

При малой же концентрации тяжелого газа (12,4) дает

$$A = 3/2 \sqrt{2\pi} = 0,6.$$

Обратим внимание на близость значений  $A$  в обоих предельных случаях.

### § 13. Кинетические явления в газе во внешнем поле

Вращательные степени свободы молекул создают тот механизм, через который внешнее магнитное или электрическое поле может оказывать влияние на кинетические явления в газе<sup>1)</sup>. Характер этого влияния одинаков в магнитном и электрическом случаях; будем говорить сначала о газе в магнитном поле.

Вращающаяся молекула обладает, вообще говоря, магнитным моментом, среднее (в квантовомеханическом смысле) значение которого обозначим через  $\mu$ . Магнитное поле будем предполагать ограниченным по величине настолько, что произведение  $\mu B$  мало по сравнению с интервалами тонкой структуры молекулярных уровней<sup>2)</sup>. Тогда можно пренебречь влиянием поля на состояние молекулы, так что магнитный момент вычисляется по ее невозмущенному состоянию. При не слишком низких температурах (которые мы и рассматриваем) величина  $\mu B$  будет мала также и по сравнению с  $T$ ; это позволяет пренебречь влиянием поля на равновесную функцию распределения молекул газа.

Магнитный момент направлен вдоль вращательного момента молекулы  $M$ ; напомним его в виде

$$\mu = \gamma M. \quad (13,1)$$

Классическому вращению молекулы отвечают большие вращательные квантовые числа; при этом можно пренебречь в  $M$  различием между полным (включающим спин) и вращательным моментами. Значение постоянного коэффициента  $\gamma$  зависит от рода молекулы и природы ее магнитного момента. Так, для двухатомной молекулы с отличным от нуля спином  $S$  имеем

$$\gamma \approx \frac{2\sigma}{M} \mu_B, \quad (13,2)$$

где  $\mu_B$  — магнетон Бора, а число  $\sigma = J - K$  — разность между квантовыми числами полного момента  $J$  и вращательного момента  $K$  (эта разность пробегает значения  $S, S-1, \dots, -S$ ); в знаменателе же различие между  $J$  и  $K$  несущественно:  $M \approx$

<sup>1)</sup> Этот механизм был указан Ю. М. Каганом и Л. А. Максимовым (1961); им же принадлежат излагаемые в этом параграфе результаты.

<sup>2)</sup> Напомним, что в макроскопической электродинамике среднее (по физически бесконечно малым объемам) значение напряженности магнитного поля называется магнитной индукцией и обозначается как  $B$ . При малой плотности среды — в газе — ее намагниченностью можно пренебречь, и тогда вектор  $B$  совпадает с вектором макроскопической напряженности  $H$ .

$\approx \hbar J \approx \hbar K$ . В формуле (13,2) предполагается, что взаимодействие спин—ось в молекуле мало по сравнению с интервалами вращательной структуры уровней (случай *b* по Гунду)<sup>1)</sup>.

В магнитном поле  $\mathbf{B}$  на молекулу действует момент сил, равный  $[\mu\mathbf{B}]$ . Под его влиянием вектор  $\mathbf{M}$  перестает быть постоянным в течение «свободного» движения молекулы и меняется согласно уравнению

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = [\mu\mathbf{B}] = -\gamma[\mathbf{B}\mathbf{M}] \quad (13,3)$$

— вектор  $\mathbf{M}$  прецессирует вокруг направления поля с угловой скоростью  $-\gamma\mathbf{B}$ . В связи с этим в левую сторону кинетического уравнения должен быть добавлен член  $(\partial f/\partial \mathbf{M})\dot{\mathbf{M}}$ , так что уравнение принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \gamma[\mathbf{M}\mathbf{B}] \frac{\partial f}{\partial \mathbf{M}} = St f. \quad (13,4)$$

В число переменных  $\Gamma$ , от которых зависит функция распределения, должна быть включена также и дискретная переменная  $\sigma$ , определяющая значение магнитного момента (если таковая имеется, как в (13,2)).

