное выражение, которое симметрично относительно замены $\mathrm{v}_1 \rightleftarrows \mathrm{v}_2$. После формальной замены переменных под знаком интегрирования по e_1 и e_2 получим

$$<\dot{G}^a>_{j,\,g} = \int d\mathrm{v}_ц \int\int d\mathrm{e}_1 d\mathrm{e}_2 \Big(G^a(\mathrm{v}_1) + G^a(\mathrm{v}_2)\Big) \times$$

$$\times\ \Big(f^c(\mathrm{v}_3)\, f^d(\mathrm{v}_4) - f^a(\mathrm{v}_1)\, f^a(\mathrm{v}_2)\Big)\ J_{c,\,a}(x_1 \,|\, x_2;\, \varepsilon)\,. \tag{35}$$

Тогда для $<\dot{G}>_{j,\,g}$ приходим к формуле (23) с заменой индекса b на a. Дальнейшее доказательство H-теоремы остается без изменений.

Рассмотрим теперь самый общий случай, когда не только $E_p \neq 0$, но и все массы частиц различны. В этом случае величины g_1 и g_2 различаются не только из-за перехода части внутренней энергии в поступательную, но и в связи с возможным отличием приведенных масс μ_{ab} и μ_{cd} (3). Кроме того, теперь центр инерции делит скорости g_1 и g_2 не пополам, а обратно пропорционально массам (рис. 3).

$$g_2^a = |\mathrm{v}_a - \mathrm{v}_ц|\,,\ g_2^b = |\mathrm{v}_b - \mathrm{v}_ц|\,,\ g_1^c = |\mathrm{v}_c - \mathrm{v}_ц|\,,\ g_1^d = |\mathrm{v}_d - \mathrm{v}_ц|\,,$$

$$g_2^a / g_2^b = m_b / m_a, \quad g_1^c / g_1^d = m_d / m_c$$

$$g_2^a + g_2^b = g_2, \quad g_1^c + g_1^d = g_1\,. \tag{36}$$

Отсюда следует

$$g_2^a = \frac{m_b}{m_a + m_b} g_2, \quad g_2^b = \frac{m_a}{m_a + m_b} g_2,$$

$$g_1^c = \frac{m_d}{m_c + m_d} g_1, \quad g_1^d = \frac{m_c}{m_a + m_d} g_1. \tag{37}$$

С учетом (3) теперь имеем

$$R^a_{-j}(\mathrm{v}_1) = \int\limits_{\sqrt{2E_p/\mu_{ab}}}^{\infty} g_2^3 \,\overline{\sum}\ \big(a, b \,|\, c, d\big)\ R^a_{-j,\,g}(\mathrm{v}_1)\, dg_2\,, \tag{38a}$$

$$R_{+j}^{a}(\mathrm{v}_1) = \int\limits_0^\infty g_1^3 \overline{\sum} \left(c, d \mid a, b\right) R_{+j,g}^{a}(\mathrm{v}_1) dg_1 . \tag{38б}$$

Используя (2) и (3), перейдем в (38а) от переменной g_2 к переменной g_1

$$R_{-j}^{a}(\mathrm{v}_1) = \int\limits_0^\infty g_1^3 \overline{\sum} \left(c, d \mid a, b\right) \left(\frac{\mu_{cd}}{\mu_{ab}}\right)^3 R_{-j}^{a}(v_1) dg_1 . \tag{39}$$

Поскольку $m_a + m_b = m_c + m_d$, то имеем

$$\left(\frac{\mu_{cd}}{\mu_{ab}}\right)^3 = \left(\frac{m_c m_d}{m_a m_b}\right)^3 \tag{40}$$

Из (12), (38), (39) и (40) следует, что определить следующим образом:

$$R_{j,g}^{a}(\mathrm{v}_1) = \iint d\mathrm{e}_1 d\mathrm{e}_2 \left(f^{c}(\mathrm{v}_3) f^{d}(\mathrm{v}_4) - \left(\frac{m_c m_d}{m_a m_b}\right)^3 f^{a}(\mathrm{v}_1) f^{b}(\mathrm{v}_2) \right) \times$$
$$\times J_{c,a}\left(x_1 \mid x_2; \varepsilon\right). \tag{41}$$

