

与介质有热的和机械的相互作用系统中的 H 定理

包科达

(北京大学物理系)

对于孤立系,从玻耳兹曼的积分微分方程出发,已经证明了H定理^[1,2]. H定理指出,处于非平衡态的气体随时间流逝,必将趋于平衡态.这与热力学第二定律即孤立系的熵不会减少,本质上是一致的.但H函数较之热力学熵更具普遍性,因熵只定义于平衡态.进一步的研究表明,玻氏方程并不是“纯”力学处理的结果.事实上,在导出此方程时引进了与力学规律的时间可逆性相矛盾的分子混沌性假设,正是这个假设使玻氏方程给出H定理的结果.

对于非孤立系,热力学第二定律可用克劳修斯不等式表示: $dS \geq \delta Q/T$.其中 dS 是熵增量; δQ 是任一过程中系统从温度为 T 的热源吸收的热量.已知 $\delta Q = dU + pdV$,这里的 U , p 和 V 分别表示系统的内能、压强和体积.因此,为进一步揭示H定理与热力学第二定律之间的内在联系,讨论在边界上有热的和机械的相互作用的非孤立系中的H定理是有意义的.托夫曼(J. R. Dorfman)等^[3,4]讨论过这个问题,但只限于体积不变的情况,而且他们引进的恒温条件假设的物理含意及其成立的条件,是需要讨论的.

本文证明了容积可变的系统中的H定理,得到了热力学第二定律的克劳修斯不等式的一般表达式;并在微观运动可逆性的基础上,指出粒子与器壁相碰撞过程中,条件(16)是基本的.

一、边界上有热和机械的相互作用系统中玻耳兹曼方程

设有体积为 V 的气体,通过温度为 $T_w(\mathbf{r}_s)$ 的器壁与介质发生热传递;同时,在压强 $p(\mathbf{r}_s)$

的作用下,器壁可发生速度为 $\mathbf{u}_w(\mathbf{r}_s)$ 的位移.通常 $|\mathbf{u}_w| \ll \bar{v}$, \bar{v} 是气体分子的平均速率. \mathbf{u}_w 的指向与面积元 dS 的内法线指向 \mathbf{n} 相反.则分布函数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ 必须满足下列玻耳兹曼方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = & -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \\ & + \mathbf{F} \frac{\partial}{\partial \mathbf{U}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + J(f, f_1) \\ & + \frac{\Gamma_w}{\delta \mathbf{r} \delta \mathbf{v} \delta t}, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 \mathbf{F} 是作用于粒子的、与速度无关的外力; J 是碰撞积分.

$$J(f, f_1) = \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{k} B(\mathbf{g}, \mathbf{k}) (f'f'_1 - ff_1), \quad (2)$$

$$B(\mathbf{g}, \mathbf{k}) d\mathbf{k} = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| b db d\epsilon; \quad (3)$$

而

$$\Gamma_w = \Gamma_{w+} - \Gamma_{w-}, \quad (4)$$

Γ_{w+} 和 Γ_{w-} 分别表示在体积元 $\delta \mathbf{r}$ 中,于时间间隔 δt 里,由于与器壁相碰撞而碰进和碰出速度元 $\delta \mathbf{v}$ 的气体分子数目.引进阶梯函数 $\theta(x)$: $\theta(x) = 1$,当 $x > 0$; $\theta(x) = 0$,当 $x < 0$,如图1(a)(b)所示,可写出:

$$\begin{aligned} \Gamma_{w-} = & \delta \mathbf{r} \delta \mathbf{v} \delta t \int dS \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \theta(-\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) \\ & \cdot |\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \end{aligned} \quad (5)$$

其中 $\mathbf{C} = \mathbf{v} - \mathbf{u}_w(\mathbf{r}_s)$ 是分子相对固定于壁的坐标系的速度,乘以 $\theta(-\mathbf{C} \cdot \mathbf{n})$,保证只有 $-\mathbf{C} \cdot \mathbf{n} > 0$ 的分子才能与器壁相碰,面积元 dS 包含于 \mathbf{r}_1 附近 $\delta \mathbf{r}_1$ 区域内的几率是 $\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_s) \delta \mathbf{r}_1$.这里 $\delta(x)$ 是 δ 函数.

