

Über die Kraft eines inhomogenen Gases auf kleine suspendierte Kugeln

Von L. WALDMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 14 a, 589–599 [1959]; eingegangen am 23. März 1959)

Ein Aerosolteilchen erfährt in einem Gas mit Temperaturgradient eine Kraft, welche es in die Gegend niedriger Temperatur zu treiben sucht. Diese Kraft wird, eine Formel von EINSTEIN (1924) präzisierend, berechnet unter der Voraussetzung, daß das Aerosolteilchen klein gegen die freie Weglänge des Gases ist; sie läßt sich — Gl. (5.1) — auf etwa 1% genau durch den Wärmeleitkoeffizienten des Gases ausdrücken. Der Akkommodationskoeffizient geht bei kugelförmigen Teilchen nicht ein. (Bei der Reibung hingegen, EPSTEIN (1924), macht er sich bemerkbar.) Versuche von SCHMITT an Öltröpfchen im Schwebekondensator bestätigen die Theorie. — Ferner wird die Kraft eines diffundierenden Gasgemischs auf ein Aerosolteilchen berechnet. Sie läßt sich — Gl. (7.17) — für das polynäre, Gl. (7.18 mit 19) für das binäre Gemisch — sehr genau durch die Diffusionskoeffizienten des Gases ausdrücken. Jedoch gehen auch die Akkommodationskoeffizienten ein. Das Aerosolteilchen soll sich theoretisch im binären Gemisch in Richtung des Diffusionsstroms der schweren Moleküle bewegen. Die Kraft, welche ein Gasgemisch mit Temperaturgradient auf ein Aerosolteilchen ausübt, läßt sich im Isobaren-Fall durch den Wärmeleitkoeffizienten des Gases allein ausdrücken — Gl. (8.11). Im allgemeinen Fall kommt es auf die zwischenmolekularen Kräfte im einzelnen an.

Ein Gas, in dem ein Temperaturgradient herrscht, übt auf suspendierte Teilchen (Aerosol) eine Kraft aus. Diese sucht die Teilchen in die Gegend niedriger Temperatur zu treiben. Schon vor vielen Jahren hat EINSTEIN¹ diese Kraft überschlägig berechnet unter der Voraussetzung, daß die Teilchen klein sind gegen die freie Weglänge des Gases. Man hat in gewissem Sinn das einfachste Beispiel von Thermodiffusion vor sich. Das seltene „Molekül“ (Aerosolteilchen) ist sehr viel schwerer als die häufigen Moleküle (die Gasteilchen). In diesem Fall kann man auf elementarem Weg das Vorzeichen der Thermodiffusion richtig ermitteln und ihre Größe abschätzen, s. a. die Arbeiten von CAWOOD² und CLUSIUS³. Hingegen läßt einen bekanntlich bei der Berechnung der Thermodiffusion zweier Gase die elementare kinetische Berechnungsweise ziemlich im Stich und man ist auf die exakte Methode von ENSKOG und CHAPMAN⁴ angewiesen.

Auch die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf Aerosolteilchen, welche klein sind gegen die freie Weglänge des Gases⁵. Jedoch werden die qualitativen Betrachtungen von EINSTEIN präzisiert. Man kennt aus der ENSKOG-CHAPMANschen Theorie die Verteilungsfunktion des wärmeleitenden Gases. Genügend

kleine Aerosolteilchen ändern diese Verteilung nicht. Um die gesuchte Kraft zu berechnen, hat man also einfach die Impulse zu addieren, welche die mit bekannter Verteilung einfallenden Gasmoleküle in der Zeiteinheit auf das Aerosolteilchen übertragen. Dabei kommt es allerdings auch darauf an, wie die Gasmoleküle an der Oberfläche des Aerosolteilchens reflektiert werden. Wir machen die übliche Annahme, daß die Reflexion mit einer gewissen, von der Molekulargeschwindigkeit unabhängigen Wahrscheinlichkeit elastisch, im übrigen völlig diffus, mit MAXWELLScher Verteilung, geschieht.

Den Anlaß zur Veröffentlichung der vorliegenden Rechnungen, die schon vor mehreren Jahren gemacht wurden, gaben Versuche von SCHMITT an Öltröpfchen in einem Schwebekondensator mit Temperaturgradient⁶. Diese Versuche lieferten u. a. eine gute Bestätigung des hauptsächlich theoretischen Ergebnisses der vorliegenden Arbeit, nämlich von Gl. (5.1). Die vorliegende Arbeit berührt sich auch mit den MASONschen Rechnungen über das Quasi-LORENTZ-Gas⁷. Da bei makroskopischen Teilchen wegen der Akkommodation aber andere Gesichtspunkte auftreten, erscheint es angebracht, den Fall des Aerosols gesondert zu behandeln.

¹ A. EINSTEIN, Z. Phys. 27, 1 [1924].

² W. CAWOOD, Trans. Faraday Soc. 32, 1068 [1936].

³ K. CLUSIUS, Z. VDI-Beiheft Verfahrenstechnik 1941, Nr. 2, S. 23.

⁴ Siehe dazu S. CHAPMAN u. T. G. COWLING, Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge 1939.

⁵ Wegen des Falles größerer Teilchen s. P. ROSENBLATT u. V. K. LAMER, Phys. Rev. 70, 385 [1946]; R. L. SEXTON u. W. E. RANZ, J. Appl. Phys. 23, 917 [1952].

⁶ Herrn Dr. K. H. SCHMITT bin ich für die Mitteilung seiner Ergebnisse vor deren Publikation sehr dankbar. Die Arbeit von SCHMITT wird demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen.

⁷ E. A. MASON, J. Chem. Phys. 27, 782 [1957].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die Rechnungen wurden auch auf Gasgemische ausgedehnt. Eine experimentelle Prüfung der diesbezüglichen Ergebnisse steht noch aus.

I. Teil. Aerosolteilchen im reinen Gas

Zunächst stellen wir die allgemeinen Gesichtspunkte zusammen (§ 1 und 2). Dann wenden wir diese an auf das Aerosolteilchen im homogenen, strömenden Gas und erhalten die bekannte Formel von EPSTEIN⁸ (§ 3). Schließlich berechnen wir die Kraft, welche ein wärmeleitendes Gas auf ein ruhendes, kugelförmiges Aerosolteilchen ausübt (§ 4) und diskutieren sie (§ 5).

§ 1. Allgemeine Formel für die Kraft auf ein Flächenelement

Es seien fürs erste folgende Bezeichnungen eingeführt:

- m Masse eines Gasatoms,
 c_μ Geschwindigkeitskomponenten eines Gasatoms, ($\mu=1, 2, 3$ bezeichne die drei Raumrichtungen; über doppelte Indizes μ oder ν ist stillschweigend zu summieren),
 dS ein Oberflächenelement des Aerosolteilchens,
 e_μ dessen Normale von der Länge 1, ins Innere des Gases weisend ($e_\mu e_\mu = 1$),
 $c_e = c_\mu e_\mu$ Geschwindigkeitskomponente eines Gasatoms in Richtung der Normalen \mathbf{e} ,
 $f(\mathbf{c})$ Verteilungsfunktion des Gases am Ort des Aerosolteilchens, ohne Vorhandensein des letzteren,
 $\bar{f}(\mathbf{c})$ bzw. $f^+(\mathbf{c})$ Verteilungsfunktion der auf dS zu bzw. davon wegfliegenden Atome,
 dK_μ Kraft des Gases auf das Flächenelement dS .

Nach dem Impulssatz gilt für die Kraft auf das ruhende Flächenelement dS

$$dK_\mu = - \left(\int_{\bar{c}_e \leq 0} m c_\mu c_e \bar{f} d^3c + \int_{+} m c_\mu c_e f^+ d^3c \right) dS, \quad (1.1)$$

wobei durch $\int_{\bar{c}_e \leq 0}$ die Integration über die zu bzw. wegfliegenden Atome angedeutet ist. Da die Oberfläche des Aerosolteilchens für die Gasatome undurchdringlich ist, muß bei beliebig vorgegebenem \bar{f} die Verteilung f^+ der reflektierten Atome so sein, daß der Erhaltungssatz für die Anzahl

$$\int_{-} c_e \bar{f} d^3c + \int_{+} c_e f^+ d^3c = 0 \quad (1.2)$$

erfüllt ist. In (1.1) ist verwendet, daß die Rückstoß-

geschwindigkeit des Flächenelements verschwindet, entsprechend dem extremen Massenverhältnis von Aerosolteilchen und Gasatom.