Для $R_{j,g}^{c}(\mathrm{v}_1)$ вместо (17) имеем

$$R_{j,g}^{c}\left(\mathrm{v}_3\right) = \iint d\mathrm{e}_1 d\mathrm{e}_2 \left(\left(\frac{m_c m_d}{m_a m_b}\right)^3 f^{a}(\mathrm{v}_1) f^{b}(\mathrm{v}_2) - f^{c}(\mathrm{v}_3) f^{d}(\mathrm{v}_4) \right) \times$$
$$\times J_{a,c}(x_2 \mid x_1; -\varepsilon) \tag{42}$$

При вычислении производства энтропии необходимо сделать несколько замечаний. Как известно [8], определение энтропии в виде среднего от $G^{i}(\mathrm{v}) = -k \ln f^{i}(\mathrm{v})$ не совсем корректно, поскольку под знаком логарифма стоит размерная величина и при изменении единицы измерения будет меняться и энтропия. Как правило, при вычислении изменения энтропии при бинарных реакциях это несущественно. Однако в случае изменения массы частиц в ходе реакции необходимы уточнения. При точном определении энтропии под знаком логарифма должна стоять вероятность попадания частицы в элементарную квантовую ячейку в фазовом пространстве. Объем этой ячейки — $(2\pi\hbar^3)$, где $\hbar$ — постоянная Планка. Вероятность попадания в такую ячейку определяется как
$(2\pi\hbar)^3 \rho\ (\mathrm{p})$, где $\rho\ (\mathrm{p})$ — функция распределения по импульсам. При использовании функции распределения по скоростям вероятность определяется как $(2\pi\hbar / m_i)^3 f^{i}(\mathrm{v})$, а в качестве молекулярного признака при вычислении энтропии вместо (22) следует использовать

$$G^{i}(\mathrm{v}) = -k \ln \left((2\pi\hbar / m_i)^3 f^{i}(\mathrm{v})\right). \tag{43}$$

Используя это определение, (41), (42) и совершая преобразование по аналогии с (25)—(30), получим

$$<\dot{S}>_{j,g} = k\int d\mathrm{v}_{\text{ц}} \iint d\mathrm{e}_1 d\mathrm{e}_2 \big((y_1 - 1 - \ln y_1) f^{c}(\mathrm{v}_3) f^{d}(\mathrm{v}_4) J_{c,a}(x_1 \mid x_2; \varepsilon) +$$
$$+ (y_2 - 1 - \ln y_2) \left(\frac{m_c m_d}{m_a m_b}\right)^3 f^{a}(\mathrm{v}_1) f^{b}(\mathrm{v}_2) J_{c,a}(x_1 \mid x_2; -\varepsilon)\big), \tag{44}$$

где

$$y_1 = \left(\frac{m_c m_d}{m_a m_b}\right)^3 \frac{f^a(v_1)\, f^b(v_2)}{f^c(v_3)\, f^d(v_4)}, \quad y_2 = \frac{1}{y_1}. \tag{45}$$

Таким образом, для любого канала взаимодействия при двойных столкновениях можно доказать H-теорему при постоянном g, т. е. производство энтропии при фиксированных значениях j и g оказывается положительным. После интегрирования по g отсюда вытекает положительность производства энтропии для каждого канала, а после суммирования по всем возможным столкновительным каналам — положительность производства энтропии в системе.

В заключение следует отметить, что выведенные при доказательстве H-теоремы формулы могут оказаться полезными при конкретных вычислениях скоростей изменения различных молекулярных признаков. В частности, это могут быть моменты от функции распределения или коэффициенты разложения по полиномам Эрмита. Выделение интегрирования по углам e_1 и e_2 может оказаться особенно удобным при анализе влияния неизотропности частиц на генерацию различных моментов.

Список литературы

[1] *Эндер А. Я.* // Вестник ЛГУ. Сер. мат., мех. и астрон. 1966. № 19. С. 116—128.
[2] *Эндер А. Я.* // ЖТФ. 1971. Т. 41. Вып. 2. С. 272—281.
[3] *Блохинцев Д. И.* // ЖЭТФ. 1947. Т. 17. Вып. 10. С. 924—936.
[4] *Коган М. Н.* // ПМТФ. 1965. № 1. С. 32—44.
[5] *Stueckelberg E. C. G.* // Helv. Phys. Asta. 1952. Vol. 25. P. 577—580.
[6] *Вальдман Л.* // Термодинамика газов. М.: Машиностроение, 1970. С. 159—407.
[7] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* // Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963. 702 с.
[8] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* // Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
С.-Петербург

Поступило в редакцию
5 мая 1991 г.