$$\begin{aligned} \Gamma_{w+} = & \delta \mathbf{r} \delta \mathbf{v} \delta t \int dS \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \\ & \cdot \int d\mathbf{v}' |\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}| P(\mathbf{C}, \mathbf{C}') f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t), \end{aligned} \quad (6)$$

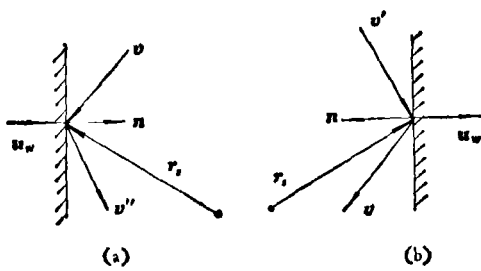


图 1

(a) 计算 Γ_{w-} 示意图; (b) 计算 Γ_{w+} 示意图

其中 $\mathbf{C}' = \mathbf{v}' - \mathbf{u}_w(\mathbf{r}_s)$; 而 $P(\mathbf{C}, \mathbf{C}')d\mathbf{C}$ 表示速度为 \mathbf{C}' 的分子碰撞表面 ds , 在离开表面时的速度为 \mathbf{C} 至 $\mathbf{C} + d\mathbf{C}$ 的几率. 几率函数 $P(\mathbf{C}, \mathbf{C}')$ 具有以下两个性质:

1. 由图 1(b) 可知, $\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n} > 0$ 和 $\mathbf{C} \cdot \mathbf{n} < 0$ 的碰撞是不能实现的, 故有

$$P(\mathbf{C}, \mathbf{C}') = \theta(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n})\theta(-\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}) \cdot K(\mathbf{C}, \mathbf{C}'). \quad (7)$$

2. 由于在器壁上粒子既不产生, 也不消失, 故有

$$\int_{\mathbf{C} \cdot \mathbf{n} > 0} d\mathbf{C} P(\mathbf{C}, \mathbf{C}') = 1. \quad (8)$$

显然, $P(\mathbf{C}, \mathbf{C}')$ 的具体函数形式, 与粒子和器壁之间相互作用的性质有关, 与容器材料和分子的种类有关. 当气体分子在壁上发生镜面反射时,

$$P(\mathbf{C}, \mathbf{C}') = \delta[\mathbf{C} - \mathbf{C}' + 2(\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}]. \quad (9)$$

而发生漫反射时,

$$P(\mathbf{C}, \mathbf{C}') = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{m}{kT_w} \right)^2 (\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) \cdot \exp\left(-\frac{m\mathbf{C}^2}{2kT_w}\right). \quad (10)$$

两者都能满足条件(8).

方程(1)可以重写为

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - J(f, f_1) + \bar{T}f, \quad (11)$$

这里

$$\bar{T}f = \int ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \cdot \left\{ \theta(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) \int d\mathbf{v}' \theta(-\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}) \right.$$

$$\left. \cdot |\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}| K(\mathbf{C}, \mathbf{C}') f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) - \theta(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) |\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \right\}. \quad (12)$$

二、边界条件

一般说, 在边界上任一时刻 t 离开表面元 ds 的分子数应等于入射分子的数目, 即

$$ds \int |\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s, t) P(\mathbf{C}, \mathbf{C}') d\mathbf{v}' d\mathbf{v} = ds \int |\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}| \theta(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) d\mathbf{v}. \quad (13)$$

上式给出了离开壁的分子的分布函数 $f(\mathbf{r}_s, \mathbf{v}, t)$ 和趋向壁的分子的分布函数 $f(\mathbf{r}_s, \mathbf{v}', t)$ 之间的关系, 但对几率函数 $P(\mathbf{C}, \mathbf{C}')$ 仍没有任何限制. 通常应用所谓恒温条件^[3,4], 对几率函数 $P(\mathbf{C}, \mathbf{C}')$ 的函数形式作出限制. 恒温条件要求, 入射到器壁表面 \mathbf{r}_s 处的气体分子的分布函数和反射的该处的分子的分布函数都是与壁温 $T_w(\mathbf{r}_s)$ 相应的麦玻分布, 故有

$$ds \int f^{(0)}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s) |\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}| \theta(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) d\mathbf{v} = ds \int |\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}| f^{(0)}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s) P(\mathbf{C}, \mathbf{C}') d\mathbf{v} d\mathbf{v}', \quad (14)$$

