

Интегрирование ведется по отрезку траектории, проходящему через точку x в направлении поля, для которого $x'' < x$ [мы произвели замену $(x - x') \rightarrow x''$].

Смысл экспоненциального множителя становится весьма прост, если написать его в виде $\exp(-x''/\lambda)$, где λ — длина свободного пробега.

Таким образом, во внешнем поле сил линеаризованное уравнение Больцмана допускает решение, выражающееся в самом общем виде через вероятность перехода W . Этой формой решения мы будем пользоваться в дальнейшем.

§ 29. Кинетическое уравнение для одноатомных газов

До сих пор мы ограничивались случаем, когда молекулы газа имели только поступательные степени свободы. Это является хорошим приближением для рассмотрения одноатомных газов. Однако в более важном случае многоатомных газов применимость этого приближения заранее не очевидна. Оказывается, что возможно сформулировать в самом общем виде кинетическое уравнение для двухатомных (линейных) молекул или молекул типа волчка¹⁾.

Такие молекулы имеют две вращательные степени свободы. Вращательные уровни всегда сильно возбуждены (ср. § 44 ч. III), так что их можно рассматривать классически.

Колебательные степени свободы можно считать не возбужденными при не слишком высоких температурах. Таким образом, движение молекулы задается тремя поступательными и двумя вращательными степенями свободы. Вращательное состояние молекулы можно характеризовать двумя обобщенными координатами (например, двумя углами) и двумя отвечающими этим координатам обобщенными импульсами.

Удобнее, однако, характеризовать вращательное движение четырьмя величинами — тремя компонентами момента импульса M_i ($i = 1, 2$) и углом ψ , характеризующим ориентацию молекулы в плоскости, перпендикулярной к вектору M_i . В этих переменных кинетическое уравнение приобретает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{F}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} + \dot{\psi} \frac{\partial f}{\partial \psi} + \dot{M} \frac{\partial f}{\partial M} = I. \quad (29,1)$$

Интеграл столкновений имеет вид

$$I = \int (f_2 f_3 \omega' - f f_1 \omega) d\mathbf{v}_1 d\Omega_{\mathbf{v}} dM_1 dM d\psi = \\ = \int \omega (f_2 f_3 - f f_1) d\mathbf{v}_1 d\Omega_{\mathbf{v}} dM_1 dM d\psi, \quad (29,2)$$

¹⁾ Мы следуем в дальнейшем работам Ю. Кагана и др., ЖЭТФ, **41**, 1536 (1961); **41**, 844 (1961); **51**, 1893 (1966).

где вероятность перехода ω' и ω представляют вероятности прямых и обратных переходов.

В силу принципа детального равновесия $\omega' = \omega$, так что ω не изменяется при замене \mathbf{M} на $(-\mathbf{M})$.

Здесь обозначено

$$d\mathbf{M} = M dM d\Omega.$$

Элементы телесных углов $d\Omega_M$ и $d\Omega_v$ определяют ориентацию векторов \mathbf{M} и \mathbf{v} .

Величина $\dot{\psi}$ представляет скорость вращения молекулы в плоскости, перпендикулярной к вектору \mathbf{M} . По порядку величины $1/\dot{\psi} \sim 10^{-13}$ сек, т. е. порядка длительности времени соударения. Время $1/\dot{\psi}$ весьма мало по сравнению с временем между двумя последовательными соударениями τ . По порядку величины имеем

$$\frac{\partial f}{\partial t} \sim \frac{\Delta f}{\tau} \ll \frac{\Delta f}{1/\dot{\psi}}. \quad (29,3)$$

Поэтому можно считать, что член $\dot{\psi} \frac{\partial f}{\partial \psi}$ является самым большим в уравнении (29,1). В первом приближении можно (29,1) представить как

$$\dot{\psi} \frac{\partial f}{\partial \psi} = 0. \quad (29,4)$$

Это означает, что функцию распределения можно считать не зависящей от угла ψ , т. е. положить

$$\frac{\partial f}{\partial \psi} = 0. \quad (29,5)$$

Тогда (29,2) приобретает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} + \dot{\mathbf{M}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{M}} = I. \quad (29,6)$$

Локально равновесная функция распределения $f(\mathbf{V}, \mathbf{M})$ имеет вид

$$f^{(0)} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{(4\pi J kT)} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} e^{-\frac{M^2}{2JkT}}, \quad (29,7)$$

где по-прежнему $\mathbf{V} = \mathbf{v} - \mathbf{u}$ — скорость поступательного движения молекулы относительно газа как целого.

