

Часть II. Диффузия, теплопроводность, вязкость

Глава 8. Явления переноса. Принцип локального равновесия (2). Диффузия, закон Фика (2). Теплопроводность, закон Фурье (4). Вязкость, закон вязкости Ньютона (5). Коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости в идеальном газе (6). Теплопроводность ультраразреженного газа (9). Эффузия, эффект Кнудсена (11). Диффузия в кристаллах (13).

Глава 9. Вязкая жидкость. Движение пластины в вязкой жидкости (15). Течение по трубе, формула Пуазейля (16). Движение шара, формула Стокса (17). Турбулентное течение (19).

Глава 10. Броуновское движение и диффузия. Подвижность частиц, связь между коэффициентами подвижности и диффузии (21). Броуновское движение (22). Уравнение Ланжевена (25). Формулы Эйнштейна-Смолуховского и Стокса-Эйнштейна (25). Одномерные блуждания: распределение по величинам перемещений (27). Нестационарная диффузия, уравнение диффузии (31).

Глава 8. Явления переноса

8.1. Принцип локального равновесия

В среде могут иметь место неоднородности концентрации компонентов смеси, температуры, скорости перемещения макроскопических масс вещества. Из-за этих неоднородностей возникает перенос соответственно вещества, энергии и импульса. Этот перенос возникает из-за движения молекул, возникающие при этом явления объединены общим названием явлений переноса. При этом перенос компонентов вещества называется диффузией, перенос тепла называется теплопроводностью, перенос импульса называется вязкостью.

Явления переноса можно рассматривать на основе так называемого принципа (или гипотезы) локального равновесия, который состоит в следующем. В достаточно малом объеме вещества – по сравнению с размером упомянутой неоднородности – устанавливается локальное равновесие с некоторой плотностью, температурой, скоростью перемещения макроскопических масс вещества. В другом подобном объеме также устанавливается равновесное состояние, но с другими значениями параметров. Таким образом, каждой точке пространства можно приписать свою плотность, температуру и другие параметры.

Принцип локального равновесия можно применять как для газов, так и для конденсированной среды – жидкостей и твердых тел. Для газов возможно количественное описание на основе теории столкновений. Так как достаточно, чтобы для установления равновесия каждая из молекул испытала одно-два соударения, можно считать, что размер области газа, для которой применим принцип локального равновесия, порядка длины свободного пробега λ .

8.2. Диффузия, закон Фика

Если в составе молекул вещества имеется примесь молекул другого типа, и эта примесь в объеме вещества распределена неоднородно (например, примесь вводится искусственно в какой-то точке объема), то из-за хаотического движения молекул примесь начнет стремиться к равномерному пространственному распределению. Возникнет перенос вещества примеси – его диффузия. Когда смешиваемые вещества близки (например, отличаются лишь изотопным составом), или когда можно следить за самими молекулами вещества (такие методики сейчас существуют), говорят о самодиффузии.

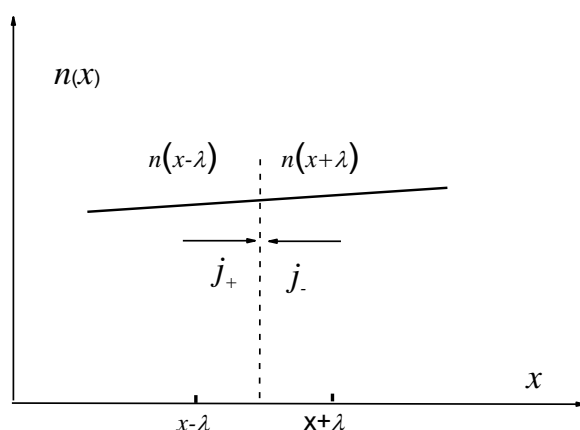


Рис. 8.1.

Заметим, что для газов молекулярную диффузию следует отличать от процессов конвекции – перемещения макроскопических объемов газа из-за градиентов давления. Процессы конвекции приводят обычно к гораздо более быстрому распространению примеси вещества в объеме.

Будем считать, что конвекция отсутствует и рассмотрим случай одномерной диффузии – когда примесь другого вещества распределена неравномерно вдоль некоторой оси x , с концентрацией $n(x)$ (рис. 8.1). Далее, пусть имеет место стационарная ситуация, когда распределение $n(x)$ от времени не зависит. Это означает, что справа имеется источник примесного вещества, а слева – его сток. Давление и температура везде одинаковы, и будем считать, что выполняется принцип локального равновесия.

Выделим перпендикулярную оси x единичную площадку. Найдем поток молекул через эту площадку. Для газа размер области локального равновесия порядка длины свободного пробега λ . Тогда можно говорить о локальных плотностях примеси на расстояниях $x \pm \lambda$. Поток через площадку в газе определяется произведением средней скорости \bar{v} и плотности $n(x)$, потоки j_+ слева в положительном направлении оси x и справа j_- в отрицательном направлении этой оси соответственно будут (для потоков используем обозначения в виде прописных букв, чтобы подчеркнуть, что речь идет о движении молекул малых примесей):

$$j_+ \approx \bar{v}n(x - \lambda), \quad j_- \approx -\bar{v}n(x + \lambda).$$

Здесь мы пренебрегаем численными коэффициентами порядка единицы из-за того, что молекулы могут достигать площадку под разными углами, а здесь пока мы это не учитываем. (Более точный расчет для идеального газа будет представлен ниже.) Результирующий поток j в направлении оси x есть их сумма:

$$j = j_+ + j_- \approx \bar{v}n(x - \lambda) - \bar{v}n(x + \lambda) \approx \bar{v}\left(n(x) - \frac{dn(x)}{dx}\lambda - n(x) - \frac{dn(x)}{dx}\lambda\right) \approx -\bar{v}\lambda \frac{dn(x)}{dx}. \quad (8.1)$$

(появляющийся численный коэффициент в виде двойки также здесь опускаем). Мы видим, что диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации:

$$j = -D \frac{dn}{dx}, \quad (8.2)$$

где $D \approx \bar{v}\lambda$ есть коэффициент пропорциональности. Это коэффициент называется коэффициентом диффузии. Его размерность $\text{см}^2/\text{с}$. Его можно представить также как

$$D \approx \bar{v}\lambda \approx \lambda^2 / \tau, \quad (8.3)$$

где τ - среднее время между столкновениями. Знак минус в (8.2) означает, что поток возникает в направлении убывания концентрации.

Более подробное теоретическое рассмотрение и многочисленные экспериментальные исследования показывают, что пропорциональность диффузионного потока градиенту концентрации оказывается общим законом, справедливым как для газов, так и для жидкостей и для твердых тел. Этот общий закон называется законом Фика.