其中

$$f^{(0)}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s) = \left[\frac{m}{2\pi k_B T_w(\mathbf{r}_s)} \right]^{3/2} \cdot \exp\left[-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T_w(\mathbf{r}_s)}\right]. \quad (15)$$

现在讨论引出(14)式的物理图象. 以图 1 所示的碰撞过程为例: 可以设想, 由于微观粒子运动的可逆性, 速度为 \mathbf{v} 的粒子, 以

$$(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) < 0$$

的方式入射容器表面, 散射到速度为 \mathbf{v}' 至 $\mathbf{v}' + d\mathbf{v}'$ 之中的几率应等于速度为 $(-\mathbf{v}')$ 的粒子, 以 $(\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}) < 0$ 的方式入射容器表面, 散射到速度为 $-\mathbf{v}$ 至 $-(\mathbf{v} + d\mathbf{v})$ 之中的几率. 即下列等式成立:

$$\theta(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n})\theta(-\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n})K(\mathbf{C}, \mathbf{C}') |\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}| f^{(0)}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s) dt ds d\mathbf{v} d\mathbf{v}' = \theta(-\mathbf{C} \cdot \mathbf{n})\theta(\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n})K(\mathbf{C}', \mathbf{C}) |\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}| f^{(0)}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s) dt ds d\mathbf{v} d\mathbf{v}'. \quad (16)$$

现若将(16)式两边对 $d\mathbf{v}'$ 积分, 应用(8)式, 再

考虑到麦玻分布 (15) 是速度 \mathbf{v} 的偶函数, 就可以得到恒温条件 (14). 由此可见, 恒温条件的物理基础是微观运动的可逆性 (16), 它只能对麦玻分布才成立. 下面可以看到, 应用微观运动可逆性条件 (16), 可以方便地讨论非孤立系统中的 H 定理.

三、 H 定理和克劳修斯不等式

实验研究和平衡态的统计理论都确认, 有外场的质心静止的气体, 达到平衡态时的分布函数为

$$f^{(0)}(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} A \cdot \exp \left[-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T} - \frac{\phi(\mathbf{r})}{k_B T} \right], \quad (17)$$

其中

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \text{当 } \mathbf{r} \text{ 位于容器之内;} \\ \infty, & \text{当 } \mathbf{r} \text{ 位于壁上和容器之外,} \end{cases} \quad (18)$$

$$A = V \left[\int d\mathbf{r}' \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}')}{k_B T} \right) \right]^{-1}. \quad (19)$$

现可提出一个问题: 依据玻氏方程 (12) 及边界条件 (13), (16), 一初始处于非平衡态的气体能否随时间推移而趋向 (17) 式确定的平衡态? 并维持这一状态? 这正是 H 定理要回答的问题. 为此引进 H 函数.

$$H(t) = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) [\log f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) - 1], \quad (20)$$

则应用玻氏方程 (12), 并考虑到 $|\mathbf{v}| \rightarrow \infty$ 时, $f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) \rightarrow 0$ 的性质, 得到

$$\begin{aligned} dH(t)/dt = & - \int \nabla \cdot \mathbf{j}_h d\mathbf{r} + \iint d\mathbf{v} d\mathbf{r} J(f, f_1) \\ & \cdot \log f + \iint d\mathbf{v} d\mathbf{r} \bar{T} f \log f, \end{aligned} \quad (21)$$

其中

$$\mathbf{j}_h = \int d\mathbf{v} \mathbf{v} f (\log f - 1) \quad (22)$$

是因粒子运动引起的 H 函数流. 应用高斯定理, 再考虑到气体分子不能穿出容器, 故 (21) 式右边的第一项为零. 对于 (21) 式右端的第二

物理

项, 应用熟知的公式^[1,2,4]