Nun seien über f^\pm folgende Annahmen gemacht:

a) Das Aerosolteilchen soll keinen Einfluß auf die Verteilung der zufliegenden Gasatome haben:

$$\bar{f} = f. \quad (1.3)$$

Dies gilt um so besser, je kleiner das Teilchen ist im Vergleich zur freien Weglänge des Gases.

b) Die wegfliegenden Atome sollen von dem Flächenelement dS teils elastisch, teils diffus reflektiert worden sein. Wir setzen unter Einführung des Akkomodationskoeffizienten a an

$$f^+ = (1-a) f' + a(n^+/n) f^{(0)}. \quad (1.4)$$

Darin ist $f' = f(\mathbf{c}')$ abgekürzt, wo \mathbf{c}' die Geschwindigkeit bedeutet, welche ein Atom der Geschwindigkeit \mathbf{c} nach elastischer Reflexion an der Fläche mit der Normalen \mathbf{e} annimmt:

$$c'_\mu = c_\mu - 2 e_\mu e_\nu c_\nu, \quad \text{d. h.} \quad c'_e = -c_e. \quad (1.5)$$

Und $f^{(0)}$ bezeichnet eine „ruhende MAXWELL-Verteilung“:

$$f^{(0)} = n (\beta/\pi)^{3/2} e^{-\beta c^2} \quad \text{mit} \quad \beta = m/2 k T. \quad (1.6)$$

Dabei soll T die (kinetische) Temperatur des Gases sein (k = BOLTZMANN-Konstante). Es wird also angenommen, daß die Temperatur des Aerosolteilchens, welche sich den diffus reflektierten Atomen mitteilt, mit der lokalen Gastemperatur übereinstimmt. n soll die Teilchenkonzentration des Gases bezeichnen (Atome pro Volumeinheit). T und n sind bekannt, wenn die Verteilung f bekannt ist.

Die (rechnerische) Teilchenkonzentration n^+ ist so zu wählen, daß die Erhaltungsgleichung (1.2) erfüllt ist:

$$(1-a+a) \int_{-} c_e f d^3c + (1-a) \int_{+} c_e f' d^3c + a(n^+/n) \int_{+} c_e f^{(0)} d^3c = 0. \quad (1.7)$$

Es ist aber (Umbenennung der Integrationsvariablen!)

$$\int_{+} c_e f' d^3c = \int_{c'_e > 0} c'_e f d^3c' = - \int_{-} c_e f d^3c. \quad (1.8)$$

Demnach bedeutet $1-a$ den Bruchteil der elastisch, a denjenigen der diffus reflektierten Atome und es muß gelten

$$a \int_{-} c_e f d^3c + a(n^+/n) \int_{+} c_e f^{(0)} d^3c = 0. \quad (1.7')$$

⁸ P. S. EPSTEIN, Phys. Rev. 23, 710 [1924].

Diese Gleichung für n^+ kann noch etwas vereinfacht werden, indem man das zweite Integral ausrechnet:

$$\int_+ c_e (f^{(0)}/n) d^3c = (\beta/\pi)^{1/2} \int_0^\infty c_e e^{-\beta c_e^2} dc_e \quad (1.9)$$

$$= \frac{1}{2} (\beta \pi)^{-1/2} = (kT/2\pi m)^{1/2}.$$

Das erste Integral in (1.7') charakterisiert die Verteilung der zufliegenden Atome und kann erst berechnet werden, nachdem diese spezifiziert ist. Wir machen es dimensionslos und führen die Abkürzung ein

$$dK_\mu = - \left[(1-a) \int_- m(c_\mu - c_\mu') c_e f d^3c + a \left(\int_- m c_\mu c_e f d^3c + (n^+/n) \int_+ m c_\mu c_e f^{(0)} d^3c \right) \right] dS. \quad (1.11)$$

Das letzte Integral hierin kann sofort ausgerechnet werden. Es gilt ja

$$\int_+ m c_\mu c_\nu f^{(0)} d^3c = \frac{1}{2} \int m c_\mu c_\nu f^{(0)} d^3c = \frac{1}{2} p \delta_{\mu\nu} \quad (1.12)$$

mit $p = nkT$ = Druck; $\delta_{\mu\nu}$ = Einheitstensor. (1.13)

Das vorletzte Integral von (1.11) machen wir dimensionslos und führen die Abkürzung ein

$$Z_\mu = - \int_- \beta c_\mu c_e (f/n) d^3c. \quad (1.10b)$$

Dieser Vektor charakterisiert, ebenso wie der Skalar Z aus (1.10a), die Verteilung der zufliegenden Atome. Schließlich ersetzen wir die in dem ersten Integral von (1.11) vorkommende Geschwindigkeitsdifferenz gemäß (1.5) durch $2e_\mu e_\nu c_\nu$. Dann läßt sich auch dieses Integral durch Z_μ ausdrücken. Mit Benutzung von (1.7'') erhält man so für die Kraft auf dS die Formel

$$dK_\mu = p \left[(1-a) \cdot 4 e_\mu e_\nu Z_\nu + a(2Z_\mu - \sqrt{\pi} Z e_\mu) \right] dS. \quad (1.14)$$

Damit ist die Aufgabe allgemein auf die Berechnung der Integrale Z und Z_μ zurückgeführt.

§ 2. Einige Integralformeln für die Kugel

Wir interessieren uns letzten Endes für die Kraft, welche ein inhomogenes Gas auf suspendierte Kugeln (Radius r) ausübt. Wir haben also die differentielle Kraft (1.14) über die Kugeloberfläche zu integrieren. Einige Formeln, die später benötigt werden, seien gleich hier notiert:

$$\int dS = 4\pi r^2, \quad (2.1)$$

$$\int e_\mu dS = 0, \quad (2.2)$$

$$\int e_\mu e_\nu dS = (4\pi/3) r^2 \delta_{\mu\nu}. \quad (2.3)$$

$$Z = - \int_- \beta^{1/2} c_e (f/n) d^3c. \quad (1.10a)$$

Damit lautet (1.7') kurz

$$n^+/n = 2\sqrt{\pi} Z. \quad (1.7'')$$

Jetzt setzen wir die Verteilungen (1.3 und 4) in die Formel (1.1) für die Kraft ein. Mit Benutzung der zu (1.8) analogen Beziehung

$$\int_+ m c_\mu c_e f' d^3c = - \int_- m c_\mu' c_e f d^3c$$

erhält man

Gln. (2.1 und 2) bedürfen keiner Erläuterung. Zu (2.3) kann man bemerken, daß dieses Integral dem Einheitstensor proportional sein muß. Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich sofort durch beiderseitige Bildung der Spur $\mu = \nu$. Statt dessen kann man auch sagen, daß (2.3) das Verschwinden des Integrals über den irreduziblen Tensor $e_\mu e_\nu - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu}$ zum Ausdruck bringt.

§ 3. Reibungskraft

Die Kraft eines langsam strömenden, im thermischen Gleichgewicht befindlichen Gases auf eine kleine ruhende Kugel (Reibungskraft) hat schon EPSTEIN⁸ berechnet. Um die Anwendung der Formel (1.14) zu illustrieren und im Hinblick auf die Behandlung des Gasgemischs in Teil II sei die Berechnung der Reibung hier kurz wiederholt. Dabei lassen wir zunächst beliebig große Strömungsgeschwindigkeiten (MACH-Zahl) des Gases zu. Diese Erweiterung der EPSTEINschen Formel hat TSIEN⁹ vorgenommen.