В задачах о теплопроводности и вязкости снова рассматриваем распределение, близкое к равновесному, представив его в виде

$$f = f_0(1 + \chi/T). \quad (13,5)$$

Покажем прежде всего, что член с производной  $\partial f_0/\partial \mathbf{M}$  в кинетическом уравнении выпадает. Действительно, поскольку  $f_0$  зависит только от энергии молекулы  $\epsilon(\Gamma)$ , а производная  $\partial \epsilon/\partial \mathbf{M}$  есть угловая скорость  $\Omega$ , то

$$\gamma[\mathbf{M}\mathbf{B}] \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{M}} = \gamma([\mathbf{M}\mathbf{B}]\Omega) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}. \quad (13,6)$$

Для молекул типа ротатора и шарового волчка направления  $\mathbf{M}$  и  $\Omega$  совпадают, так что выражение (13,6) обращается в нуль тождественно. В других же случаях оно обращается в нуль после усреднения по быстро меняющимся фазам, необходимость которого была объяснена в § 1. При вращении молекул типа симметрического или асимметрического волчка быстро меняется как направление осей самой молекулы, так и направление ее угловой скорости  $\Omega$ . После указанного усреднения в  $\Omega$  может остаться

<sup>1)</sup> Формула (13,2) получается из точной (для случая *b*) формулы, найденной в задаче 3, III, § 113, путем перехода к пределу больших  $J$  и  $K$  при заданной разности  $J-K$ . Вклад орбитального момента  $\Lambda$  при этом исчезает (он оказывается величиной следующего порядка малости по  $1/J$ ).

лишь составляющая  $\Omega_M$  вдоль постоянного вектора  $\mathbf{M}$ , но для такой составляющей произведение  $[\mathbf{M}\mathbf{B}]\Omega_M = 0$ .

Остальные члены в кинетическом уравнении преобразуются так же, как это было сделано в § 7 или § 8. Так, для задачи о теплопроводности находим уравнение

$$\frac{\varepsilon(\Gamma) - c_p T}{T} \mathbf{v} \nabla T = -\gamma [\mathbf{M}\mathbf{B}] \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{M}} + I(\chi). \quad (13,7)$$

Решение этого уравнения снова надо искать в виде  $\chi = \mathbf{g} \nabla T$ , но для составления векторной функции  $\mathbf{g}(\Gamma)$  мы имеем в своем распоряжении уже не два, а три вектора:  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{M}$ ,  $\mathbf{B}$ . Внешнее поле создает в газе избранное направление. В связи с этим процесс теплопроводности становится анизотропным и вместо скалярного коэффициента  $\kappa$  надо ввести тензор теплопроводности  $\kappa_{\alpha\beta}$ , определяющий тепловой поток согласно

$$q_\alpha = -\kappa_{\alpha\beta} \frac{\partial T}{\partial x_\beta}. \quad (13,8)$$

Тензор  $\kappa_{\alpha\beta}$  вычисляется по функции распределения как интеграл

$$\kappa_{\alpha\beta} = -\frac{1}{T} \int f_0 \varepsilon v_\alpha g_\beta d\Gamma \quad (13,9)$$

(ср. (7,5)).

Общий вид тензора второго ранга, зависящего от вектора  $\mathbf{B}$ , есть

$$\kappa_{\alpha\beta} = \kappa \delta_{\alpha\beta} + \kappa_1 b_\alpha b_\beta + \kappa_2 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} b_\gamma, \quad (13,10)$$

где  $\mathbf{b} = \mathbf{B}/B$ ,  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  — единичный антисимметричный тензор, а  $\kappa$ ,  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  — скаляры, зависящие от абсолютной величины поля  $B$ . Тензор (13,10) обладает, очевидно, свойством<sup>1)</sup>

$$\kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{B}) = \kappa_{\beta\alpha}(-\mathbf{B}). \quad (13,11)$$

Выражению (13,10) отвечает тепловой поток

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T - \kappa_1 \mathbf{b} (\mathbf{b} \nabla T) - \kappa_2 [\nabla T \cdot \mathbf{b}]. \quad (13,12)$$

Последний член здесь представляет собой, как говорят, *нечетный эффект*: эта часть теплового потока меняет знак при изменении знака поля.