8.3. Теплопроводность, закон Фурье

Если между двумя стенками, имеющими разные температуры, находится слой вещества, то через него осуществляется перенос тепла от горячей стенки к холодной (рис. 8.2, $T_2 > T_1$). Будем считать, что применима гипотеза локального равновесия. Для газа это означает, что длина свободного пробега λ много меньше расстояния l между стенками. Требуется найти поток тепла q через единичную площадку с координатой x в сечении, параллельном стенкам.

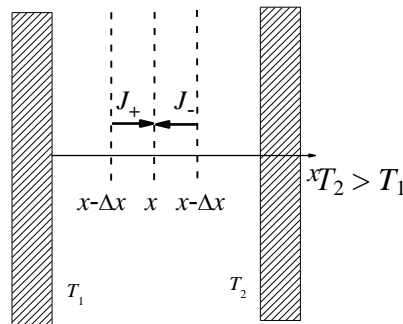


Рис. 8.2

Слева и справа через это сечение проходят потоки частиц J_+ и $-J_-$ соответственно. В замкнутом пространстве имеет место равновесие, поэтому эти потоки равны (суммарный поток равен нулю, в этом отличие данной ситуации от рассмотренного выше случая диффузии):

$$J_+ = -J_- \equiv J.$$

(Иначе бы количество молекул где-то увеличивалось, а где-то уменьшалось.) Частицы, пересекающие сечение справа, имеют более высокую температуру, чем частицы, пересекающие сечение слева, в результате чего через сечение осуществляется перенос энергии справа налево. Если речь идет об одноатомном газе, то каждая молекула переносит среднее количество энергии, равное $\bar{\varepsilon} = 3/2kT$. В общем случае надо писать

$$\bar{\varepsilon} = \frac{c_V}{N_A} T \quad (c_V - \text{молярная теплоемкость, } N_A - \text{число Авогадро}).$$

Для одномерного потока, как и в предыдущем случае, будем считать размер области локального равновесия порядка длины свободного пробега λ . Тогда можно говорить о локальной температуре на расстояниях $x \pm \lambda$: $T(x \pm \lambda) \cong T(x) \pm \frac{dT}{dx} \lambda$ (опять

пренебрегая тем, что молекулы могут достигать площадку под разными углами). Поток энергии в направлении оси x через единицу площади сечения с координатой x с учетом (2.11) и по аналогии с (8.1) равен

$$q = q_+ + q_- = J \frac{c_V}{N_A} T(x - \lambda) - J \frac{c_V}{N_A} T(x + \lambda) \approx -J \lambda \frac{c_V}{N_A} \frac{dT}{dx}.$$

Или

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (8.4)$$

где вводится коэффициент теплопроводности:

$$\kappa = Dn \frac{c_V}{N_A} \quad (8.5)$$

(так как $J \sim \bar{v}n$, а $D \sim \bar{v}\lambda$).

Отметим, что в газе κ не зависит от его плотности, так как $\lambda \sim \frac{1}{n\sigma}$, и соответственно коэффициент диффузии D обратно пропорционален плотности n . В первом приближении коэффициент теплопроводности можно считать пропорциональным корню квадратному из температуры (отметим, что сечение σ также может немного зависеть от температуры).

Как и в аналогичном случае с диффузией, формула (8.5) подтверждается на эксперименте для самых разных сред (газы, жидкости, твердые тела). Формула (8.5) называется законом Фурье. Коэффициент теплопроводности κ измеряется экспериментально. При решении некоторых практических задач оказывается полезным также так называемый коэффициент температуропроводности

$$\chi = \kappa \frac{1}{n} \frac{N_A}{c_V} = D \quad (8.6)$$

8.4. Вязкость, закон вязкости Ньютона

При течении газа или жидкости в канале или при обтекании какого-либо тела возникают макроскопические градиенты скорости, обусловленные наличием взаимодействия с твердыми поверхностями. Из-за молекулярного теплового движения между слоями вещества, движущимися с различными скоростями, происходит перенос импульса. На рис. 8.3 показан пример появления градиента скорости. Вещество в виде газа или жидкости находится между двумя пластинами. Нижняя пластина покоится, а верхняя движется с некоторой скоростью. Из-за сил молекулярного взаимодействия между веществом и пластинами в непосредственной близости от нижней пластины вещество тоже не движется (имеется в виду макроскопическое перемещение, а не тепловое молекулярное движение), в то время как вблизи верхней пластины оно

перемещается со скоростью пластины. В результате возникает градиент макроскопической скорости вдоль направления x .

Молекулы, попадающие в некоторый слой вещества из соседнего, приносят с собой макроскопический импульс, отличный от того, каким обладают молекулы данного слоя. В столкновениях с молекулами разница в импульсах теряется. Изменение импульса в единицу времени есть сила. Так как поток молекул – это их количество, прошедшее за единицу времени через единичную площадь, то при его умножении на переносимый каждой молекулой импульс получается отнесенная к единице площади сила внутреннего трения между движущимися слоями газа. Сила внутреннего трения, отнесенная к единичной площади, называется напряжением внутреннего трения, обозначается τ .

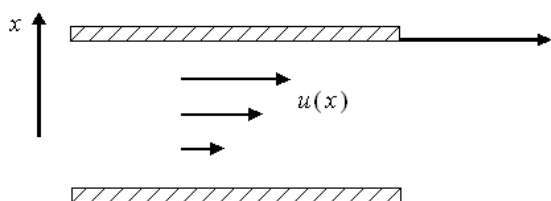


Рис. 8.3.

Задачу определения сил трения между слоями можно рассматривать так же, как и предыдущие задачи по переносу вещества и тепла. Различие состоит лишь в том, что здесь поток молекул необходимо умножать на переносимый импульс $mu(x)$, где m – масса молекулы, $u(x)$ – перпендикулярная оси x скорость течения вещества. Тогда в предыдущем рассмотрении вместо энергии $\frac{c_V}{N_A}T(x)$ надо использовать импульс $mu(x)$.

Для напряжения силы трения τ аналогично (8.4) тогда получим:

$$\tau = -\eta du / dx, \quad (8.7)$$

где η – коэффициент вязкости. Полученная формула называется формулой (законом) вязкости Ньютона. Причем

$$\eta = mnD$$

Коэффициент вязкости η называется еще динамической вязкостью. Если разделить его на плотность вещества, получится кинематический коэффициент вязкости ν :

$$\nu = \eta/mn = D. \quad (8.8)$$

Отметим, что в газе η не зависит от его плотности, так как $\lambda \approx 1/(n\sigma)$.