Рассмотрим теплопроводность газа. Вычисление выполняется по той же схеме, что и для одноатомного газа. Полагая $\mathbf{u} = 0$, так что

$$f^{(0)} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{(4\pi J kT)} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} e^{-\frac{M^2}{2JkT}}, \quad (29,8)$$

напишем функцию распределения при наличии градиента температуры в виде

$$f = f^{(0)} \left(1 + \xi_k \frac{\partial T}{\partial x_k} \right). \quad (29,9)$$

Проводя выкладки, аналогичные проделанным в § 22, имеем вместо (22,27)

$$v_k \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x_k} = v_k \frac{\partial T}{\partial x_k} \frac{1}{T} \left(\frac{7}{2} - \frac{mv^2}{2kT} - \frac{M^2}{2JkT} \right) f^{(0)}.$$

Соответственно вместо (22,30) получим

$$\begin{aligned} \frac{v}{T} \left(\frac{7}{2} - \frac{mv^2}{2kT} - \frac{M^2}{2JkT} \right) f^{(0)} = \\ = \int f_1^{(0)} v_{\text{отн.}\sigma} [\xi_3 + \xi_2 - \xi_1 - \xi] dv_1 d\Omega dM_1 dM. \end{aligned} \quad (29,10)$$

В отличие от уравнения (22,30), содержащего только один вектор v , выделяющий определенное направление, для уравнения (29,10) можно построить три вектора, $-v$, $M(Mv)$ и $[Mv]$, выделяющих три¹⁾ различные направления в пространстве. Поэтому для вектора ξ в самом общем виде можно написать вместо (22,31)

$$\xi = v \cdot \alpha + M(Mv)\beta + [Mv]\gamma, \quad (29,11)$$

где α , β и γ — скалярные функции.

Нетрудно заметить, однако, что последняя должна быть равна нулю:

$$\gamma = 0.$$

Действительно, левая часть уравнения (29,10) инвариантна относительно замены M на $(-M)$. С другой стороны, вектор $[Mv]$ изменяет знак при этой замене, а интегральный член содержит еще величины $f^{(0)}$ и $dM_1 dM$, которые инвариантны при этой замене. Поэтому, если бы мы удержали в (29,11) последний член разложения, левая и правая части уравнений преобразовывались бы при замене M на $(-M)$ по разным законам.

Скалярные функции зависят от всех скалярных аргументов, которые можно построить из величин, входящих в (29,10). Таких скалярных величин можно построить три: v^2 , M^2 , $(Mv)^2$. Таким образом, окончательно,

$$\xi = v\alpha(v^2, M^2, (Mv)^2) + M(Mv)\beta(v^2, M^2, (Mv)^2). \quad (29,12)$$

Скалярные функции α и β должны удовлетворять интегральному уравнению (29,10) и дополнительным условиям (22,12) —

¹⁾ Величина M является псевдовектором.

(22,14). Поток тепла определится по формуле

$$q_k = N \int \left(\frac{mv^2}{2} + \frac{M^2}{2J} \right) f^{(0)} \Phi d\mathbf{v} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_k}. \quad (29,13)$$

Для нахождения конкретного выражения функций α и β и соответственно вычисления коэффициента теплопроводности необходимо сделать допущения о функции $\sigma(\alpha, v_{отн})$.

В приближении, когда соударения можно считать упругими, а молекулы — твердыми сфероцилиндрами (цилиндрами, ограниченными сверху и снизу полусферами), такие выкладки были проделаны в цитированных работах. Они слишком громоздки для того, чтобы их можно было здесь провести. В итоге для теплопроводности получается значение

$$\kappa = 1,6mk \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{l^2 \left[\left(\frac{a}{l} \right)^2 + \left(\frac{a}{l} \right) + 0,12 \right]}, \quad (29,14)$$

где l — высота цилиндра, а a — радиус полусфер. Аналогичным образом вычисляются и другие кинетические коэффициенты. Приведенные рассуждения имеют скорее методический интерес, поскольку они показывают, как следует искать решения интегрального уравнения (29,10) для неоднородных молекул, обладающих вращательными степенями свободы.

Более интересным качественным эффектом, который проявляется в двухатомных молекулах, является зависимость кинетических коэффициентов от внешних полей.

Теплопроводность и вязкость парамагнитных газов оказываются зависящими от внешнего магнитного поля (эффект Зенфтелебена). Аналогичные явления наблюдаются в газах из полярных молекул, помещенных в статическое электрическое поле. Оба явления имеют одинаковую физическую природу: при наличии моментов (магнитного или дипольного) молекулы ориентируются полем. В кинетическом уравнении следует удерживать слагаемое, отвечающее зависимости функции распределения от момента. В результате этого возникает дополнительный поток тепла или импульса.