Интегральный член  $I(\chi)$  в правой стороне уравнения (13,7) дается формулой (6,5). В его подынтегральном выражении содержится функция  $f_0$ , пропорциональная плотности газа  $N$ . Выделив этот множитель и разделив на него обе стороны уравне-

<sup>1)</sup> Это свойство выражает собой принцип симметрии кинетических коэффициентов в присутствии магнитного поля. В данном случае оно оказывается автоматическим следствием наличия всего одного вектора  $\mathbf{b}$ , с помощью которого строится тензор  $\kappa_{\alpha\beta}$ .

ния, найдем, что  $N$  входит в уравнение только в комбинациях  $\mathbf{V}/N$  и  $\nabla T/N$  с полем и градиентом температуры. Отсюда ясно, что функция  $f_0 \chi = f_0 g \nabla T$  будет зависеть от параметров  $N$  и  $V$  только в виде отношения  $V/N$ ; только от этой же величины будут зависеть и интегралы (13,9), а тем самым и коэффициенты  $\kappa$ ,  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  в (13,12). Плотность  $N$  пропорциональна (при заданной температуре) давлению газа  $P$ . Таким образом, теплопроводность газа в магнитном поле зависит от величины поля и от давления только через отношение  $V/P$ <sup>1)</sup>.

При увеличении  $B$  первый член в правой стороне уравнения (13,7) возрастает, а второй не меняется. Отсюда ясно, что в пределе  $B \rightarrow \infty$  решение уравнения должно представлять собой функцию, зависящую только от направления (но не от величины) поля, причем эта функция должна обращать тождественно в нуль член  $[\mathbf{MB}] \partial \chi / \partial \mathbf{M}$  в уравнении; соответственно коэффициенты  $\kappa$ ,  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  стремятся при  $B \rightarrow \infty$  к постоянным (не зависящим от  $B$ ) пределам.

Аналогичным образом рассматривается задача о вязкости газа в магнитном поле. Соответствующее кинетическое уравнение имеет вид

$$\left( m v_\alpha v_\beta - \frac{\varepsilon(\Gamma)}{c_v} \delta_{\alpha\beta} \right) V_{\alpha\beta} = I(\chi) - \gamma [\mathbf{MB}] \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{M}} \quad (13,13)$$

(ср. (6,19)). Решение этого уравнения надо искать в виде  $\chi = g_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}$ . Вместо двух коэффициентов вязкости  $\eta$  и  $\zeta$  надо ввести теперь тензор четвертого ранга  $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ , определяющий тензор вязких напряжений согласно

$$\sigma'_{\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} V_{\gamma\delta}; \quad (13,14)$$

по определению тензор  $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$  симметричен по парам индексов  $\alpha, \beta$  и  $\gamma, \delta$ . По известной функции  $\chi$  его компоненты вычисляются как интегралы

$$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta} = - \int m v_\alpha v_\beta f_0 g_{\gamma\delta} d\Gamma. \quad (13,15)$$

Вычисленный таким образом тензор вязкости будет автоматически удовлетворять условию

$$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{V}) = \eta_{\gamma\delta\alpha\beta}(-\mathbf{V}), \quad (13,16)$$

выражающему собой принцип симметрии кинетических коэффициентов.

С помощью вектора  $\mathbf{b} = \mathbf{V}/V$  (и единичных тензоров  $\delta_{\alpha\beta}$  и  $e_{\alpha\beta\gamma}$ ) можно составить следующие независимые тензорные комбинации

<sup>1)</sup> Изменение теплопроводности газа в магнитном поле называют *эффектом Зенфтелебена*.