Es sei also die Verteilung

$$f = n(\beta/\pi)^{3/2} \exp\{-\beta(\mathbf{c} - \mathbf{v})^2\} \quad (3.1)$$

angenommen. \mathbf{v} ist die Geschwindigkeit des Gases; wegen β s. (1.6). Für kleine Geschwindigkeit \mathbf{v} gilt näherungsweise

$$f \approx f^{(0)} \cdot (1 + 2\beta c_\mu v_\mu), \quad (3.1')$$

wo $f^{(0)}$ die „ruhende MAXWELL-Verteilung aus (1.6) bedeutet. Wir stellen aber diese Spezialisierung zunächst zurück. Gemäß (1.10a, b) haben wir zu berechnen erstens

⁸ H. S. TSIEN, J. Aeronaut. Sci. **13**, 653 [1946]; vgl. dazu auch M. Z. v. KRZYWOBLOCKI, Acta Phys. Austr. **9**, 216 [1955].

$$Z^{(v)} = -\pi^{-1/2} \int \gamma_e \exp\{-(\vec{\gamma} - \vec{\varphi})^2\} d^3\gamma \quad (3.2 \text{ a})$$

und zweitens

$$Z_\mu^{(v)} = -\pi^{-1/2} \int \gamma_\mu \gamma_e \exp\{-(\vec{\gamma} - \vec{\varphi})^2\} d^3\gamma. \quad (3.2 \text{ b})$$

Dabei wurden die Abkürzungen benutzt:

$$\gamma_\mu = \beta^{1/2} c_\mu; \quad \varphi_\mu = \beta^{1/2} v_\mu; \quad \gamma_e = \gamma_\mu e_\mu; \quad \varphi_e = \varphi_\mu e_\mu. \quad (3.3)$$

Durch Vergleich von (3.2 a und b) stellen wir so gleich fest, daß

$$\frac{\partial Z^{(v)}}{\partial \varphi_\mu} = -\pi^{-1/2} \int 2(\gamma_\mu - \varphi_\mu) \gamma_e \exp\{-(\vec{\gamma} - \vec{\varphi})^2\} d^3\gamma \\ = 2 Z_\mu^{(v)} - 2 Z^{(v)} \varphi_\mu$$

$$\text{oder } Z_\mu^{(v)} = \frac{1}{2} \frac{\partial Z^{(v)}}{\partial \varphi_\mu} + Z^{(v)} \varphi_\mu. \quad (3.4)$$

Es genügt also $Z^{(v)}$ zu berechnen. Dazu legt man die eine Achse eines kartesischen Koordinatensystems in die e -Richtung und erhält

$$Z^{(v)} = -\pi^{-1/2} \int_{-\infty}^0 \gamma_e \exp\{-(\gamma_e - \varphi_e)^2\} d\gamma_e \\ = \frac{1}{2} \pi^{-1/2} e^{-\varphi_e^2} + \frac{1}{2} [E_2(\varphi_e) - 1] \varphi_e, \quad (3.5)$$

$$\text{wo} \quad E_2(\varphi_e) = 2 \pi^{-1/2} \int_0^{\varphi_e} e^{-\xi^2} d\xi$$

das Fehlerintegral bezeichnet. Die Potenzentwicklung von (3.5) lautet

$$Z^{(v)} = \frac{1}{2} \pi^{-1/2} - \frac{1}{2} \varphi_e + \frac{1}{2} \pi^{-1/2} \varphi_e^2 + [(\varphi_e^4)].$$

Daraus ergibt sich mit Benutzung von $\partial \varphi_e / \partial \varphi_\mu = e_\mu$, vgl. (3.3), zufolge (3.4) ferner

$$Z_\mu^{(v)} = (-\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \pi^{-1/2} \varphi_e) e_\mu + \frac{1}{2} \pi^{-1/2} \varphi_\mu + [(\varphi^2)].$$

Wir schreiben noch beides um, indem wir gemäß (3.3) die Abkürzungen φ rückgängig machen und jeweils nur die Glieder bis zur ersten Potenz in v beibehalten:

$$Z^{(v)} = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} - \frac{1}{2} \sqrt{\beta} e_\mu v_\mu \quad (3.6 \text{ a})$$

$$Z_\mu^{(v)} = -\frac{1}{4} e_\mu + \frac{1}{2} \sqrt{\beta/\pi} (\delta_{\mu\nu} + e_\mu e_\nu) v_\nu. \quad (3.6 \text{ b})$$

Nun setzt man in (1.14) ein und erhält für die Kraft auf das ruhende Flächenelement dS , dessen Normale e in das mit der Geschwindigkeit v strömende Gas weist,

$$dK_\mu^{(v)} = p \left\{ -e_\mu \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}} \left[a v_\mu + \left(4 - \left(3 - \frac{\pi}{2} \right) a \right) e_\mu e_\nu v_\nu \right] \right\} dS. \quad (3.7)$$

An Hand von (2.1 bis 3) gehen wir schließlich zur Kugel über. Man findet sofort, in Übereinstimmung mit EPSTEIN⁸

$$K_\mu^{(v)} = \frac{8}{3} r^2 n \sqrt{2\pi m k T} \left(1 + \frac{\pi}{8} a \right) v_\mu \quad (3.8)$$

als Kraft eines mit der kleinen Geschwindigkeit v strömenden Gases * auf eine kleine ruhende Kugel ** vom Radius r und dem Akkommodationskoeffizienten a . Durch denselben Ausdruck – bis auf das Vorzeichen – ist die Reibungskraft gegeben, welche eine mit der Geschwindigkeit v bewegte Kugel im ruhenden Gas erfährt.

§ 4. Kraft im Temperaturfeld

Um die Kraft, die ein ruhendes, wärmeleitendes Gas auf ein kleines, ruhendes Aerosolteilchen ausübt, nach den allgemeinen Formeln von § 1 zu berechnen, benötigt man die Verteilungsfunktion eines Gases, in welchem ein Temperaturgradient herrscht. Diese hat die Gestalt¹⁰

$$f = f^{(0)} \cdot \left(1 - \frac{1}{n} A(c) c_\mu \frac{\partial T}{\partial x_\mu} \right). \quad (4.1)$$

Die MAXWELL-Funktion $f^{(0)}$ ist in Gl. (1.6) aufgeschrieben. Der von der Konzentration des Gases unabhängige Skalar $A(c)$ erfüllt die Nebenbedingung

$$\int m c^2 A f^{(0)} d^3c = 0. \quad (4.2)$$

Um die Ermittlung von $A(c)$ aus gegebenen zwischenmolekularen Kräften wollen wir uns hier nicht kümmern. Im allgemeinen kann sie nur näherungsweise geschehen. Es ist dabei zweckmäßig, A nach Sonine-Polynomen zu entwickeln¹¹

$$A(c) = -\beta \sum_{r=1}^{\infty} S_{3/2}^{(r)} (\beta c^2) A_r \quad (4.3)$$

und man hat es nur noch mit den Koeffizienten A_r zu tun. Einige Sonine-Polynome seien der Bequemlichkeit halber hier notiert:

$$S_{3/2}^{(0)} = 1; \quad S_{3/2}^{(1)}(x) = \frac{5}{2} - x;$$

$$S_{3/2}^{(2)}(x) = \frac{35}{8} - \frac{7}{2}x + \frac{1}{2}x^2.$$

* klein im Vergleich zur Schallgeschwindigkeit.

** klein im Vergleich zur freien Weglänge des Gases.

¹⁰ Siehe z. B. L. WALDMANN, Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck, FLÜGGE's Handbuch der Physik **12** [1958] (im folgenden als Handbuch **12** zitiert), S. 387.

¹¹ Handbuch **12**, S. 391; allgemeine Definition der Sonine-Polynome s. ebenda S. 373.

Damit lautet dann (4.1)

$$f = f^{(0)} \cdot \left(1 + \frac{\beta}{n} \sum_{r=1}^{\infty} S_{3/2}^{(r)} (\beta c^2) c_{\mu} A_r \frac{\partial T}{T \partial x_{\mu}} \right). \quad (4.1')$$

Wegen der Orthonormierung der Sonine-Polynome¹² ist

$$\int \beta c^2 S_{3/2}^{(r)} (\beta c^2) \frac{f^{(0)}}{n} d^3c = \frac{3}{2} \delta_{r0}. \quad (4.4)$$

Die Nebenbedingung (4.2) lautet daher einfach

$$A_0 = 0, \quad (4.2')$$

was schon in (4.3) und (4.1') benutzt ist, indem die Summe erst bei $r=1$ beginnt. Die Entwicklung nach Sonine-Polynomen hat außer dem Verschwinden von A_0 den Vorteil, daß ein weiterer Koeffizient, A_1 , eine einfache makrophysikalische Bedeutung besitzt. Er hängt exakt mit dem Wärmeleitkoeffizien-

ten λ des Gases gemäß

$$A_1 = \frac{4}{5} \frac{\lambda}{k} \quad (4.5)$$

zusammen¹³. Beschränkt man sich, was für die meisten Zwecke ausreicht, in (4.3) auf das erste Glied der Reihe, so lautet die Verteilungsfunktion also genähert

$$f \approx f^{(0)} \cdot \left(1 - \frac{3}{5} \frac{m}{n(kT)^2} \lambda (\beta c^2 - \frac{5}{2}) c_{\mu} \frac{\partial T}{\partial x_{\mu}} \right). \quad (4.1'')$$

Für das MAXWELLSche Gas stellt dies sogar die exakte Verteilung dar.