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{v} \phi(\mathbf{v}) J(f, f_1) = & (1/4) \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{k} B(\mathbf{g}, \\ & \mathbf{k}) [\phi(\mathbf{v}) + \phi(\mathbf{v}_1) - \phi(\mathbf{v}') - \phi(\mathbf{v}_1')] \\ & \cdot (f'f'_1 - ff_1), \end{aligned} \quad (23)$$

又因 $(b-a) \log(a/b) \leq 0$, 可得

$$\begin{aligned} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{v} \log f J(ff_1) = & (1/4) \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{k} \\ & \cdot B(\mathbf{g}, \mathbf{k}) (f'f'_1 - ff_1) \log(ff_1/f'f'_1) \\ \leq & 0. \end{aligned} \quad (24)$$

对 (21) 式右边的最后一项, 把 (12) 式代入, 完成对 $d\mathbf{r}$ 的积分, 再应用关系式 (7) 和 (8), 可得

$$\begin{aligned} \frac{dH(t)}{dt} \leq & \int d\mathbf{s} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}' \log \frac{f(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t)}{f(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s, t)} \\ & \cdot \theta(\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}) \theta(-\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}) K(\mathbf{C}, \\ & \mathbf{C}') |\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t). \end{aligned} \quad (25)$$

为讨论方便起见, 设

$$f(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t) = \hat{f}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t) f^{(0)}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s) \quad (26)$$

则 (25) 式中的对数将分裂为两项: 第一项是

$$\log \frac{\hat{f}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t)}{\hat{f}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s, t)},$$

附录 1 证明, 它对 (25) 式右端的贡献总是小于或等于零; 第二项为

$$\log \frac{f^{(0)}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s)}{f^{(0)}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s)},$$

故由 (25) 可得

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} \leq & \int d\mathbf{s} \int d\mathbf{v} \theta(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) \theta(-\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}) K(\mathbf{C}, \\ & \mathbf{C}') |\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s, t) \\ & \cdot \log \frac{f^{(0)}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s)}{f^{(0)}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s)}. \end{aligned} \quad (27)$$

由 (17) 可知

$$\begin{aligned} \log \frac{f^{(0)}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s)}{f^{(0)}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s)} = & -\frac{m}{2k_B T_w(\mathbf{r}_s)} (\mathbf{v}^2 - \mathbf{v}'^2) \\ & - \frac{1}{k_B T_w(\mathbf{r}_s)} [\phi(\mathbf{r}_s) - \phi'(\mathbf{r}_s)]. \end{aligned} \quad (28)$$

上式第一项表示由于介质向系统传递热量而引起的气体分子与器壁发生碰撞前后的动能的改变量; 第二项表示由于器壁移动, 对气体分子做功而引起的气体分子碰撞前后势能的改变量.

故有

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}_s) - \phi'(\mathbf{r}_s) &= 2m(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})u_w(\mathbf{r}_s), \\ \theta(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) &> 0. \end{aligned} \quad (29)$$

把(28)和(29)式代入(27)式, 并应用(13)式的结果, 可得

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} \leq & -\frac{1}{k_B} \int \frac{ds}{T_w(\mathbf{r}_s)} \int d\mathbf{v} |\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t) \\ & \cdot \left[\frac{mv^2}{2} + 2m(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) u_w(\mathbf{r}_s) \right] \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} \leq & -\frac{1}{k_B} \int ds \left\{ \frac{1}{T_w(\mathbf{r}_s)} \left[\frac{du(\mathbf{r}_s)}{dt} \right. \right. \\ & \left. \left. + p(\mathbf{r}_s) \frac{dV(\mathbf{r}_s)}{dt} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (30)$$

其中 $du(\mathbf{r}_s)$ 是 dt 时间间隔里, 通过单位面积, 由于传递热量而引起的气体的内能改变量, 即

$$du = dt \int d\mathbf{v} (\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t) \frac{mv^2}{2}; \quad (31)$$

$p(\mathbf{r}_s)$ 是器壁 \mathbf{r}_s 处的气体压强, 定义为

$$p = \int d\mathbf{v} (\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t) 2m(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}); \quad (32)$$