8.5. Коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости в идеальном газе

Для идеального газа возможен более точный расчет коэффициентов диффузии, теплопроводности и вязкости. Из общего потока молекул, пролетающих сквозь выбранное

нами сечение, выделим те, что движутся к нему с абсолютной скоростью v с направлением внутри телесного угла $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, где θ – угол между направлением движения и осью x – см. рис. 8.4. Причем из этих молекул выделим дополнительно подансамбль таких, которые испытали последнее столкновение на расстоянии r от выбранной точки наблюдения (рис. 8.4), вероятность чего есть $h(r)dr$, где $h(r)$ – распределение по длинам пробега (5.7). Плотность молекул в точке последнего столкновения при этом есть $n(x - r \cos\theta)$. Дифференциальную плотность потока выбранных таким образом молекул обозначим как $dj(\vec{v}, r)$, она равна произведению известной нам дифференциальной плотности вида (2.5) на вероятность $h(r)dr$:

$$dj(\vec{v}, r) = v \cos\theta n(x - r \cos\theta) dW(v) \frac{1}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi h(r) dr$$

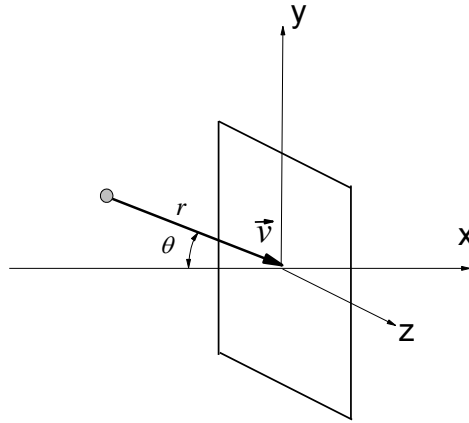


Рис. 8.4

Так как величина свободного пробега λ мала по сравнению с макроскопическими масштабами, и справедливо поэтому разложение

$$n(x - r \cos\theta) = n(x) - \frac{dn}{dx} r \cos\theta,$$

то тогда имеем:

$$dj(\vec{v}, r) = v dW(v) \frac{d\varphi}{4\pi} \left\{ n(x) \cos\theta \sin\theta d\theta h(r) dr - \frac{dn}{dx} \cos^2\theta \sin\theta d\theta r h(r) dr \right\}.$$

Для вычисления полного потока необходимо теперь провести все необходимые интегрирования. Учитывая, что

$$\int v dW(v) = \bar{v}, \quad \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi, \quad \int_0^{\pi} \cos\theta \sin\theta d\theta = 0, \quad \int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta = 2/3, \quad \int_0^{\infty} r h(r) dr = \lambda,$$

получим:

$$j = -\frac{1}{3} \frac{dn}{dx} \bar{v} \lambda.$$

Отсюда видим, что поток определяется выражением вида (8.3) с коэффициентом диффузии

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda. \quad (8.9)$$

От сделанной выше приблизительной оценки точный результат (8.9) отличается множителем 1/3.

Сделаем численные оценки коэффициента диффузии для азота при нормальных условиях. Здесь длина свободного пробега $0,6 \cdot 10^{-5}$ см, средняя скорость $4,5 \cdot 10^4$ см/с. Отсюда $D = 0,09$ см²/с.

Расчеты коэффициентов теплопроводности и вязкости в идеальном газе можно также провести аналогично описанной схеме. Для определения потока тепла вместо $n(x)$ здесь необходимо использовать $nc_V / N_A \cdot T(x)$. Для коэффициента теплопроводности тогда получим

$$\kappa = \frac{nc_V}{N_A} D = \frac{1}{3} \frac{nc_V}{N_A} \bar{v} \lambda. \quad (8.10)$$

Для вязкости в идеальном газе вместо $n(x)$ необходимо в расчетах использовать $mnv(x)$. Тогда соответственно имеем

$$\eta = \frac{1}{3} mn \bar{v} \lambda. \quad (8.11)$$

В идеальном газе коэффициент кинематической вязкости $\nu = \eta/mn$ совпадает с коэффициентом диффузии.

Отметим, что коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости в газе связаны между собой. Действительно, коэффициенты температуропроводности (8.6) и кинематическая вязкость (8.8) просто равны коэффициенту диффузии. Причиной такого совпадения является то, что в основе всех этих явлений лежит одна и та же причина – тепловое движение молекул.

Однако отметим также, что, ввиду приближенности проведенного здесь рассмотрения, не надо переоценивать точность полученных формул. Например, из сравнения (8.10) и (8.11) следует, что отношение коэффициентов теплопроводности и вязкости есть

$$\kappa / \eta = \frac{c_V}{mN_A}$$

Эксперимент однако показывает, что это отношение для благородных газов на самом деле в 2.5 раза больше. Одной из причин такого расхождения является различие размеров области локального равновесия для процессов теплопроводности и вязкости.

Действительно, в первом случае при соударениях молекул релаксирует их энергия, во втором – импульс. В этих двух случаях эффективность соударений для установления равновесия может быть разной.

Точными остаются законы Фика, Фурье и Ньютона. Фигурирующие в этих законах коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости в большинстве случаев измеряются экспериментально. При этом для газов можно пользоваться приближенными оценками на основе указанных формул.

8.8. Теплопроводность ультраразреженного газа

Как было отмечено, коэффициент теплопроводности не зависит от плотности газа, так как уменьшение плотности при понижении давления компенсируется увеличением длины свободного пробега молекул. В результате поток тепла между двумя параллельными стенками, имеющими различные фиксированные температуры, не зависит от давления газа. Однако ясно, что при полном отсутствии газа между стенками потока тепла не будет. Это противоречие снимается тем, что изложенная выше теория была разработана в предположении о существовании локального термодинамического равновесия, что возможно лишь при выполнении условия $\lambda \ll l$, где l – характерный линейный размер системы. В разреженном газе это условие выполняться уже не будет. Молекулы будут сталкиваться чаще со стенками сосуда, чем друг с другом. Установление равновесия в подобном ультраразреженном газе (в котором $\lambda \gg l$) осуществляется в результате столкновений его молекул со стенками. Если молекулы газа имеют более высокую температуру, то они отдадут стенке избыточную энергию. Более холодные молекулы при столкновении со стенкой приобретают дополнительную энергию.

