PHYSICAL KINETICS[2]

辻 勇吹樹

2025 年 5 月 22 日

KINETIC THEORY OF GASES

13. Transport phenomena in a gas in an external field

外場 $\mathbf{E}, \mathbf{B}$ があるときの輸送方程式および輸送係数

ボルツマン方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{M}} = C(f) \tag{13.4}$$

熱伝導

$$\frac{\epsilon(\Gamma) - c_p T}{T} \boldsymbol{v} \cdot \nabla T = -\gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \boldsymbol{M}} + I(\chi) \tag{13.7}$$

$$\kappa_{\alpha\beta} = \kappa \delta_{\alpha\beta} + \kappa_1 b_\alpha b_\beta + \kappa_2 e_{\alpha\beta\gamma} b_\gamma \tag{13.10}$$

$$\boldsymbol{q} = -\kappa \nabla T - \kappa_1 \boldsymbol{b}(\boldsymbol{b} \cdot \nabla T) - \kappa_2 \nabla T \times \boldsymbol{b} \tag{13.12}$$

粘性

$$\left(m v_\alpha v_\beta - \frac{\epsilon(\Gamma)}{c_v} \delta_{\alpha\beta} \right) V_{\alpha\beta} = I(\chi) - \gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \boldsymbol{M}} \tag{13.13}$$

係数 $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ は 7 つの独立なテンソルを組み合わせたもの。

立体異性体があるときは空間反転に対称でない cross-effect が起こる。

電場の場合も $\mathbf{B} \to \mathbf{E}$ とすれば同様。ただし対称成分のみ。

外場 $\mathbf{E}, \mathbf{B}$ があると、分子の回転自由度によるモーメントに作用し、輸送現象に影響を与える。そこで本節では磁場や電場があるときの輸送方程式や輸送係数を考える。

磁場 B があるとき

分子の平均磁気モーメントは μ で与えられる。このとき以下の 2 つの仮定をする。

1. 原子の微細構造の間隔に比べて μB が十分小さいほど磁場が弱い。
2. 十分に高温で $\mu B \ll kT$

前者は磁場が分子に与える影響 (励起など) は無視でき非摂動状態でのモーメントを計算すれば良いこと、後者は平衡状態 (0 次) の分布関数には干渉しないことを表している。

磁気モーメントは回転角運動量 M と平行である。すなわち

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{M} \tag{13.1}$$

である。軌角運動量道 Λ の寄与を無視できるとき、3 つの角運動量

$$J = K + S \tag{1}$$

があり、それぞれ全角運動量、回転角運動量、スピン角運動量である。ここでの回転角運動量 K は我々の学んだ軌道角運動量と同一だと思われる。教科書中の軌道角運動量 Λ は分子の重心の運動に伴うものである。古典的に回転角運動量の量子数が十分に大きければ $J \approx K$ とみなせる。また比例係数は分子や磁気モーメントの性質から決まる。スピンが 0 でない 2 原子分子では

$$\gamma \approx (2\sigma/M)\mu_B \tag{13.2}$$

μ_B: ボーア磁子、$\sigma = J - K$ となる。[*1]
磁場 $\mathbf{B}$ があるとき角運動量とトルクの関係は

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B} = -\gamma \boldsymbol{B} \times \boldsymbol{M} \tag{13.3}$$

[*1] 教科書では与えられていないが磁気回転比が γ に相当する。

$$\mu = -\gamma J$$
$$\gamma = g_e \mu_B/\hbar \approx 2\mu_B/\hbar$$

となるが、$J - K$ の代わりに J となっている。おそらく教科書ではスピン由来の回転だけを考えていると思われる。$\hbar$ の違いは量子数と角運動量の違いである。

となる。また分布関数は $f = f(t, \boldsymbol{r}, \boldsymbol{M})$ となるので (力は働かないので運動量には依存しない)、

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{M}} \tag{2}$$

となる。したがって (13.3) 式を代入してボルツマン方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{M}} = C(f) \tag{13.4}$$

と書ける。

ここからはこれまでのように平衡状態からのゆらぎを考え、

$$f = f_0(1 + \chi/T) \tag{13.5}$$

とする。まずは平衡状態について考える。3 次元極座標で角運動量とハミルトニアンは

$$\boldsymbol{L} = I\boldsymbol{\omega} = mr^2\boldsymbol{\omega} \tag{3}$$

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\boldsymbol{L}^2}{2mr^2} + U(r) \tag{4}$$