Рассмотрим, например, случай теплопроводности парамагнитного газа в магнитном поле. Кинетическое уравнение имеет вид

$$v_k \frac{f^{(0)}}{T} \left(\frac{7}{2} - \frac{mv^2}{2kT} - \frac{M^2}{2JkT} \right) \frac{\partial T}{\partial x_k} + \dot{M} f^{(0)} \frac{\partial \Phi}{\partial M} = I(\Phi). \quad (29,15)$$

Здесь для \dot{M} можно написать в квазиклассическом приближении

$$\dot{M} = [\mu H] = \frac{\mu_0 g}{\hbar} [MH] = \gamma [MH],$$

где μ — магнитный момент, μ_0 — магнетон Бора и g — гиромагнитное отношение. Поэтому имеем

$$v_k \frac{f^{(0)}}{T} \left(\frac{7}{2} - \frac{mv^2}{2kT} - \frac{M^2}{2JkT} \right) \frac{\partial T}{\partial x_k} + \gamma [\mathbf{MH}] \frac{\partial \varphi}{\partial M} = I(\varphi). \quad (29,16)$$

Решение интегрального уравнения (29,16) снова можно пытаться искать в виде

$$\varphi = \zeta_k \frac{\partial T}{\partial x_k}.$$

При этом для вектора ζ_k получаем

$$\frac{v_k}{T} \left(\frac{7}{2} - \frac{mv^2}{2kT} - \frac{M^2}{2JkT} \right) f^{(0)} + \gamma f^{(0)} [\mathbf{MH}]_i \frac{\partial \zeta_k}{\partial M_i} = I(\zeta_k). \quad (29,17)$$

При наличии магнитного поля ζ_k определяется векторами \mathbf{v} , \mathbf{M} и \mathbf{H} . Вычисления, аналогичные приведенным выше, но еще более громоздкие, приводят к выражению для ζ_k . Выражение для теплопроводности находится по формуле (29,13). В полном согласии с опытом оказывается, что изменение коэффициента теплопроводности

$$\Delta \kappa = \kappa - (\kappa)_{H=0} = F \left(\frac{H}{p} \right), \quad (29,18)$$

где F — известная функция аргумента $\frac{H}{p}$, а p — давление газа. Температурная зависимость этой величины определяется конкретным видом сечения столкновений молекул.

Наконец, оказывается, что теплопроводность в магнитном поле является анизотропной.

Отношение теплопроводностей при $\nabla T \parallel \mathbf{H}$ и $\nabla T \perp \mathbf{H}$ в сильных магнитных полях

$$\frac{\Delta \kappa_{\parallel}}{\Delta \kappa_{\perp}} \rightarrow \frac{3}{2} \quad \text{при } H \rightarrow \infty$$

и перестает зависеть от каких-либо параметров.

В случае газов с нелинейными молекулами, обладающими помимо вращательных также колебательными степенями свободы, формулировка кинетического уравнения оказывается затруднительной. Это обстоятельство связано с возможностью переходов между различными колебательными и вращательными состояниями, которые возникают при столкновениях. Если не сделать некоторых допущений о характере перехода энергии от поступательных к колебательным степеням свободы, а также о характере (в частности, о кратности вырождения) последних, уравнение Больцмана вообще не может быть сформулировано и решено.

В случае невырожденных состояний для внутренних степеней свободы удастся написать уравнение Больцмана. Однако фактически его решение удастся найти только в предельных случаях, когда указанный переход энергии идет без затруднений, или, наоборот, весьма затруднен.

Затрудненный переход энергии между поступательными и внутренними степенями свободы приводит к появлению специфического релаксационного процесса. Это, в свою очередь, оказывает существенное влияние на кинетические свойства газов, в частности, на значение коэффициентов переноса.

По самому смыслу уравнение Больцмана относится к разреженным системам с парными взаимодействиями между частицами.

Поэтому кинетическое уравнение Больцмана позволяет рассмотреть поведение лишь сравнительно весьма ограниченного круга систем.

Тем не менее кинетическое уравнение Больцмана имеет огромное значение для современной физической кинетики. Оно позволяет сделать ряд общих, принципиальных выводов о характере необратимых процессов, сформулировать общие уравнения переноса, ввести важнейшие характеристики поведения системы при необратимом процессе — кинетические коэффициенты.

Для систем, к которым кинетическое уравнение Больцмана применимо, можно получить уравнения переноса, выражение для времен релаксации и коэффициентов переноса, а при известных модельных допущениях — их числовые значения.

Не менее важным является то обстоятельство, что в ряде физических систем и прежде всего в плазме и твердых телах поведение системы удается описать в виде движения системы квазичастиц, свойства которых близки к идеальному газу. По этой причине квантовое обобщение кинетического уравнения Больцмана играет основную роль в теории твердого тела.

Некоторые другие примеры применения уравнения Больцмана к решению кинетических задач будут приведены в последующих параграфах.

§ 30. Замедление быстрых нейтронов

Одним из детально развитых разделов кинетики является теория движения потоков нейтральных частиц или излучения в веществе.

Пусть в некоторой области, которую мы будем называть источником, возникают частицы, которые движутся затем в веществе, испытывая при этом рассеяние или поглощение.