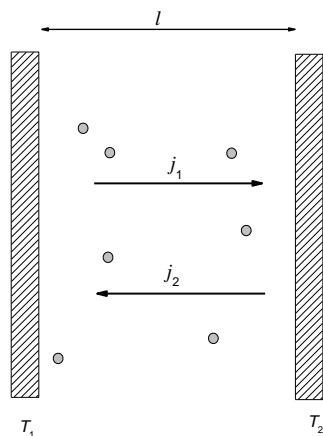


Рис. 8.5

Пусть между двумя параллельными стенками, имеющими температуру T_1 и T_2 , находится такой ультраразреженный газ (рис. 8.5). Разность температур будем считать небольшой, $|T_1 - T_2| \ll (T_1 + T_2)/2$. В стационарных условиях от стенки к стенке движутся молекулы, не сталкиваясь друг с другом. Будем считать, что молекулы обладают средними энергиями, соответствующими температурам стенок, от которых они отскочили. Учет также, что молекулы в потоке без столкновений между собой согласно

(2.10) обладают более высокой средней поступательной энергией – на величину $kT/2$ каждая. (Ранее при расчете теплопроводности в плотном газе в п. 8.3 эту добавку мы не учитывали, так как там расчет из-за неопределенности в размере области локального равновесия был менее точным, и учет такой добавки означал бы превышение точности.) Здесь можно воспользоваться формулой (2.11) для потока энергии $q = J\bar{\varepsilon}$, учтя при этом,

что для многоатомных молекул средняя энергия в потоке $\bar{\varepsilon} = \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k \right) T$. Тогда

падающие на поверхность 2 молекулы приносят энергию $\left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k \right) T_1$, а уносят с нее

энергию $\left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k \right) T_2$. Так как падающий поток J в равновесии должен равняться

потoku исходящему, то создаваемый от поверхности 1 к поверхности 2 поток энергии равен

$$q \approx J \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k \right) (T_1 - T_2) = -\frac{1}{4} n \bar{v} \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k \right) (T_2 - T_1) \quad (8.12)$$

Здесь использовано выражение для общего потока $J = \frac{1}{4} n \bar{v}$. При этом мы пренебрегаем отличием в средних скоростях падающих и исходящих молекул (скорость \bar{v} в (8.12) определяется средней температурой $(T_1 + T_2)/2$). Это можно сделать в силу указанной выше малой разности температур, учет этого отличия приведет к поправкам второго порядка малости.

Таким образом, поток тепла в ультраразреженном газе линейным образом зависит от плотности газа. Если $T_2 > T_1$, то поток на поверхность 2 является отрицательным. Для поверхности 1 все то же самое, только меняются индексы.

Интересно сравнить выражение (8.12) с полученным выше выражением (8.10) для потока тепла в плотном газе:

$$q_{dense} = -\frac{1}{3} \frac{n c_V}{N_A} \bar{v} \lambda \frac{dT}{dx}$$

Будем считать, что изменение температуры на расстоянии между стенками l мало, тогда в этом выражении можно приближенно подставить $\frac{dT}{dx} \approx \frac{T_2 - T_1}{l}$. Для простых оценок

рассмотрим одноатомный газ, для которого $\frac{c_V}{N_A} = \frac{3}{2}k$. Тогда

$$q_{dense} \approx -\frac{1}{2} n k \bar{v} \frac{\lambda}{l} (T_2 - T_1) \quad (8.13)$$

В переходном случае, когда $\lambda \approx l$, (8.13) переходит в (8.12) (где надо положить $\frac{c_V}{N_A} = \frac{3}{2}k$).

То есть теоретическое описание обоих предельных случаев – разреженного и плотного газа – при переходе от одного случая к другому между собой согласуются количественно.

8.7. Эффузия, эффект Кнудсена

В главе 2 мы уже рассматривали истечение газа из сосуда через малое отверстие – когда его диаметр и толщина стенки сосуда малы по сравнению с длиной свободного пробега. Возникающий в таких условиях поток молекул газа называют эффузионным потоком, а само явление – эффузией. Величина эффузионного потока определяется формулой (2.4):

$$J = \frac{1}{4} n \bar{v}.$$

Пусть теперь два сосуда с разными температурами в каждом, T_1 и T_2 , разделены каналом – см. рис. 8.9.

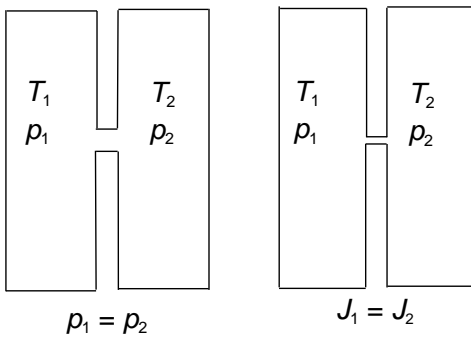


Рис. 8.6.

Если диаметр канала большой (на рис. 8.6 слева), то условием равновесия является равенство давлений в сосудах, $p_1 = p_2$, что при разных температурах обеспечивается соответствующей разницей в плотностях газа n_1 и n_2 (вблизи отверстия при этом будет градиент температуры и плотности).

Для малого же диаметра (на рис. 8.6 справа) приравнивать надо не давления, а потоки:

$$\frac{1}{4} n_1 \bar{v}_1 = \frac{1}{4} n_2 \bar{v}_2$$

Тогда условие равновесия принимает вид $n_1/n_2 = \sqrt{T_2/T_1}$, или, с использованием уравнения состояния идеального газа:

$$p_1/p_2 = \sqrt{T_1/T_2}. \quad (8.14)$$

То есть давление в сосудах в равновесии теперь оказывается разным.

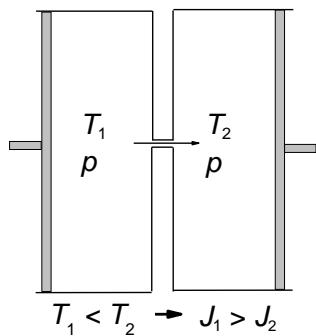


Рис. 8.7. Возникающий при одинаковых давлениях в сосудах эффект Кнудсена.

Теперь рассмотрим, что произойдет, если слева и справа давления поддерживаются одинаковыми, $p_1 = p_2 \equiv p$ (температуры по-прежнему разные), - см. рис. 8.7. Эта ситуация неравновесная, потоки слева и справа будут разные. Для потока из i -го сосуда ($i = 1, 2$) можно написать:

$$J_i = \frac{1}{4} \frac{p_i}{kT_i} \bar{v}_i \propto \frac{p}{\sqrt{T_i}}$$

откуда видно, что из холодного сосуда в горячий поток больше, чем наоборот. Явление перетекания газа через малые поры при равенстве давлений из холодного сосуда к горячему называется эффектом Кнудсена.

Если между сосудами имеется два канала, с малым и большим диаметрами, возникнет неравновесная ситуация со стационарным обменом молекулами между сосудами. Такая ситуация демонстрируется в следующем опыте (рис. 8.8). Берется стакан из пористого материала в виде необожженной глины; размеры отдельных пор в таком материале существенно меньше длины свободного пробега молекул в воздухе ($\sqrt{S} \ll \bar{\lambda} \approx 6 \cdot 10^{-6}$ см). Внутри стакана помещается электрический нагреватель. Воздух из стакана может выходить через стеклянную трубку, конец которой опущен в воду. При нагреве воздуха в стакане его температура становится выше, чем в атмосфере. Из-за эффекта Кнудсена воздух начнет поступать внутрь стакана через его поры и затем выходить через стеклянную трубку и воду в виде пузырьков. Процесс становится стационарным и может продолжаться сколь угодно долго.