со свойствами симметрии тензора  $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ :

$$\begin{aligned}
 & 1) \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}, \\
 & 2) \delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}, \\
 & 3) \delta_{\alpha\gamma}b_{\beta}b_{\delta} + \delta_{\beta\gamma}b_{\alpha}b_{\delta} + \delta_{\alpha\delta}b_{\beta}b_{\gamma} + \delta_{\beta\delta}b_{\alpha}b_{\gamma}, \\
 & 4) \delta_{\alpha\beta}b_{\gamma}b_{\delta} + \delta_{\gamma\delta}b_{\alpha}b_{\beta}, \\
 & 5) b_{\alpha}b_{\beta}b_{\gamma}b_{\delta}, \\
 & 6) b_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + b_{\beta\gamma}\delta_{\alpha\delta} + b_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} + b_{\beta\delta}\delta_{\alpha\gamma}, \\
 & 7) b_{\alpha\gamma}b_{\beta}b_{\delta} + b_{\beta\gamma}b_{\alpha}b_{\delta} + b_{\alpha\delta}b_{\beta}b_{\gamma} + b_{\beta\delta}b_{\alpha}b_{\gamma},
 \end{aligned} \tag{13,17}$$

где  $b_{\alpha\beta} = -b_{\beta\alpha} = e_{\alpha\beta\gamma}b_{\gamma}$ . Во всех этих комбинациях, за исключением четвертой, свойство (13,16) возникает автоматически как следствие симметрии по парам индексов  $\alpha, \beta$  и  $\gamma, \delta$ ; в четвертом же выражении объединение двух членов вызывается лишь условием (13,16)<sup>1)</sup>.

Соответственно числу тензоров (13,17) газ в магнитном поле характеризуется в общем случае семью независимыми коэффициентами вязкости. Определим их как коэффициенты в следующем выражении тензора вязких напряжений:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\beta} = & 2\eta \left( V_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \operatorname{div} \mathbf{V} \right) + \zeta \delta_{\alpha\beta} \operatorname{div} \mathbf{V} + \\
 & + \eta_1 (2V_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} \operatorname{div} \mathbf{V} + \delta_{\alpha\beta} V_{\gamma\delta} b_{\gamma} b_{\delta} - 2V_{\alpha\gamma} b_{\gamma} b_{\beta} - \\
 & \quad - 2V_{\beta\gamma} b_{\gamma} b_{\alpha} + b_{\alpha} b_{\beta} \operatorname{div} \mathbf{V} + b_{\alpha} b_{\beta} V_{\gamma\delta} b_{\gamma} b_{\delta}) + \\
 & + 2\eta_2 (V_{\alpha\gamma} b_{\gamma} b_{\beta} + V_{\beta\gamma} b_{\gamma} b_{\alpha} - 2b_{\alpha} b_{\beta} V_{\gamma\delta} b_{\gamma} b_{\delta}) + \\
 & + \eta_3 (V_{\alpha\gamma} b_{\beta\gamma} + V_{\beta\gamma} b_{\alpha\gamma} - V_{\gamma\delta} b_{\alpha\gamma} b_{\beta} b_{\delta} - V_{\gamma\delta} b_{\beta\gamma} b_{\alpha} b_{\delta}) + \\
 & + 2\eta_4 (V_{\gamma\delta} b_{\alpha\gamma} b_{\beta} b_{\delta} + V_{\gamma\delta} b_{\beta\gamma} b_{\alpha} b_{\delta}) + \zeta_1 (\delta_{\alpha\beta} V_{\gamma\delta} b_{\gamma} b_{\delta} + b_{\alpha} b_{\beta} \operatorname{div} \mathbf{V}) \tag{13,18}
 \end{aligned}$$