Es sind nun die Integrale (1.10 a und b) für das Gas mit Temperaturgradient zu berechnen. Wir bezeichnen sie mit $Z^{(T)}$ bzw. $Z_{\mu}^{(T)}$.

Aus (1.10 a) und (4.1') ergibt sich mit den Abkürzungen γ aus (3.3)

$$Z^{(T)} = -\pi^{-3/2} \left(\int \gamma_e e^{-\gamma^2} d^3\gamma + n^{-1} \beta^{1/2} \sum_{r=1}^{\infty} \int \gamma_e \gamma_{\mu} S_{3/2}^{(r)} e^{-\gamma^2} d^3\gamma \cdot A_r \frac{\partial T}{T \partial x_{\mu}} \right).$$

Das erste Integral läßt sich aus (3.6a) entnehmen, indem man dort $\mathbf{v}=0$ wählt. In der Summe sei γ_e durch $\gamma_v e_v$ ersetzt. Die so entstehenden Integrale werden umgeformt:

$$\int \gamma_{\mu} \gamma_v S_{3/2}^{(r)} e^{-\gamma^2} d^3\gamma = \frac{1}{2} \int \gamma_{\mu} \gamma_v S_{3/2}^{(r)} e^{-\gamma^2} d^3\gamma = \frac{1}{6} \int \gamma^2 S_{3/2}^{(r)} e^{-\gamma^2} d^3\gamma \delta_{\mu\nu}.$$

Sie verschwinden für $r \geq 1$ wegen der Orthogonalität (4.4). Somit hat man einfach

$$Z^{(T)} = 1/2 \sqrt{\pi}. \quad (4.6a)$$

Aus (1.10 b) und (4.1') ergibt sich mit γ aus (3.3)

$$Z_{\mu}^{(T)} = -\pi^{-3/2} \left(\int \gamma_{\mu} \gamma_e e^{-\gamma^2} d^3\gamma + n^{-1} \beta^{1/2} \sum_{r=1}^{\infty} \int \gamma_{\mu} \gamma_v \gamma_e S_{3/2}^{(r)} e^{-\gamma^2} d^3\gamma A_r \frac{\partial T}{T \partial x_v} \right). \quad (4.7)$$

Das erste Integral läßt sich aus (3.6 b), s. a. (3.2 b), entnehmen, indem man dort $\mathbf{v}=0$ wählt. Die in der Summe vorkommenden Integrale sind Tensoren 2. Stufe mit den Indizes μ, ν . Daher muß gelten

$$\int \gamma_{\mu} \gamma_v \gamma_e S_{3/2}^{(r)} e^{-\gamma^2} d^3\gamma = X_r \delta_{\mu\nu} + Y_r e_{\mu} e_{\nu}. \quad (4.8)$$

X_r, Y_r sind Skalare, die noch bestimmt werden müssen. Dazu bilden wir erstens die Spur $\mu = \nu$:

$$\int \gamma^2 \gamma_e S_{3/2}^{(r)} e^{-\gamma^2} d^3\gamma = -\pi \sigma_r = 3 X_r + Y_r,$$

und zweitens multiplizieren wir mit $e_{\mu} e_{\nu}$:

$$\int \gamma_e^3 S_{3/2}^{(r)} e^{-\gamma^2} d^3\gamma = -(\pi/2) \sigma_r = X_r + Y_r.$$

Das dreifache Integral wurde in beiden Fällen durch Übergang zu Polarkoordinaten mit der Flächennormalen \mathbf{e} als Achse und Ausführen der Winkel-

integration in ein einfaches Integral verwandelt. Dabei führten wir die Abkürzung ein

$$\sigma_r = \int_0^{\infty} \gamma^5 S_{3/2}^{(r)} (\gamma^2) e^{-\gamma^2} d\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} x^2 S_{3/2}^{(r)} (x) e^{-x} dx.$$

Gemäß der Darstellung der Sonine-Polynome durch ihre erzeugende Funktion¹¹ ist

$$\sigma_r = \left[\frac{1}{2r!} \left(\frac{\partial}{\partial s} \right)^r \int_0^{\infty} x^2 (1-s)^{-1/2} e^{-x/(1-s)} dx \right]_{s \rightarrow 0} = \left[\frac{1}{r!} \left(\frac{\partial}{\partial s} \right)^r (1-s)^{1/2} \right]_{s \rightarrow 0}$$

oder ausgerechnet

$$\sigma_0 = 1, \quad \sigma_1 = -\frac{1}{2}, \quad \text{allgemein} \quad \sigma_r = \prod_{r'=1}^r \left(1 - \frac{3}{2r'} \right). \quad (4.9)$$

¹² Handbuch 12, S. 390.

¹³ Handbuch 12, S. 392.

Damit hat man $X_r = Y_r = -(\pi/4) \sigma_r$.

Dies setzen wir in (4.8) und sodann in (4.7) ein. So entsteht

$$Z_\mu^{(T)} = -\frac{1}{4} e_\mu + \frac{1}{4n} \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \sum_{r=1}^{\infty} \sigma_r A_r (\delta_{\mu\nu} + e_\mu e_\nu) \frac{\partial T}{T \partial x_\nu}. \quad (4.6 \text{ b})$$

$$dK_\mu^{(T)} = p \left\{ -e_\mu + \frac{1}{2n} \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}} \sum_{r=1}^{\infty} \sigma_r A_r \left[a \frac{\partial T}{T \partial x_\mu} + (4-3a) e_\mu e_\nu \frac{\partial T}{T \partial x_\nu} \right] \right\} dS. \quad (4.10)$$

An Hand von (2.1 bis 3) gehen wir schließlich zur Kugel vom Radius r über. Es ergibt sich sofort als Kraft auf diese

$$K_\mu^{(T)} = \frac{4}{3} r^2 \cdot \sqrt{2\pi m k T} \sum_{r=1}^{\infty} \sigma_r A_r \frac{\partial T}{T \partial x_\mu}. \quad (4.11)$$

Der Akkommodationskoeffizient kommt darin bemerkenswerterweise nicht mehr vor. Diese Beziehung dürfte daher in realen Fällen besonders genau sein. Vom Gasdruck hängt die Kraft im Temperaturfeld nicht ab. Beschränkt man sich auf das erste Glied der Reihe — was bereits eine sehr gute Näherung ist, s. § 5 — und benutzt (4.5 und 9), so bekommt man

$$K_\mu^{(T)} \approx -\frac{8}{15} r^2 \sqrt{\frac{2\pi m}{k T}} \cdot \lambda \frac{\partial T}{\partial x_\mu} \quad (4.12)$$

als Kraft auf die Kugel im Gas mit Temperaturgradient.