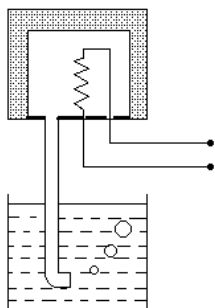


Рис. 8.8

Эффект Кнудсена играет значительную роль в природе. С ним связан обмен воздуха в почве, необходимый для «дыхания» корней растений. Почвенный грунт является

пористым, с малым размером пор. В дневное время воздух прогревается солнечными лучами, и его температура выше, чем температура почвы. В ночное время воздух быстро охлаждается, его температура становится ниже, чем у почвы. Давление же воздуха в атмосфере и в почве из-за наличия крупных пор всегда одинаково. Тогда разница температур по эффекту Кнудсена вызывает потоки воздуха в двух разных направлениях днем и ночью, что и обеспечивает поступление воздуха к корням растений.

8.8. Диффузия в кристаллах

Большинство твердых тел имеет кристаллическое строение. (Есть еще аморфные твердые тела). Процессы диффузии в кристаллах определяются наличием в них дефектов. Есть два типа дефектов – точечные и линейные. К точечным дефектам относятся вакансии и междоузельные атомы – см. рис. 8.9.

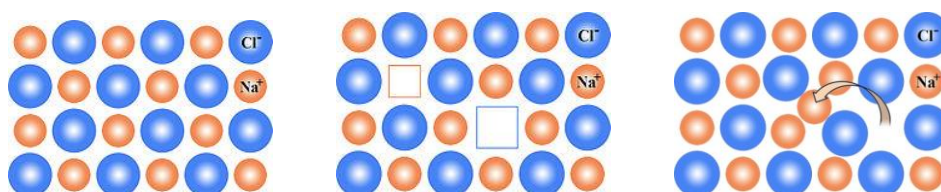


Рис. 8.9.

Бездефектный кристалл NaCl.

Дефекты в виде вакансий

Вакансия + междоузельный атом

Линейными дефектами являются дислокации – см. рис. 8.10. Они бывают двух типов – краевая дислокация и винтовая дислокация. В первом случае из структуры кристалла «выпадает» линия атомов, во втором – структура искажается за счет скручивания.

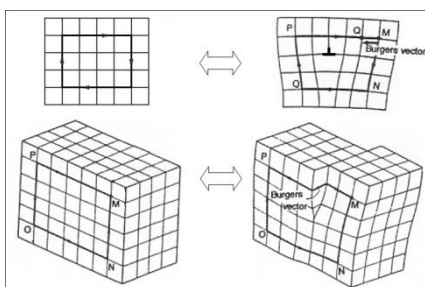


Рис. 8.10. Дислокации в кристалле. Вверху – появление краевой дислокации, внизу – винтовой.

Наиболее быстро протекает диффузия вдоль линейных дефектов. Однако такая диффузия ограничена размером дислокации. Для диффузии во всем объеме кристалла важны вакансии. Рассмотрим механизм диффузии с участием вакансий подробно.

Вероятность образования вакансии в узле кристалла определяется равновесием между двумя энергетическими состояниями, отличающимися по энергии на величину $E_{vacancy}$. Эта вероятность подчиняется распределению Больцмана; для узла кристалла, соседнего с рассматриваемым атомом, она имеет вид

$$W_{vacancy} = s \exp\left(-\frac{E_{vacancy}}{kT}\right)$$

где s – число ближайших соседей в решетке. Вероятность перемещения этого атома в вакансию определяется вероятностью преодоления некоторого барьера E_m , созданного другими атомами решетки – см. рис. 8.11. Здесь можно считать, что имеется аналогия с химической реакцией. Так же как и в (5.11), эта вероятность есть

$$R_{jump} = R_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$$

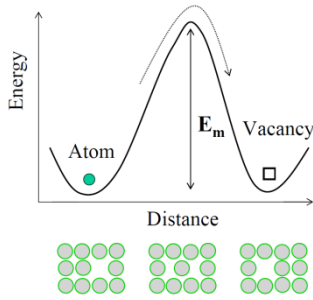


Рис. 8.11.

Для простоты будем считать диффузию одномерной – то есть диффузия происходит вдоль одной оси кристалла. Будем считать, что вдоль этой оси период решетки одинаков и равен a . Введем среднюю скорость перескока между узлами решетки соотношением $\bar{v}_{jump} = aW_{vacancy}R_{jump}$. Так же, как и в случае расчета диффузионного потока в газе (см. п. 8.2), поток через некоторую перпендикулярную выбранной оси площадку будет определяться произведением средней скорости \bar{v} и плотности $n(x)$. Необходимо только в (8.1) заменить \bar{v} на \bar{v}_{jump} , а λ на a . Важно отметить, что, в отличие от случая диффузии в газе, аналогичное (8.1) соотношение в рамках рассматриваемой модели получается не приближенным, а точным. Это является следствием фиксированности «свободного пробега», равного теперь периоду решетки, и перескоков строго в одном направлении. В результате для коэффициента диффузии вместо $D \approx \bar{v}\lambda$ будем иметь:

$$D = \bar{v}_{jump} a = a^2 W_{vacancy} R_{jump} = a^2 s R_0 \exp\left(-\frac{E_{vacancy}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, а $E_{act} = E_m + E_{vacancy}$.

То есть диффузия атомов в кристаллах происходит активационным образом при изменении температуры, с энергией активации E_{act} . Величины D_0 и E_{act} находятся их эксперимента. Причем такой активационный характер диффузии по вакансионному механизму имеет место не только для одномерной, но и для трехмерной диффузии в кристалле.

Глава 9. Вязкая жидкость

9.1. Движение пластины в вязкой жидкости

Мы будем рассматривать жидкости, для которых выполняется уравнение

$$\tau = -\eta \frac{du}{dx} \quad (9.1)$$

Такие жидкости называются ньютоновскими. Пусть между двумя параллельными твердыми пластинами с расстоянием h находится жидкость с вязкостью η (рис. 9.1). Пусть нижняя пластина покоится, а верхняя движется со скоростью u_0 .