( $V_{\alpha\beta}$  определено в (6,12)). Оно составлено таким образом, что  $\eta, \eta_1, \dots, \eta_4$  стоят коэффициентами при тензорах, обращающихся в нуль при упрощении по индексам  $\alpha, \beta$ . Коэффициенты же  $\zeta$  и  $\zeta_1$  стоят при тензорах с отличным от нуля следом; их можно назвать коэффициентами второй вязкости. Обратим внимание на то, что они содержат не только скаляр  $\operatorname{div} \mathbf{V}$ , но и  $V_{\gamma\delta} b_{\gamma} b_{\delta}$ . Первые два члена в (13,18) соответствуют обычному выражению тензора напряжений, так что  $\eta$  и  $\zeta$ —обычные коэффициенты вязкости.

Отметим, что тензоры  $\kappa_{\alpha\beta}$  и  $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$  автоматически оказываются истинными тензорами, так что эти выражения удовлетворяют требованию симметрии по отношению к инверсии. Поэтому отказ от этого требования (для газа стереоизомерного вещества) не привел бы к появлению в них каких-либо новых членов.

<sup>1)</sup> Комбинации из членов с двумя множителями  $b_{\alpha\beta}$  писать не надо: поскольку произведение двух тензоров  $e_{\alpha\beta\gamma}$  сводится к произведениям тензоров  $\delta_{\alpha\beta}$ , такие комбинации сводятся к уже выписанным в (13,17).

Такой отказ приводит, однако, к появлению новых эффектов — возникновению теплового потока  $q^{(V)}$  под влиянием градиентов скорости и возникновению вязких напряжений  $\sigma'^{(T)}$  под влиянием градиента температуры. Эти (так называемые *перекрестные*) эффекты описываются формулами вида

$$q_{\gamma}^{(V)} = c_{\gamma, \alpha\beta} V_{\alpha\beta}, \quad \sigma'_{\alpha\beta}{}^{(T)} = -a_{\alpha\beta, \gamma} \frac{\partial T}{\partial x_{\gamma}}, \quad (13,19)$$

где  $c_{\gamma, \alpha\beta}$  и  $a_{\alpha\beta, \gamma}$  — тензоры третьего ранга, симметричные по паре индексов, отделенных запятой. При указанном в § 9 выборе величин  $\chi_a$  и  $X_a$  кинетическими коэффициентами  $\gamma_{ab}$  и  $\gamma_{ba}$  являются  $Tc_{\gamma, \alpha\beta}$  и  $T^2 a_{\alpha\beta, \gamma}$ . Поэтому в силу принципа Онсагера при наличии магнитного поля должно быть

$$T a_{\alpha\beta, \gamma}(\mathbf{B}) = c_{\gamma, \alpha\beta}(-\mathbf{B}). \quad (13,20)$$

Общий вид таких тензоров:

$$a_{\alpha\beta, \gamma} = a_1 b_{\alpha} b_{\beta} b_{\gamma} + a_2 b_{\gamma} \delta_{\alpha\beta} + \\ + a_3 (b_{\alpha} \delta_{\beta\gamma} + b_{\beta} \delta_{\alpha\gamma}) + a_4 (b_{\alpha\gamma} b_{\beta} + b_{\beta\gamma} b_{\alpha}). \quad (13,21)$$

Все члены в этом выражении — псевдотензоры, так что соотношения (13,19) с такими коэффициентами не инвариантны по отношению к инверсии.

Остановимся коротко на кинетических явлениях в газе в электрическом поле. Рассмотрим газ, состоящий из полярных (т. е. обладающих дипольным моментом  $\mathbf{d}$ ) молекул типа симметрического волчка. В электрическом поле на полярную молекулу действует момент сил  $[\mathbf{dE}]$ , так что в кинетическом уравнении появится член

$$\dot{\mathbf{M}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{M}} = [\mathbf{dE}] \frac{\partial f}{\partial \mathbf{M}}.$$