§ 5. Diskussion der Ergebnisse von § 3 und 4

Wir fassen zunächst die wichtigsten Ergebnisse zusammen, indem wir uns an Hand von (3.8) und (4.12) die Kraft notieren, welche auf eine mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v}^{(K)}$ bewegte Kugel wirkt im ruhenden, mit einem Temperaturgradienten behafteten Gas vom Druck p und dem Wärmeleitkoeffizienten λ :

$$K_\mu \approx -\frac{8}{3} r^2 \sqrt{\frac{2\pi m}{k T}} \left[\left(1 + \frac{\pi}{8} a\right) p v_\mu^{(K)} + \frac{1}{5} \lambda \frac{\partial T}{\partial x_\mu} \right]. \quad (5.1)$$

Darin bedeutet a den in (1.4) eingeführten Akkommodationskoeffizienten der Gasmoleküle an der Oberfläche der Kugel. Ein Aerosolteilchen, auf welches keine äußere Kraft wirkt, bewegt sich demnach im Temperaturfeld mit der Geschwindigkeit

$$v_\mu^{(K)} \approx -\frac{1}{5(1 + \frac{\pi}{8} a)} \cdot \frac{\lambda}{p} \frac{\partial T}{\partial x_\mu}. \quad (5.2)$$

EINSTEIN¹ hatte für dieselbe Geschwindigkeit die Formel

Nun tragen wir (4.6 a und b) in (1.14) ein und ersetzen β gemäß (1.6). So erhält man für die Kraft auf das ruhende Flächenelement dS , dessen Normale \mathbf{e} in das ruhende Gas mit Temperaturgradient weist,

$$v_\mu^{(K)} = -\frac{1}{4} \frac{\lambda}{p} \frac{\partial T}{\partial x_\mu} \quad (5.3)$$

aufgestellt. Man sieht, daß sich die Zahlenfaktoren erheblich unterscheiden. Die Formel (5.2) ist von SCHMITT⁶ experimentell gut bestätigt worden.

Die obigen Betrachtungen gelten streng nur für einatomige Gase. Da es sich um eine Impulsübertragung handelt, ist bei mehratomigen Gasen in (5.1 und 2) an Stelle von λ wohl nur der Translationsanteil λ_{trans} des Wärmeleitkoeffizienten einzusetzen. Nach der EUCKENSCHEN Theorie¹⁴ gilt näherungsweise

$$\lambda_{\text{trans}} \approx 2,5 c_{v, \text{trans}} \eta = \frac{15}{4} \frac{k}{m} \eta, \quad (5.4)$$

wo η die Viskosität des Gases bedeutet. Die Messungen von SCHMITT⁶ ergaben, daß die Geschwindigkeiten, die man so berechnet, etwa 10 bis 20% größer sind als die experimentellen, was wohl an der Ungenauigkeit von (5.4) liegt. Unter Verzicht auf (5.4) kann man aus den SCHMITTSCHEN Messungen und aus (5.2), mit λ_{trans} statt λ , direkt den Translationsanteil des Wärmeleitkoeffizienten entnehmen.

Es ist instruktiv, an Hand von (5.1) den Diffusionskoeffizienten und den Thermodiffusionsfaktor der Aerosolteilchen in bezug auf das Gas einzuführen. Dazu entnehmen wir zunächst aus (5.1) für die Beweglichkeit B eines Aerosolteilchens

$$\frac{1}{B} = \frac{8}{3} r^2 n \sqrt{2\pi m k T} \left(1 + \frac{\pi}{8} a\right).$$

Hieraus folgt mittels der EINSTEINSCHEN Beziehung zwischen Beweglichkeit und Diffusionskoeffizient für den letzteren

$$D = B \cdot k T = \frac{3 \sqrt{k T / 2 \pi m}}{(8 + \pi a) r^2 n}. \quad (5.5)$$

Um den Thermodiffusionsfaktor zu finden, betrachten wir eine räumlich inhomogene Verteilung des Aerosols mit der Teilchenkonzentration $n^{(K)}$ ($\ll n$). Außerdem herrsche im Gas ein Temperaturgradient,

¹⁴ Vgl. Handbuch 12, S. 499.

welcher den Aerosolteilchen die gerichtete Geschwindigkeit (5.2) erteilt. Der Aerosolteilchen-Strom, im Ruhesystem des Gases betrachtet, beträgt somit

$$j_{\mu}^{(K)} = -D \frac{\partial n^{(K)}}{\partial x_{\mu}} - n^{(K)} \cdot \frac{1}{5(1 + \frac{1}{8} \pi \alpha)} \frac{\lambda}{p} \frac{\partial T}{\partial x_{\mu}}.$$

Andrerseits gilt mit der üblichen Definition des Thermodiffusionsfaktors α im Fall $n^{(K)} \ll n$

$$j_{\mu}^{(K)} = -D \frac{\partial n^{(K)}}{\partial x_{\mu}} - n^{(K)} D \alpha \frac{\partial T}{T \partial x_{\mu}}.$$

Durch Vergleich von beiden und nach (5.5) erhält man

$$\alpha = \frac{1}{5(1 + \frac{1}{8} \pi \alpha)} \frac{\lambda}{n k D} = \frac{8}{15} \sqrt{\frac{2 \pi m}{k T}} \frac{\lambda r^2}{k}. \quad (5.6)$$

Setzt man darin speziell den Wärmeleitkoeffizienten eines Gases aus starren Kugeln vom Durchmesser d ein^{14a}:

$$\lambda = \frac{75}{64} \frac{k}{\sqrt{\pi}} \frac{k \sqrt{k T/m}}{d^2},$$

so wird

$$\alpha = \frac{5 \sqrt{2}}{8} \left(\frac{r}{d} \right)^2,$$

in Übereinstimmung mit MASON⁷. Der Thermodiffusionsfaktor hat also für Aerosolteilchen mit Radius $r = 10^{-4}$ cm in einem Gas mit Atomdurchmesser $d = 10^{-8}$ cm etwa den Wert $\alpha = 10^8$.

Es sei noch der Fehler abgeschätzt, der durch das Abbrechen der Reihe (4.11) beim Übergang zu (4.12) entsteht. Für die Koeffizienten A_r gilt in zweiter Näherung das Gleichungssystem¹⁵

$$\begin{aligned} a_{11} A_1 + a_{12} A_2 &\approx \frac{15}{4}, \\ a_{21} A_1 + a_{22} A_2 &\approx 0. \end{aligned}$$

Demnach ist an der rechten Seite von (4.12) der Korrekturfaktor $1 + \kappa$ anzubringen, wo

$$\kappa = -\frac{1}{4} a_{21}/a_{22}.$$

Die Koeffizienten a_{21} , a_{22} können an Hand der Tabelle auf S. 161 des Buches von CHAPMAN und COWLING⁴ durch Ω -Integrale ausgedrückt werden. Diese seien durch die reduzierten Integrale Ω^* von HIRSCHFELDER et al.¹⁶ ersetzt, womit man erhält

$$\kappa = \frac{1}{4} \cdot \frac{-7 \Omega^{(2,2)*} + 8 \Omega^{(2,3)*}}{\frac{7}{4} \Omega^{(2,2)*} - 28 \Omega^{(2,3)*} + 20 \Omega^{(2,4)*}}.$$

An Hand der Ω^* -Tabelle für LENNARD-JONESSches (6; 12)-Potential (s. Anm.¹⁶, S. 1126) stellt man fest, daß die Korrektur κ für alle in Frage kommenden Temperaturen 1% kaum übersteigt, s. Tab. 1. Demnach ist Gl. (5.1) für alle praktischen Fälle genügend genau.

T^*	0,30	0,60	1	1,5	2	3	5	10
100κ	0,7	0	0	0,4	0,7	1,1	1,4	1,6

Tab. 1. Korrekturfaktor $1 + \kappa$, welcher an (4.12) anzubringen ist wegen Vernachlässigung des Summenglieds $r=2$ von (4.11). $T^* = k T/\varepsilon$; ε = Energieparameter des LENNARD-JONESSchen (6; 12)-Potentials (Tiefe der Potentialmulde).

II. Teil. Aerosolteilchen im Gasmisch

Nach Aufstellung der allgemeinen Kraftformel für Gemische (§ 6) behandeln wir näherungsweise den Fall des strömenden, diffundierenden Gasmisches (§ 7). Schließlich stellen wir die exakte Formel auf für die Kraft eines strömenden, diffundierenden und wärmeleitenden Gases auf ein kleines suspendiertes Teilchen (§ 8).

§ 6. Allgemeine Formel für die Kraft auf ein Flächenelement

Wir betrachten ein polynäres Gasmisch. Dessen Komponenten seien durch den Index i (oder k oder l) unterschieden. Jede Komponente hat eine eigene Verteilungsfunktion $f_i(\mathbf{c})$. Die Atommassen seien mit m_i , die Teilchenkonzentrationen mit n_i bezeichnet.