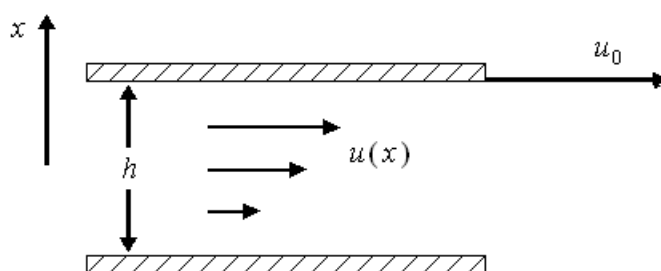


Рис. 9.1

Примыкающая к стенкам жидкость движется вместе с пластинами, так что скорость течения жидкости у нижней и верхней стенок равна соответственно нулю и u_0 . Между любыми рядом расположенными слоями в жидкости действует сила трения, которая в расчете на единичную площадку в сечении между слоями описывается выражением (9.1). В равновесии силы, действующие на некоторый выбранный слой сверху и снизу, равны. Это означает, что для данной задачи

$$\eta \frac{du}{dx} = const. \quad (9.2)$$

Решением этого уравнения с указанными начальными условиями ($u(0)=0$, $u(h)=u_0$) является линейное изменение скорости u с координатой x :

$$u(x) = \frac{u_0}{h} x. \quad (9.3)$$

При этом напряжение силы трения, действующей на 1 см^2 поверхности каждой из твердых плоскостей и стремящейся замедлить их относительное движение, дается величиной

$$\tau = \frac{\eta u_0}{h}. \quad (9.4)$$

Эта величина пропорциональна скорости верхней плоскости u_0 и обратно пропорциональна расстоянию между ними. Отсюда следует, что сила сопротивления F ,

действующая со стороны жидкости на верхнюю пластину площадью S (на такую же нижнюю действует увлекающая сила $-F$) есть

$$F = \tau S = \eta \frac{S}{h} u_0 \quad (9.5)$$

9.2. Течение по трубе, формула Пуазейля

Рассмотрим течение жидкости по цилиндрической трубе радиусом R и длиной L . На концах трубы поддерживаются различные давления p_1 и p_2 , за счет перепада которых $\Delta p = p_2 - p_1$ и происходит движение жидкости. Скорость $u(r)$ течения жидкости направлена везде вдоль оси трубы и зависит от расстояния r от оси. Для напряжения силы трения справедливо выражение

$$\tau = -\eta \frac{du(r)}{dr}. \quad (9.6)$$

Рассмотрим объем жидкости, ограниченный проведенной внутри трубы коаксиальной с ней цилиндрической поверхностью некоторого радиуса r (рис. 9.2).

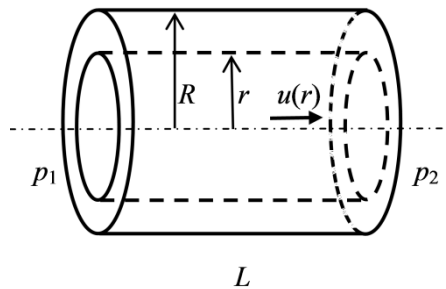


Рис. 9.2.

Сила трения, действующая на рассматриваемый объем жидкости, определяется умножением напряжения τ и площади поверхности $2\pi rL$:

$$2\pi rL\tau = -2\pi rL\eta \frac{du(r)}{dr}. \quad (9.7)$$

Эта сила компенсируется силой, возникающей из-за перепада давлений, равной $\pi r^2(p_1 - p_2)$. Приравнявая эти две силы, получим уравнение

$$\frac{du(r)}{dr} = -\frac{r}{2L\eta} (p_1 - p_2),$$

Откуда получаем, что

$$u(r) = -\frac{r^2}{4L\eta} \Delta p + const.$$

Постоянная в приведенном решении определяется из условия равенства нулю скорости на поверхности трубы, т. е. при $r = R$. Отсюда

$$u(r) = \frac{\Delta p}{4L\eta} (R^2 - r^2). \quad (9.8)$$

Как видно из (9.8), скорость меняется по квадратичному закону от нуля на стенке до максимального значения $u(0) = \frac{\Delta p}{4L\eta} R^2$ на оси трубы (говорят о параболическом профиле скоростей). Отметим, что скорость $u(r)$ согласно (9.8) пропорциональна градиенту скорости $(p_1 - p_2)/L$ и обратно пропорциональна вязкости η .

Определим объем жидкости, вытекающей из трубы в единицу времени. Выделим два коаксиальных цилиндра с радиусами r и $r + dr$. Можно считать, что жидкость между стенками цилиндров движется с одной и той же скоростью $u(r)$. Тогда объем этой жидкости, вытекающий за время t , есть

$$dV(r) = u(r)t2\pi r dr.$$

Отсюда и из (9.8) следует:

$$V(R) = t \int_0^R 2\pi r u(r) dr = t \frac{\pi \Delta p}{2L\eta} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr$$

После интегрирования получим полный объем жидкости, вытекающей из трубы за одну секунду как:

$$V(R)/t = \frac{\pi \Delta p}{8L\eta} R^4. \quad (9.9)$$

Согласно этой формуле объем жидкости, вытекающей из трубы, пропорционален разности давлений, четвертой степени радиуса трубы и обратно пропорционален вязкости. Эта формула называется формулой Пуазейля.

С помощью формулы Пуазейля можно определять вязкость – измеряя скорость вытекания жидкости из трубки под действием внешнего давления. Приборы для измерения вязкости называются *вискозиметрами*, по этому принципу работает так называемый *капиллярный вискозиметр*.

Отметим, что из (9.8) следует, что действующую со стороны трубы силу сопротивления течению можно представить в виде

$$F = \pi R^2 \Delta p = 4\pi \eta L u(0). \quad (9.10)$$

9.3. Движение шара, формула Стокса

В двух изложенных выше задачах (течение в плоском канале и в цилиндрической трубе) удастся получить точное решение. В более сложных ситуациях расчеты становятся намного сложнее. Но существует довольно простой физический подход, который основан лишь на соображениях размерности. Он заключается в том, что часто ответ можно просто «угадать», исходя из размерности физических величин, от которых он может зависеть.

Разумеется, в таком подходе решение определяется с точностью до неизвестного безразмерного коэффициента.

Рассмотрим движение шара в вязкой жидкости. Шар движется с некоторой скоростью u . Попробуем определить силу сопротивления F , испытываемую этим шаром. (Эта задача обратна задаче обтекания неподвижного шара потоком жидкости со скоростью u , обе задачи эквивалентны.) В задаче есть всего четыре параметра: радиус шара a (размерность см), плотность жидкости ρ ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$), вязкость η ($\text{г}\cdot\text{сек}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), скорость движения шара u ($\text{см}\cdot\text{сек}^{-1}$). Попробуем «угадать», какой должна быть сила F ($\text{г}\cdot\text{см}\cdot\text{сек}^{-2}$). Подсказкой здесь являются выражения (9.5) и (9.10), из которых следует, что эта сила пропорциональна вязкости, параметру размерности длины и скорости.

Тогда для случая шара можно написать:

$$F = \text{const} \eta a u. \quad (9.11)$$

Причем формула (9.11) представляет собой единственный способ комбинации указанных размерностей (причем плотность жидкости сюда не входит).