であるから、

$$\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{L}} = \frac{\boldsymbol{L}}{mr^2} = \boldsymbol{\omega} \tag{5}$$

となる。同様にして教科書の通り

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \boldsymbol{M}} = \boldsymbol{\Omega} \tag{6}$$

となる。平衡状態の分布関数はエネルギーだけに依存するので

$$\gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \boldsymbol{M}} = \gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{\Omega} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \tag{13.6}$$

となる。HCl などの線形分子 (rotator)、CH_4 などの球形こま分子 (spherical-top) は $\boldsymbol{M} // \boldsymbol{\Omega} \to \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{A} \perp \boldsymbol{\Omega}$($A$ は適当なベクトル) なので (13.6) 式はゼロになる。NH_3 などの対称こま分子や H_2O などの非対称こま分子では平行ではないが、1 節で述べられているように分布関数は角度方向に平均したものとして考えてよいため、平均を取ると平行な方向しか残らない (極性のため?)。したがって結果的に (13.6) 式はゼロになる。

残りの項は 6 節と同様に考える。ボルツマン方程式の磁場による項を除く左辺の勾配は十

分小さいため $f \to f_0$ とできて (6.19) 式の左辺が得られる。右辺もそのままである。磁場による項のうち f_0 の項は上述の通りゼロになる。1 次は

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{\partial(\delta f)}{\partial \boldsymbol{M}} = \gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \boldsymbol{M}} \tag{7}$$

となり、これが加わる。したがって熱伝導を考えるときは

$$\frac{\epsilon(\Gamma) - c_p T}{T} \boldsymbol{v} \cdot \nabla T = -\gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \boldsymbol{M}} + I(\chi) \tag{13.7}$$

となる。磁場があるときは熱伝導は異方性になると考えられるので等方近似はできず

$$\begin{cases} q_\alpha = -\kappa_{\alpha\beta} \dfrac{\partial T}{\partial x_\beta} & (13.8) \\ \kappa_{\alpha\beta} = -\dfrac{1}{T} \displaystyle\int f_0 \epsilon v_\alpha g_\beta \mathrm{d}\Gamma & (13.9) \end{cases}$$

となる。熱伝導係数は 2 階のテンソルなので

$$\kappa_{\alpha\beta} = \kappa \delta_{\alpha\beta} + \kappa_1 b_\alpha b_\beta + \kappa_2 e_{\alpha\beta\gamma} b_\gamma \tag{13.10}$$

($\boldsymbol{b} = \boldsymbol{B}/B$) と表せる。まず磁場がないときは第 1 項だけになる。第 2 項は対称テンソル、第 3 項は反対称テンソルである。ちなみに

$$\kappa_{\alpha\beta}(\boldsymbol{B}) = \kappa_{\beta\alpha}(-\boldsymbol{B}) \tag{13.11}$$

となることが分かる。(13.10) 式を (13.8) 式に代入すると

$$\boldsymbol{q} = -\kappa \nabla T - \kappa_1 \boldsymbol{b}(\boldsymbol{b} \cdot \nabla T) - \kappa_2 \nabla T \times \boldsymbol{b} \tag{13.12}$$

となる。最後の項は odd effect と呼ばれ、磁場の符号が変わるとこの項の符号も変わる。(13.7) 式でガス密度 N に比例するのは右辺の $I(\chi)$ の積分内の f_0 だけ ((6.5) 式) なので、改めて $f_0(N) \to N f_0$ とする。両辺を N で割ったとき、$I(\chi) \to N I(\chi)$ なので

$$\frac{\epsilon(\Gamma) - c_p T}{T} \boldsymbol{v} \cdot \frac{\nabla T}{N} = -\gamma \boldsymbol{M} \times \frac{\boldsymbol{B}}{N} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \boldsymbol{M}} + I(\chi) \tag{8}$$