Wieder nehmen wir an, daß das Aerosolteilchen klein gegen die freie Weglänge des Gases ist. Die Verteilungen f_i^- der ankommenden Gasatome stimmen also überein mit den Verteilungen f_i des Gemisches bei Abwesenheit des Aerosolteilchens. Daher erhält man die Kraft auf letzteres einfach dadurch, daß man sich, (1.1) entsprechend, die Kraft jeder Komponente des Gemisches bildet und sodann summiert. Die Erhaltungsgleichung (1.2) gilt ebenfalls weiter, für jede Komponente einzeln. So kann man die restlichen Überlegungen von § 1 sogleich übernehmen. An Stelle von (1.10 a und b) treten die Skalare bzw. Vektoren

$$Z_i = - \int \beta_i^{1/2} c_e (f_i/n_i) d^3 c, \quad (6.1 a)$$

$$Z_{\mu i} = - \int \beta_i c_{\mu} c_e (f_i/n_i) d^3 c \quad (6.1 b)$$

$$\text{mit der Abkürzung} \quad \beta_i = m_i/2 k T. \quad (6.2)$$

Für die Kraft des Gasmisches auf das Flächenelement dS mit der ins Gas weisenden Normalen \mathbf{e} hat man, (1.14) entsprechend, die Formel

^{14a} Vgl. Handbuch 12, S. 395.
¹⁵ Vgl. Handbuch 12, S. 391; dort auch die Definition der a_{rs} .
¹⁶ J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS u. R. B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, New York 1954, S. 526.

$$dK_\mu = k T \sum_i n_i [(1 - a_i) 4 e_\mu e_\nu Z_{\nu i} + a_i (2 Z_{\mu i} - \sqrt{\pi} Z_i e_\mu)] dS. \quad (6.3)$$

Darin bedeutet a_i den Akkommodationskoeffizienten der i -ten Komponente an der Oberfläche dS , in sinngemäßer Übertragung des Ansatzes (1.4).

§ 7. Näherungsweise Berechnung der Kraft eines diffundierenden Gasgemisches auf ein Aerosolteilchen

Einige Bemerkungen über die Definition von Strömungs- und Diffusionsgeschwindigkeiten in Gemischen seien vorausgeschickt. Die mittlere Geschwindigkeit der i -ten Komponente beträgt

$$\mathbf{v}_i = \frac{1}{n_i} \int \mathbf{c} f_i d^3c. \quad (7.1)$$

Für das Gemisch als Ganzes ist es zweckmäßig, sowohl die mittlere Massengeschwindigkeit

$$\mathbf{v} = \sum_i \frac{\varrho_i}{\varrho} \mathbf{v}_i; \quad \varrho_i = m_i n_i = \text{Dichte}, \quad \varrho = \sum_i \varrho_i \quad (7.2)$$

als auch die mittlere Teilchengeschwindigkeit

$$\mathbf{w} = \sum_i \frac{n_i}{n} \mathbf{v}_i; \quad n = \sum_i n_i \quad (7.3)$$

zu betrachten. Je nach Wahl des Bezugssystems erhält man dann entweder

$$\mathbf{V}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{v} \quad (7.4)$$

$$\text{oder} \quad \mathbf{W}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{w} \quad (7.5)$$

als Diffusionsgeschwindigkeiten. Offenbar ist

$$\mathbf{V}_i = \mathbf{W}_i - \sum_l \frac{\varrho_l}{\varrho} \mathbf{W}_l. \quad (7.6)$$

Für die Verteilungsfunktionen eines strömenden, diffundierenden Gasgemisches von einheitlichem Druck und ohne äußere Kräfte gilt¹⁷

$$f_i = F_i \cdot \left(1 - \frac{1}{n} \sum_k A_i^{(k)}(C) C_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{n_k}{n} \right) \quad (7.7)$$

mit der „bewegten MAXWELL-Verteilung“

$$F_i = n_i \left(\frac{\beta_i}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta_i C^2}, \quad \mathbf{C} = \mathbf{c} - \mathbf{v}. \quad (7.8)$$

Die Funktionen $A_i^{(k)}$ können der Konvention

$$\sum_i A_i^{(l)} n_l = 0 \quad \text{für jedes } i \quad (7.9)$$

unterworfen werden. Sie haben dann außerdem die

¹⁷ Handbuch 12, S. 406.

Nebenbedingung

$$\sum_l \int m_l C^2 A_i^{(k)} F_l d^3c = 0 \quad \text{für jedes } k \quad (7.10)$$

zu erfüllen. Man entwickelt, analog wie in (4.3), zweckmäßig wieder nach Sonine-Polynomen

$$A_i^{(k)}(C) = \beta_i \sum_{r=0}^{\infty} S_{3/2}^{(r)}(\beta_i C^2) A_{i,r}^{(k)}. \quad (7.11)$$

Die Konvention (7.9) lautet dann

$$\sum_l A_{i,r}^{(l)} n_l = 0 \quad \text{für jedes } i, r. \quad (7.9')$$

Wegen der Orthonormierung (4.4) der Sonine-Polynome lautet die Nebenbedingung (7.10) auch

$$\sum_i \varrho_i A_{i,0}^{(k)} = 0 \quad \text{für jedes } k. \quad (7.10')$$

Ein Gemisch mit den Verteilungen (7.7) hat die Diffusionsgeschwindigkeiten

$$W_{\mu i} = - \sum_k D_{ik} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{n_k}{n}, \quad (7.12)$$

wo die Diffusionskoeffizienten D_{ik} sich exakt durch den ersten Reihenkoeffizienten aus (7.11) darstellen:

$$D_{ik} = \frac{1}{2n} \left(A_{i,0}^{(k)} - \sum_l \frac{n_l}{n} A_{l,0}^{(k)} \right) = D_{ki}. \quad (7.13)$$

Dieser Zusammenhang läßt sich durch Benutzung der Nebenbedingung (7.10') umkehren:

$$A_{i,0}^{(k)} = 2n \left(D_{ik} - \sum_l \frac{\varrho_l}{\varrho} D_{lk} \right). \quad (7.14)$$

An Hand dessen sowie von (7.12) und (7.6) sei noch die Beziehung notiert

$$- \frac{1}{n} \sum_k A_{i,0}^{(k)} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{n_k}{n} \quad (7.15)$$

$$= -2 \sum_k \left(D_{ik} - \sum_l \frac{\varrho_l}{\varrho} D_{lk} \right) \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{n_k}{n} = 2 V_{\mu i}.$$

Somit kann man die Verteilungen (7.7) exakt in der Form

$$f_i = F_i \cdot \left(1 + 2 \beta_i C_\mu V_{\mu i} \right) \quad (7.7')$$

$$- \frac{\beta_i}{n} \sum_{k,r=1}^{\infty} S_{3/2}^{(r)}(\beta_i C^2) C_\mu A_{i,r}^{(k)} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{n_k}{n} \right)$$

schreiben.

Die Näherung, die nun gemacht werden soll, besteht darin, daß wir in (7.7') den Summenterm weglassen und die Geschwindigkeit \mathbf{v} sowie die \mathbf{V}_i als klein gegen die Schallgeschwindigkeit annehmen.

Mit Benutzung von (7.4) und (7.8) erhält man dann

$$f_i \approx n_i \left(\frac{\beta_i}{\pi} \right)^{3/2} \exp[-\beta_i(\mathbf{c} - \mathbf{v}_i)^2]. \quad (7.7'')$$

Dies ist die MAXWELLSche Verteilung eines mit der Geschwindigkeit \mathbf{v}_i bewegten Gases und stimmt formal, bis auf den Index i , mit der Verteilung (3.1) überein. Daher können wir das Ergebnis (3.8) sinngemäß übernehmen und erhalten sofort als Kraft auf eine ruhende Kugel vom Radius r im Gas-

gemisch mit den Komponentengeschwindigkeiten \mathbf{v}_i

$$K_\mu(v_i) \approx \frac{8}{3} r^2 \sum_i n_i \sqrt{2\pi m_i k T} \left(1 + \frac{\pi}{8} a_i \right) v_{\mu i}. \quad (7.16)$$

Nun ersetzen wir wieder \mathbf{v}_i gemäß (7.5) durch \mathbf{W}_i und \mathbf{w} , ferner \mathbf{W}_i gemäß (7.12) durch die Gradienten der Relativkonzentrationen und nehmen an, daß sich die Kugel selbst mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v}^{(K)}$ bewegt. Diese erfährt also in dem mit der mittleren Teilchengeschwindigkeit \mathbf{w} strömenden, diffundierenden Gasgemisch die Kraft

$$K_\mu \approx - \frac{8}{3} r^2 \sum_i n_i \sqrt{2\pi m_i k T} \left(1 + \frac{\pi}{8} a_i \right) \left(v_\mu^{(K)} - w_\mu + \sum_k D_{ik} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{n_k}{n} \right). \quad (7.17)$$

Dies ist das gewünschte Ergebnis.