Коэффициент пропорциональности в (9.11) требует отдельных вычислений, которыми мы здесь заниматься не будем. Оказывается, что $\text{const} = 6\pi$, т. е.

$$F = 6\pi \eta a u. \quad (9.12)$$

Эта формула называется формулой Стокса (закон Стокса).

Если помещенный в жидкость шар начинает в ней падать под влиянием действующей на него силы P , определяемой силой тяжести и выталкивающей силой, то увеличение скорости в ходе падения будет происходить до тех пор, пока сила сопротивления (9.12) не компенсирует силу P . Тогда скорость падения станет постоянной; из условия $P = F$ она находится как

$$u = \frac{1}{6\pi a \eta} P. \quad (9.13)$$

Скорость падения u согласно (9.13) должна уменьшаться с ростом вязкости и с уменьшением размера a (вес P пропорционален a^3). Коэффициент пропорциональности между силой и скоростью тела при установившемся его движении в вязкой среде называется подвижностью (см. об этом подробнее в следующей главе).

Аналогично для скольжения плоской пластины по поверхности вязкой жидкости из (9.5) следует, что скорость ее движения есть

$$u_0 = \frac{h}{\eta S} F. \quad (9.14)$$

То есть и здесь скорость пропорциональна силе.

Измерение скорости падения шарика можно использовать для определения вязкости жидкости (*вискозиметр с падающим шариком*).

9.4. Турбулентное течение

Рассмотренные случаи течения жидкости между двумя пластинами, в трубе и при обтекании шара соответствуют случаю так называемого ламинарного (слоистого) течения, когда разные слои жидкости определенным образом перемещаются друг относительно друга. Течение не изменяется со временем, является стационарным. Из опыта известно, однако, что такая картина наблюдается только при относительно небольших скоростях течения. При увеличении скорости движение жидкости становится неупорядоченным, разные слои начинают перемешиваться между собой, вся картина становится нестационарной. Такое неупорядоченное нестационарное движение называется турбулентным. Турбулентность возникает при наличии некоторых возмущений потока, например, из-за шероховатости обтекаемой поверхности, ее сотрясения и т. п. При малых скоростях или малых размерах эти возмущения быстро «залечиваются», при больших они спонтанно увеличиваются.

При турбулентном движении происходит интенсивное перемешивание жидкости. Именно этот процесс становится эффективным источником переноса импульса. Вязкость теряет свое значение и может вообще не являться физическим параметром задачи. Этот факт упрощает рассмотрение явлений по методу размерностей.

Например, пусть у нас имеется турбулентное движение жидкости в трубе. Из-за интенсивного перемешивания можно утверждать, что скорость будет одинакова по всему сечению трубы, за исключением лишь тонкого пристеночного слоя, где она падает до нуля. Градиент давления $\Delta p/L$ по трубе имеет размерность $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-2}$. Параметрами задачи являются еще скорость u (размерность $\text{см}\cdot\text{сек}^{-1}$), плотность ρ (размерность $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$) и радиус трубы R (размерность см). Выражение для скорости движения жидкости по трубе можно получить лишь единственным образом:

$$u = \text{const} \sqrt{\frac{\Delta p R}{L \rho}}, \quad (9.15)$$

где const – некий безразмерный коэффициент. Отметим существенную разницу в функциональной зависимости от параметров в (9.15) по сравнению со случаем ламинарного течения (ср. (9.8)).

Полный объем жидкости, вытекающей из трубы за одну секунду, в этом случае есть

$$V/t = \pi R^2 u = \text{const} R^{5/2} \sqrt{\frac{\Delta p}{L} \frac{1}{\rho}}. \quad (9.16)$$

Таким образом, при турбулентном течении функциональная зависимость от градиента давления слабее, чем при ламинарном (ср. (9.9)).

Зададимся целью определить, при каких параметрах происходит переход от ламинарного течения к турбулентному. Для этого сравним формулы расхода жидкости (9.9) и (9.16). Приравняв их, найдем значение градиента давления $\Delta p/L$, при котором это происходит:

$$\Delta p / L \sim \eta^2 / \rho R^3 .$$

Подставив это значение градиента в (9.15), получим, что скорость, при которой происходит переход к турбулентному течению по порядку величины оценивается как

$$u \sim \frac{\eta}{\rho R} .$$

Или

$$\frac{\rho u R}{\eta} \sim 1$$

Вводят безразмерный параметр, называемый числом Рейнольдса, который характеризует переход от ламинарного течения к турбулентному:

$$\text{Re} = \frac{\rho u L}{\eta} = \frac{u L}{\nu} , \quad (9.17)$$

где L – характерный размер системы, в случае течения по длинной трубе это ее радиус.

Опыт показывает, что движение по трубе является ламинарным при $\text{Re} < 1700$, движения шара в жидкости – при $\text{Re} < 1000$. Формула Стокса (9.12) работает только при $\text{Re} < 1$.

Движения жидкости, имеющие одинаковое значение числа Рейнольдса при разных значениях параметров ρ , η , u , a , называют подобными. Все характеристики движения (скорости, координаты и т. д.) в таких случаях отличаются лишь своими масштабами.

Глава 10. Броуновское движение и диффузия

10.1. Подвижность частиц. Связь между коэффициентами подвижности и диффузии

Пусть на частицу макроскопических размеров – то есть размеров, существенно больше размеров молекул, – в жидкости или газе действует постоянная сила \vec{F} . Силой \vec{F} может быть сила тяжести (в совокупности с выталкивающей силой в данной среде), для заряженных частиц – сила со стороны внешнего электрического поля. Под действием этой силы частица будет двигаться в ее направлении. Препятствовать этому движению в жидкости или газе будет направленная противоположно сила вязкого трения. В результате действия этих противоположных сил частица приобретает некоторую скорость регулярного движения (скорость дрейфа), направленную в сторону действия силы \vec{F} . Выше на примерах движения в вязкой жидкости плоской пластины и круглого шарика мы видели, что скорость регулярного движения пропорциональна величине силы – см. соответственно формулы (9.5) и (9.13).