となる。$I(\chi)$ の積分内にある $f_0 \chi$ は B/N の形で B, N に依存している。同様に $\kappa, \kappa_1, \kappa_2$ も

$$\boldsymbol{q} = \frac{1}{T} \int \boldsymbol{v} f_0 \chi \epsilon \mathrm{d}\Gamma \tag{9}$$

$$= -\kappa_{\alpha\beta} \frac{\partial T}{\partial x_\beta} \tag{10}$$

から同じ依存性を持つ。($T, \boldsymbol{v}, \epsilon$ は B, N に依存しない。) また $N \propto P$ なので熱伝導率は B/P の形で磁場や圧力に依存している。
つづいて粘性の場合を考える。(6.19) 式左辺の速度勾配の項だけを考えると

$$\left(mv_\alpha v_\beta - \frac{\epsilon(\Gamma)}{c_v}\delta_{\alpha\beta}\right)V_{\alpha\beta} = I(\chi) - \gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \boldsymbol{M}} \tag{13.13}$$

となる。粘性ストレステンソルは 8 節と同様に

$$\begin{cases} \sigma'_{\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} V_{\gamma\delta} & (13.14) \\ \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\displaystyle\int m v_\alpha v_\beta f_0 g_{\gamma\delta} \mathrm{d}\Gamma & (13.15) \end{cases}$$

となる。また熱伝導と同様に

$$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}(\boldsymbol{B}) = \eta_{\gamma\delta\alpha\beta}(-\boldsymbol{B}) \tag{11}$$

という対称性がある。そして以下のように 7 つの独立なテンソルに分離できる。(1),(2) は磁場なしのときと同じである。

$$\left.\begin{array}{ll} (1) & \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}, \\ (2) & \delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}, \\ (3) & \delta_{\alpha\gamma}b_\beta b_\delta + \delta_{\beta\gamma}b_\alpha b_\delta + \delta_{\alpha\delta}b_\beta b_\gamma + \delta_{\beta\delta}b_\alpha b_\gamma, \\ (4) & \delta_{\alpha\beta}b_\gamma b_\delta + \delta_{\gamma\delta}b_\alpha b_\beta, \\ (5) & b_\alpha b_\beta b_\gamma b_\delta, \\ (6) & b_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + b_{\beta\gamma}\delta_{\alpha\delta} + b_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} + b_{\beta\delta}\delta_{\alpha\gamma}, \\ (7) & b_{\alpha\gamma}b_\beta b_\delta + b_{\beta\gamma}b_\alpha b_\delta + b_{\alpha\delta}b_\beta b_\gamma + b_{\beta\delta}b_\alpha b_\gamma, \end{array}\right\} \tag{13.17}$$

(4) 以外はすべての項が (13.16) 式を満たす。(4) が 2 項組み合わせると満たすため 1:1 で $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ に含まれなければならない。(3)-(5) は磁場について対称、(6)(7) は反対称成分である。
(13.17) 式にしたがって粘性ストレステンソルを計算する。もちろん 7 つの適当な係数で (13.17) 式を線形で足し合わせることもできるが「Fluid Mechanics」[1]15 節と同様に縮約をとるとゼロになる項とならない項に分ける。すると

$$\begin{aligned} \sigma'_{\alpha\beta} = {} & 2\eta(V_{\alpha\beta} - \tfrac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\operatorname{div}\mathbf{V}) + \zeta\delta_{\alpha\beta}\operatorname{div}\mathbf{V} \\ & + \eta_1(2V_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}\operatorname{div}\mathbf{V} + \delta_{\alpha\beta}V_{\gamma\delta}b_\gamma b_\delta - 2V_{\alpha\gamma}b_\gamma b_\beta \\ & - 2V_{\beta\gamma}b_\gamma b_\alpha + b_\alpha b_\beta \operatorname{div}\mathbf{V} + b_\alpha b_\beta V_{\gamma\delta}b_\gamma b_\delta) \\ & + 2\eta_2(V_{\alpha\gamma}b_\gamma b_\beta + V_{\beta\gamma}b_\gamma b_\alpha - 2b_\alpha b_\beta V_{\gamma\delta}b_\gamma b_\delta) \\ & + \eta_3(V_{\alpha\gamma}b_{\beta\gamma} + V_{\beta\gamma}b_{\alpha\gamma} - V_{\gamma\delta}b_{\alpha\gamma}b_\beta b_\delta - V_{\gamma\delta}b_{\beta\gamma}b_\alpha b_\delta) \\ & + 2\eta_4(V_{\gamma\delta}b_{\alpha\gamma}b_\beta b_\delta + V_{\gamma\delta}b_{\beta\gamma}b_\alpha b_\delta) + \zeta_1(\delta_{\alpha\beta}V_{\gamma\delta}b_\gamma b_\delta + b_\alpha b_\beta \operatorname{div}\mathbf{V}); \end{aligned} \tag{13.18}$$