Speziell für ein binäres Gemisch gilt¹⁸

$$n_1(D_{11} - D_{12}) = -n_2(D_{21} - D_{22}) = nD$$

und somit nach (7.17)

$$K_\mu \approx - \frac{8}{3} r^2 n \sqrt{2\pi k T} \left[\sqrt{m} (v_\mu^{(K)} - w_\mu) + \delta \sqrt{m} \cdot D \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{n_1}{n} \right] \quad (7.18)$$

mit den Abkürzungen

$$\sqrt{m} = \frac{n_1}{n} \sqrt{m_1} \left(1 + \frac{\pi}{8} a_1 \right) + \frac{n_2}{n} \sqrt{m_2} \left(1 + \frac{\pi}{8} a_2 \right), \quad (7.19)$$

$$\delta \sqrt{m} = \sqrt{m_1} \left(1 + \frac{\pi}{8} a_1 \right) - \sqrt{m_2} \left(1 + \frac{\pi}{8} a_2 \right).$$

Ein Aerosolteilchen, auf das keine äußere Kraft wirkt, nimmt also in einem diffundierenden Gemisch, dessen mittlere Teilchengeschwindigkeit \mathbf{w} verschwindet, die Geschwindigkeit an

$$v_\mu^{(K)} = - (\delta \sqrt{m} / \sqrt{m}) D \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{n_1}{n}. \quad (7.20)$$

Somit bewegt es sich, wenn die Akkommodationskoeffizienten hinreichend wenig verschieden sind, in Richtung des Diffusionsstroms der schweren Gasatome.

§ 8. Exakte Formel für die Kraft eines strömenden, diffundierenden und wärmeleitenden Gasgemisches auf ein Aerosolteilchen

Die Verteilungsfunktionen haben hier die gegenüber (7.7) erweiterte Form, vgl. a. (4.1),

Jetzt schließt man analog weiter wie in § 7 und erhält die Verteilungen (8.1) exakt in der Form

$$f_i = F_i \left[1 + 2 \beta_i C_\mu V_{\mu i} + \frac{\beta_i}{n} \sum_{r=1}^{\infty} S_{i,r}^{(r)} (\beta_i C^2) C_\mu \left(- \sum_k A_{i,r}^{(k)} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{n_k}{n} + A_{i,r} \frac{\partial T}{T \partial x_\mu} \right) \right]. \quad (8.1')$$

¹⁸ Vgl. Handbuch 12, S. 412.

$$f_i = F_i \cdot \left(1 - \frac{1}{n} \sum_k A_i^{(k)}(C) C_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{n_k}{n} - \frac{1}{n} A_i(C) C_\mu \frac{\partial T}{T \partial x_\mu} \right). \quad (8.1)$$

Analog zu (7.11) wird die Entwicklung angesetzt, vgl. a. (4.3),

$$A_i(C) = -\beta_i \sum_{r=0}^{\infty} S_{i,r}^{(r)} (\beta_i C^2) A_{i,r}. \quad (8.2)$$

Für die A_i gilt eine zu (7.10) analoge Nebenbedingung, vgl. a. (4.2), welche sich, s. (7.10') und vgl. (4.2'), in den Koeffizienten $A_{i,r}$ so ausdrückt:

$$\sum_i Q_i A_{i,0} = 0. \quad (8.3)$$

Die Diffusionsgeschwindigkeiten lauten, in Erweiterung von (7.12),

$$W_{\mu i} = - \sum_k D_{ik} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{n_k}{n} - D_{Ti} \frac{\partial T}{T \partial x_\mu}. \quad (8.4)$$

Die Diffusionskoeffizienten D_{ik} sind nach wie vor durch (7.13) gegeben. Für die Thermodiffusionskoeffizienten D_{Ti} gilt

$$D_{Ti} = - \frac{1}{2n} \left(A_{i,0} - \sum_k \frac{n_k}{n} A_{i,0} \right). \quad (8.5)$$

Durch Benutzung der Nebenbedingung (8.3) läßt sich dies umkehren

$$A_{i,0} = -2n \left(D_{Ti} - \sum_l \frac{Q_l}{Q} D_{Tl} \right). \quad (8.5')$$

Alles Weitere ist nun aus den früheren Formeln zu entnehmen. Der Vergleich mit (3.1') und (3.6 a und b) einerseits sowie mit (4.1') und (4.6 a und b) andererseits ergibt

$$Z_i = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2} \sqrt{\beta_i} e_\mu v_{\mu i}, \quad (8.6 a)$$

$$Z_{\mu i} = -\frac{1}{4} e_\mu + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\beta_i}{\pi}} (\delta_{\mu\nu} + e_\mu e_\nu) \left[v_{\nu i} + \frac{1}{2n} \sum_{r=1}^{\infty} \sigma_r \left(-\sum_k A_{i,r}^{(k)} \frac{\partial}{\partial x_\nu} \frac{n_k}{n} + A_{i,r} \frac{\partial T}{T \partial x_\nu} \right) \right]. \quad (8.6 b)$$

Jetzt kann man an Hand von (3.8) und (4.11) sofort die Kraft auf ein ruhendes, kugelförmiges Aerosolteilchen im strömenden, diffundierenden, wärmeleitenden Gasmisch aufschreiben:

$$K_\mu = \frac{8}{3} r^2 \sum_i n_i \sqrt{2\pi m_i k T} \left[\left(1 + \frac{\pi}{8} a_i \right) v_{\mu i} + \frac{1}{2n} \sum_{r=1}^{\infty} \sigma_r \left(-\sum_k A_{i,r}^{(k)} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{n_k}{n} + A_{i,r} \frac{\partial T}{T \partial x_\mu} \right) \right]. \quad (8.7)$$

Dieses Ergebnis sei noch kurz diskutiert. Was den Einfluß der Konzentrationsgradienten anbelangt, so ist den Feststellungen von § 7 nicht viel hinzuzufügen. Man könnte sich, analog wie es in § 5 für die höheren Glieder beim wärmeleitenden Gas geschah, davon überzeugen, daß das Weglassen der auf die Diffusion bezüglichen Summe mit $r \geq 1$ in (8.7) keinen erheblichen Fehler bewirkt. Damit wäre dann die Güte der Näherung (7.17) untermauert. Wir gehen darauf nicht weiter ein. Wir betrachten aber noch etwas näher die Kraft auf eine Kugel, welche sich mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v}^{(K)}$ in einem wärmeleitenden Gasmisch bewegt. Dessen mittlere Teilchengeschwindigkeit verschwinde und die Thermodiffusion sei eingestellt, so daß also für alle Komponenten $\mathbf{v}_i = 0$ gilt. Dann herrschen aber Konzen-

trationsgradienten. Wir schreiben (8.4) um durch Einführen der Thermodiffusionsverhältnisse k_{Ti} , welche gemäß

$$D_{Ti} = \sum_k D_{ik} k_{Tk} \quad (8.8)$$

definiert sind¹⁹. Damit lautet (8.4)

$$W_{\mu i} = -\sum_k D_{ik} \left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{n_k}{n} + k_{Tk} \frac{\partial T}{T \partial x_\mu} \right).$$

Im stromlosen Zustand herrschen also die Gradienten

$$-\frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{n_k}{n} = k_{Tk} \frac{\partial T}{T \partial x_\mu}.$$