而 $dV(\mathbf{r}_s) = u_w(\mathbf{r}_s) dt$ 是 dt 时间里, 由于器壁的移动而引起的单位面积的体积改变量。

现若讨论一个特定情况: 器壁温度到处一样, 气体的压强每时刻都均匀, 即

$$T_w(\mathbf{r}_s) = T, \quad p(\mathbf{r}_s) = p,$$

则由(30)式可得

$$\frac{dH}{dt} \leq -\frac{1}{T k_B} \left(\frac{dU}{dt} + p \frac{dV}{dt} \right), \quad (33)$$

其中

$$U = \int u ds, \quad V = \int V(\mathbf{r}_s) ds$$

是系统的内能和体积; 而 dU 和 dV 分别表示由于与介质发生热的和机械的相互作用, 在 dt 时间里引起的系统的内能和体积的改变量。

若定义热力学系统的熵

$$S(t) = -k_B H(t) + \text{常数},$$

则(33)式实际上就是克劳修斯的不等式。对于一个等温等压过程, 引进吉布斯函数是很方便的。设吉布斯函数

$$G(t) = U(t) - TS(t) + pV(t), \quad (34)$$

则由(33)式可得

$$\frac{dG(t)}{dt} \leq 0. \quad (35)$$

上式就是系统与介质有热的和机械的相互作用时的 H 定理。它说明: 一个等温等压过程总沿着吉布斯函数 $G(t)$ 减少的方向进行。当 $t \rightarrow \infty$ 时, 必有 $G \rightarrow -\infty$ 或者某个下限。由(33)式可知, $H(t)$ 是有下限的, 因为系统总的粒子数

$$N = \int d\mathbf{r} d\mathbf{v} f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)$$

是有限的, 总的内能

$$\int d\mathbf{v} d\mathbf{r} \frac{mv^2}{2} f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) = U(t)$$

是有界的, 系统的体积有限, 故 $G(t)$ 也是有界的。 $G(t)$ 达到最小值的态, 就是平衡态。平衡态是稳定的平衡, 只要外界条件不再改变, 例如恒温、恒压, 这种平衡状态将维持不变。

附 录

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int ds \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}' \log \frac{\dot{f}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t)}{\dot{f}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s, t)} \theta(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) \theta(-\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}) \\ & \quad \cdot K(\mathbf{C}, \mathbf{C}') |\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}| f^{(0)}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s) \dot{f}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s, t) \\ & = \frac{1}{2} \int ds \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}' \log \frac{\dot{f}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t)}{\dot{f}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s, t)} \theta(-\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) \theta(\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}) \\ & \quad \cdot K(\mathbf{C}', \mathbf{C}) |\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}| f^{(0)}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s) \theta(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) \\ & \quad \times \theta(-\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}) \dot{f}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s, t) \\ & = -\frac{1}{2} \int ds \int d\mathbf{v}' \int d\mathbf{v} \log \frac{\dot{f}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t)}{\dot{f}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s, t)} \theta(-\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}) \\ & \quad \cdot \theta(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) K(\mathbf{C}, \mathbf{C}') |\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}| f^{(0)}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s) \theta(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) \\ & \quad \cdot \theta(-\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) \dot{f}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t). \end{aligned} \quad (A1)$$

上列第一个等号用了(16)式; 第二个等号作 $\mathbf{v} \rightleftharpoons \mathbf{v}'$ 变换。由(A1)可得

$$\begin{aligned} & \int ds \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}' \log \frac{\dot{f}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t)}{\dot{f}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s, t)} \theta(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) \theta(-\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}) \\ & \quad \cdot K(\mathbf{C}, \mathbf{C}') |\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}| f^{(0)}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s) \dot{f}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s, t) \\ & = \frac{1}{2} \int ds \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}' \log \frac{\dot{f}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t)}{\dot{f}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s, t)} \theta(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) \theta(-\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}) \\ & \quad \cdot K(\mathbf{C}, \mathbf{C}') |\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}| f^{(0)}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s) \\ & \quad \times [\theta(\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) \theta(-\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}) \dot{f}(\mathbf{v}', \mathbf{r}_s, t) \\ & \quad - \theta(\mathbf{C}' \cdot \mathbf{n}) \theta(-\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) \dot{f}(\mathbf{v}, \mathbf{r}_s, t)] \end{aligned}$$

(下转第 426 页)