Направление  $\mathbf{d}$  совпадает с осью молекулы и не имеет отношения к ее вращательному моменту  $\mathbf{M}$ . Однако в результате усреднения по быстрой прецессии оси волчка вокруг направления постоянного вектора  $\mathbf{M}$  в написанном члене останется лишь проекция  $d$  на направление  $\mathbf{M}$  и он примет вид

$$\gamma [\mathbf{ME}] \frac{\partial f}{\partial \mathbf{M}}, \quad (13,22)$$

где  $\gamma = \sigma d/M$ , причем переменная  $\sigma$  (косинус угла между  $\mathbf{d}$  и  $\mathbf{M}$ ) пробегает теперь непрерывный ряд значений в интервале от  $-1$  до  $+1$ . Выражение (13,22) отличается от соответствующего члена в магнитном случае лишь заменой  $\mathbf{B}$  на  $\mathbf{E}$ . Поэтому остаются

в силе и все написанные выше кинетические уравнения и следствия из них<sup>1)</sup>.

Некоторое отличие возникает, однако, в связи с тем, что электрическое поле  $\mathbf{E}$  — истинный (а не псевдо) вектор и что оно не меняется при обращении времени. В силу последнего обстоятельства принцип Онсагера для тензоров теплопроводности и вязкости выразится теперь равенствами

$$\kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{E}) = \kappa_{\beta\alpha}(\mathbf{E}), \quad \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{E}) = \eta_{\gamma\delta\alpha\beta}(\mathbf{E}) \quad (13,23)$$

вместо (13,11) и (13,16). Соответственно в выражениях (13,10) и (13,18) (где теперь  $\mathbf{b} = \mathbf{E}/E$ ) будет  $\kappa_2 \equiv 0$ ,  $\eta_3 = \eta_4 \equiv 0$ <sup>2)</sup>. В то же время перекрестные эффекты оказываются возможными не только в газе стереоизомерного вещества (где выражение (13,21) остается в силе целиком), но и в газе из нестереоизомерных молекул: выражение (13,21) с  $a_4 \equiv 0$  является теперь истинным тензором.

#### § 14. Явления в слабо разреженных газах

Гидродинамические уравнения движения газа с учетом процессов теплопроводности и внутреннего трения содержат тепловой поток  $\mathbf{q}'$  (диссипативная часть потока энергии  $\mathbf{q}$ ) и тензор вязких напряжений  $\sigma'_{\alpha\beta}$  (диссипативная часть потока импульса  $\Pi_{\alpha\beta}$ ). Эти уравнения приобретают реальный смысл после того, как  $\mathbf{q}'$  и  $\sigma'_{\alpha\beta}$  выражены через градиенты температуры и скорости газа. Но обычные выражения, линейные по этим градиентам, представляют собой лишь первые члены разложения по степеням малого отношения  $l/L$  — длины свободного пробега к характерным размерам задачи (его называют *числом Кнудсена*  $K$ ). Если это отношение не очень мало, может иметь смысл введение поправок, учитывающих члены следующего порядка малости по  $l/L$ . Такие поправки возникают как в самих уравнениях движения, так и в граничных условиях к ним на поверхности обтекаемых газом тел.

Последовательные члены разложений потоков  $\mathbf{q}'$  и  $\sigma'_{\alpha\beta}$  выражаются через пространственные производные температуры, давления и скорости различных порядков и в различных степенях. Эти члены должны вычисляться в принципе путем перехода к следующим приближениям в решении кинетического уравнения. «Нулевому» приближению соответствует локально-равновесная

<sup>1)</sup> Двухатомные молекулы вращаются в плоскости, перпендикулярной  $\mathbf{M}$ ; поэтому для двухатомной полярной молекулы  $\sigma = 0$ . В таком случае влияние электрического поля на движение молекул проявляется в кинетическом уравнении лишь в квадратичном по полю приближении.

<sup>2)</sup> В газе из нестереоизомерных молекул отсутствие членов с  $\kappa_2$ ,  $\eta_3$ ,  $\eta_4$  в электрическом поле требуется и условием инвариантности по отношению к инверсии.