Dies werde in (8.7) eingesetzt. Man erhält so als Kraft auf die mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v}^{(K)}$ bewegte Kugel im Gemisch mit $\mathbf{v}_i = 0$

$$K_\mu = -\frac{8}{3} r^2 \sqrt{\frac{2\pi}{kT}} \sum_i \sqrt{m_i} \left[\left(1 + \frac{\pi}{8} a_i \right) p_i v_{\mu}^{(K)} - \frac{k n_i}{2n} \sum_{r=1}^{\infty} \sigma_r \left(\sum_k A_{i,r}^{(k)} k_{Tk} + A_{i,r} \right) \frac{\partial T}{\partial x_\mu} \right] \quad (8.9)$$

mit den Partialdrucken $p_i = n_i k T$. Nun gilt für den Wärmeleitkoeffizienten bei eingestellter Thermodiffusion²⁰

$$\lambda = \lambda' - n k \sum_k D_{Tk} k_{Tk},$$

wobei

$$\lambda' = \frac{5}{4} k \sum_i \frac{n_i}{n} A_{i,1}$$

den Wärmeleitkoeffizienten bei homogener Zusammensetzung bedeutet²¹. Ferner ist²¹, äquivalent mit (8.5),

$$D_{Tk} = -\frac{5}{4n} \sum_i \frac{n_i}{n} A_{i,1}^{(k)}.$$

Also gilt zusammengefaßt

$$\lambda = \frac{5}{4} k \sum_i \frac{n_i}{n} \left(A_{i,1} + \sum_k A_{i,1}^{(k)} k_{Tk} \right). \quad (8.10)$$

Diese Beziehung kann man in (8.9) verwerten, wenn alle Komponenten des Gases gleiche Atommasse m haben (isobar sind). Unter dieser Annahme erhält man als Kraft auf die mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v}^{(K)}$ bewegte Kugel im ruhenden Gasmisch mit eingestellter Thermodiffusion

$$K_\mu \approx -\frac{8}{3} r^2 \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot \left[\sum_i \left(1 + \frac{\pi}{8} a_i \right) p_i v_{\mu}^{(K)} + \frac{1}{5} \lambda \frac{\partial T}{\partial x_\mu} \right]. \quad (8.11)$$

¹⁹ Handbuch 12, S. 408.

²⁰ Handbuch 12, S. 410.

²¹ Handbuch 12, S. 420.

Dabei wurden die Summenglieder $r \geq 2$ in (8.9) vernachlässigt und $\sigma_1 = -1/2$ benutzt, s. (4.9). Die Beziehung (8.11) stellt die Übertragung von (5.1) auf das Isobarengemisch dar.

Der allgemeine Fall des nicht-isobaren Gemischs ist komplizierter. Man braucht dann die $A_{i,1}$ und $A_{i,1}^{(k)}$ einzeln, welche sich erst nach Spezifizierung der zwischenmolekularen Kräfte berechnen lassen.

Berechnung der magnetischen Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls

Von H. F. HAMEKA

Aus dem Physikalischen Laboratorium von N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland
(Z. Naturforschg. 14 a, 599—602 [1959]; eingegangen am 23. März 1959)

Zur Berechnung der Protonenabschirmung und der magnetischen Suszeptibilität des Wasserstoffmoleküls werden aus eichinvarianten Atomfunktionen aufgebaute Wellenfunktionen eingeführt. Die Berechnungen werden ausgeführt für zwei Fälle, wobei die Wellenfunktion des Grundzustandes entweder durch die WANGSche oder durch die ROSENsche Näherung beschrieben wird. Die Kernabschirmungskonstante und die Suszeptibilität betragen im ersten Fall $2,631 \cdot 10^{-5}$ und $-3,920 \cdot 10^{-6}$ und im zweiten Fall $2,732 \cdot 10^{-5}$ und $-4,045 \cdot 10^{-6}$.

In einigen früheren Arbeiten¹ haben wir schon die Vorteile der Benutzung von Wellenfunktionen, die aus eichinvarianten Atomfunktionen aufgebaut sind, besprochen. Es stellte sich später heraus, daß ein für diese Rechnungen gemachter Näherungsansatz im Falle des Wasserstoffmoleküls nur eine sehr beschränkte Gültigkeit hat. In der vorliegenden Arbeit wird ein verbesserter Formalismus entwickelt, bei dem dieser Näherungsansatz nicht mehr notwendig ist. Dieser Formalismus wird zur Berechnung der Kernabschirmungskonstante und der diamagnetischen Suszeptibilität des Wasserstoffmoleküls benutzt.

Wenn man die beiden Wasserstoffkerne mit A und B bezeichnet und wenn man sich auf die Abschirmung des Kernes A beschränkt, dann kann man die Abschirmungskonstante σ für den Kern A und die magnetische Suszeptibilität χ berechnen aus der Wechselwirkung der Elektronenbewegung mit einem äußeren homogenen Magnetfeld ξ und einem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ an der Stelle A. Das Vektorpotential \mathfrak{A} , in dem sich das i -te Elektron bewegt, wird dann beschrieben durch die Formel

$$\mathfrak{A}_i(\mathbf{q}) = \frac{1}{2}[\xi, \mathbf{r}_i - \mathbf{q}] + r_{ai}^{-3} [\vec{\mu}, \mathbf{r}_{ai}], \quad (1)$$

wo r_{ai} den Abstand des Elektrons i von A bedeutet und \mathbf{q} einen Parameter, der verknüpft ist mit der Eichung des Vektorpotentials². Die HAMILTONSche Gleichung für das Wasserstoffmolekül wird

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{op}}^{(q)} \Psi &= E \Psi, \\ \mathcal{H}_{\text{op}}^{(q)} &= \sum_{i=1}^2 \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{e\hbar}{mc} i (\mathfrak{A}_i \vec{\nabla}_i) + \frac{e^2}{2mc^2} A_i^2 \right\} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (2)$$

Wir nehmen an, daß für den Fall $\mathfrak{A}_1 = \mathfrak{A}_2 = 0$ die Funktion Ψ_0 die exakte Eigenfunktion des Grundzustandes mit dem Eigenwert E_0 ist, und daß Ψ_0 in Atomfunktionen φ_{ka} und φ_{lb} ausgedrückt werden kann. Weiter seien die Funktionen Ψ_n ein vollständiges Funktionensystem, denen man alle für $\mathfrak{A}_1 = \mathfrak{A}_2 = 0$ angenäherte Energiewerte E_n zuordnen kann. Auch die Funktionen Ψ_n können in Atomfunktionen φ_{ka} und φ_{lb} ausgedrückt werden:

$$\Psi_0 = \Psi_0(\varphi_{ka}, \varphi_{lb}), \quad \Psi_n = \Psi_n(\varphi_{ka}, \varphi_{lb}). \quad (3)$$

Es ist nun vorteilhaft, den Atomfunktionen φ_{ka} und φ_{lb} dieselbe Eichung beizuordnen wie dem Vektorpotential $\mathfrak{A}_i(\mathbf{q})$. Die Theorie der Eichtransformationen verlangt also, daß man die folgenden Molekülfunktionen $\Psi_0^{(q)}$ und $\Psi_n^{(q)}$ gebrauchen muß²

$$\begin{aligned} \Psi_0^{(q)} &= \Psi_0(\varphi_{ka}^{(q)}, \varphi_{lb}^{(q)}), \quad \Psi_n^{(q)} = \Psi_n(\varphi_{ka}^{(q)}, \varphi_{lb}^{(q)}), \\ \varphi_{ka}^{(q)} &= \varphi_{ka} \exp[i e \Phi(\mathbf{q} - \mathbf{a}) / \hbar c], \quad (4) \\ \Phi(\mathbf{u}) &= \frac{1}{2}([\xi \mathbf{u}]) \cdot \mathbf{r}. \end{aligned}$$

Man kann die Funktionen Ψ_n leicht so wählen, daß sie orthogonal sind. Jedoch sind dann die Funktionen $\Psi_n^{(q)}$ im allgemeinen nur in nullter Näherung orthogonal³. Man sieht nun leicht, daß ein guter

den numerischen Auswertungen wurde diese Einschränkung aufgegeben und angenommen, daß die Abweichungen von der Orthogonalität das Resultat nur wenig beeinflussen. Obgleich dies im allgemeinen so ist, finden wir jetzt, daß für das Wasserstoffmolekül das berechnete σ stark von kleinen Abweichungen der Orthogonalität beeinflusst wird.

¹ H. F. HAMEKA, Mol. Phys. 1, 203 [1958]; 2, 64 [1959]; Nuovo Cim. 11, 382 [1959].

² H. A. KRAMERS, Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung, Akad. Verl. Ges., Leipzig 1938, Seite 270.

³ In einer früheren Berechnung wurde noch die Bedingung gemacht, daß die Funktionen $\Psi_n^{(q)}$ orthogonal sind. Bei