となる。最初の 2 項が (1)(2) を組み合わせた式であり、(8.2) と同じである。具体的にどのように分けているのかはわからなかったが、$b = (0, 0, 1)$ として η_1 の項の縮約 $(\alpha = \beta)$ をとってみると

$$
\begin{aligned}
&2V_{\alpha\alpha} - 3V_{\alpha\alpha} + 3V_{\gamma\delta}b_\gamma b_\delta - 2b_\gamma V_{\alpha\gamma}b_\alpha - 2V_{\alpha\gamma}b_\gamma b_\alpha + b_\alpha^2 V_{\alpha\alpha} + b_\alpha^2 V_{\gamma\delta}b_\gamma b_\delta \qquad (12) \\
&= 2V_{33} - 3V_{33} + 3V_{33} - 2V_{33} - 2V_{33} + V_{33} + V_{33} \qquad (13) \\
&= 0 \qquad (14)
\end{aligned}
$$

となる。

$\kappa_{\alpha\beta}, \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ は空間反転に対称であるため真にテンソルでなければならない。立体異性体であればその条件はなくなるが、新たな対称性を破る項は付け加わらない (独立な成分が 7 個しかないため?)。その代わり cross-effect と呼ばれる、速度勾配が熱伝導、温度勾配が粘性をもたらす効果が加わる。

$$
\begin{aligned}
q_\gamma^{(V)} &= c_{\gamma,\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \\
\sigma'^{(T)}_{\alpha\beta} &= -a_{\alpha\beta,\gamma}\frac{\partial T}{\partial x_\gamma}
\end{aligned} \tag{13.19}
$$

9 節で証明した Onsager の原理より

$$
T a_{\alpha\beta,\gamma}(\boldsymbol{B}) = c_{\gamma,\alpha\beta}(-\boldsymbol{B}) \tag{13.20}
$$

となる。$\boldsymbol{B}$ は軸性ベクトルなので cross-effect に対して符号が入れ替わるものと考えられる。$a_{\alpha\beta,\gamma}, c_{\gamma,\alpha\beta}$ は 3 階のテンソルであり、(α, β) の入れ替えに対称である。したがって

$$
a_{\alpha\beta,\gamma} = a_1 b_\alpha b_\beta b_\gamma + a_2 b_\gamma \delta_{\alpha\beta} + a_3(b_\alpha \delta_{\beta\gamma} + b_\beta \delta_{\alpha\gamma}) + a_4(b_{\alpha\gamma}b_\beta + b_{\beta\gamma}b_\alpha) \tag{13.21}
$$

として 4 つの独立な成分に分解できる。カッコになっているのは先ほどと同様に 2 項で対称性を満たすためである。(13.19) 式は空間反転に対称ではない。

電場 $\boldsymbol{E}$ があるとき

NH_3 のような双極子モーメント $\boldsymbol{d}$ をもつ対称こま極性分子を考える。分子の受けるトルクは $\boldsymbol{d} \times \boldsymbol{E}$ であるから (力は働かない)、輸送方程式には

$$
\begin{aligned}
\dot{\boldsymbol{M}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{M}} &= \boldsymbol{d} \times \boldsymbol{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{M}} \qquad (15) \\
&= \gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{M}} \qquad (13.22)
\end{aligned}
$$

が加わる。角度方向に平均を取ると双極子モーメントは回転角運動量方向に一致するようである。あとは $\boldsymbol{B} \to \boldsymbol{E}$ とすれば同様である。電場は極性ベクトルであるから、反転に対して対称である。したがって

$$\kappa_{\alpha\beta}(\boldsymbol{E}) = \kappa_{\beta\alpha}(\boldsymbol{E}), \quad \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}(\boldsymbol{E}) = \eta_{\gamma\delta\alpha\beta}(\boldsymbol{E}) \tag{13.23}$$

となる。また反対称成分 ($\boldsymbol{E}$ の符号を変えたときに係数の符号も変わる成分) であった κ_2, η_3, η_4 はゼロである。

参考文献

[1] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Fluid Mechanics: Volume 6*. Number 第 6 巻. Pergamon, 2013.

[2] L.P. Pitaevskii and E.M. Lifshitz. *Physical Kinetics: Volume 10*. Number 第 10 巻. Butterworth-Heinemann, 2012.