Такая пропорциональность появляется и для движения при наличии внешней силы малой частицы, размеры которой сравнимы с молекулами. После очередного столкновения с молекулой частица приобретает за счет действия внешней силы \vec{F} дополнительную скорость $\vec{V} = \frac{\vec{F}}{M}t$, где M – масса частицы, t – время после столкновения. Если считать, что после следующего столкновения частица из-за своих малых размеров сразу «забывает» приобретенную до этого дополнительную скорость, то усреднение по временам пробега приводит к результату:

$$\bar{\vec{V}} = \tau \frac{\vec{F}}{M},$$

где τ есть среднее время между столкновениями. Таким образом, можно считать, что и в общем случае движения частицы произвольной формы в жидкой среде или в газе средняя скорость дрейфа также пропорциональна скорости:

$$\bar{\vec{V}} = B\vec{F}, \quad (10.1)$$

где $B = \tau/M$ есть коэффициент пропорциональности. Этот коэффициент называется подвижностью. При этом для движения шарика в вязкой жидкости под действием внешней силы согласно (9.13) имеем

$$B = \frac{1}{6\pi a\eta}.$$

Наличие ненулевой скорости \bar{V} означает возникновение одномерного потока молекул j_F в направлении силы \vec{F} со средней скалярной скоростью в этом направлении $\bar{V} = BF$. Величина этого потока определяется произведением скорости дрейфа и плотности частиц:

$$j_F = n\bar{V} = BFn.$$

В поле силы \vec{F} частица обладает потенциальной энергией $U(x) = -Fx$ (ось x направлена в сторону действующей силы). Если состояние стационарное и температура постоянна, то концентрация частиц должна меняться в пространстве в соответствии с законом Больцмана:

$$n = n_0 \exp(-U(x)/kT) = n_0 \exp(Fx/kT). \quad (10.2)$$

Так как концентрация согласно (10.2) распределена вдоль оси x неравномерно, то должен возникать направленный противоположно диффузионный поток:

$$j_D = -Ddn/dx.$$

В состоянии равновесия суммарный поток частиц равен нулю:

$$j_F + j_D = BFn - Ddn/dx = 0.$$

Подстановка (10.2) в это выражение дает соотношение, связывающее коэффициент диффузии и подвижность частиц:

$$D = kTB. \quad (10.3)$$

Это соотношение называется соотношением Эйнштейна. Оно связывает подвижность частицы в среде при наличии внешней силы и коэффициент диффузии, возникающей из-за неравномерной концентрации. Такая связь возникает из-за того, что обе величины определяются столкновениями частицы с молекулами. Действительно, из (10.3) следует цепочка оценок:

$$D \approx \bar{v}\lambda \approx \bar{v}^2\tau \approx \frac{kT}{M}\tau = kTB$$

Соотношение (10.3) показывает, что такая приближительная оценка приводит однако к точному равенству.

10.2. Броуновское движение

Пусть в жидкости в равновесии с окружающей средой находится макроскопическая частица. При уменьшении размера частицы до порядка микрона оказывается, что ее наблюдаемое (в микроскоп) движение становится хаотическим (рис. 10.1). Такое движение называется броуновским.



Рис. 10.1

Появление броуновского движения объясняется совокупным действием столкновений с окружающими молекулами (рис. 10.2). Частица начинает передвигаться, если число и сила ударов с одной стороны оказывается больше, чем с другой. Разница числа ударов становится ощутимой, только если частица достаточно мала.

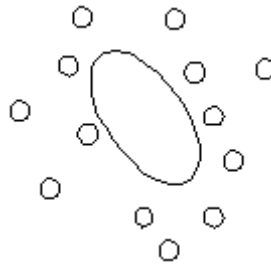


Рис. 10.2

Так как движение вдоль разных осей координат происходит независимо, для описания броуновского движения можно рассматривать движение частицы вдоль только одной координаты x . Вначале используем упрощенную модель одинаковых шагов. Пусть частица совершает шаги величиной a влево и вправо с одинаковой вероятностью – см. рис. 10.3.

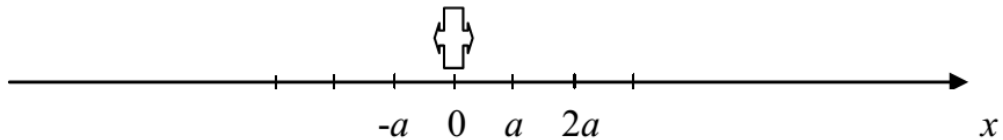


Рис. 10.3.

Легко найти средний квадрат перемещения $\overline{x_N^2}$ такой частицы за N шагов. Если записать $x_N = x_{N-1} \pm a$ то средний квадрат перемещения через N шагов равен

$$\overline{x_N^2} = \overline{x_{N-1}^2 \pm 2x_{N-1}a + a^2} = \overline{x_{N-1}^2} + \overline{a^2},$$

так как удвоенное произведение для разных частиц усредняется из-за знакопеременности до нуля. То есть каждый шаг увеличивает квадрат расстояния на a^2 . Отсюда следует, что

$$\overline{x_N^2} = a^2 N.$$

Если считать, что частица совершает перемещения через равные промежутки времени τ_0 , то за время t она совершит $N = t / \tau_0$ перемещений. Тогда

$$\overline{x_N^2} = \frac{a^2}{\tau_0} t \quad (10.4)$$

Таким образом, среднеквадратичное перемещение частицы пропорционально времени.

Теперь модель усложним, допуская, что перемещения происходят с каждым шагом на разное расстояние, а между двумя последовательными перемещениями может существовать корреляция. При этом будем считать, что через некоторое количество шагов такая корреляция все-таки полностью теряется. Разобьем промежуток времени t наблюдения за частицей на N одинаковых интервалов $\tau = t/N$, считая при этом τ достаточно большим, чтобы за этот интервал корреляция между последовательными перемещениями $x(t_i) - x(t_{i-1})$, где $t_i = i\tau$ ($i = 1, 2 \dots N$), действительно терялась. Так как $t_N \equiv t$, то формально перемещение частицы $x(t)$ за полное время t можно представить в

виде суммы перемещений $x(t) \equiv \sum_{i=1}^N (x(t_i) - x(t_{i-1}))$. Усредним квадрат этого выражения

по броуновским частицам. Так как поперекрестные члены вида $2(x(t_i) - x(t_{i-1}))(x(t_j) - x(t_{j-1}))$ ($i \neq j$) по нашему условию отсутствия корреляции усредняются до нуля, то тогда получим

$$\overline{x^2(t)} = \sum_{i=1}^N \overline{(x(t_i) - x(t_{i-1}))^2}.$$

С другой стороны, при стационарном случайном процессе и при полной эквивалентности всех положений в пространстве результаты усреднения каждого из членов полученной суммы должны быть равны друг другу; обозначим их как $\delta^2(\tau) \equiv \overline{(x(t_i) - x(t_{i-1}))^2}$. Тогда в итоге получаем

$$\overline{x^2(t)} = \delta^2(\tau) N = \frac{\delta^2(\tau)}{\tau} t.$$

Среднее значение квадрата перемещения $\overline{x^2(t)}$ от величины интервала τ нашего искусственного разбиения однако зависеть не должно. Это может иметь место, только если $\delta^2(\tau) = const \cdot \tau$. Тогда сразу получаем, что величина $\overline{x^2(t)}$ пропорциональна времени t :

$$\overline{x^2(t)} = const \cdot t, \quad (10.5)$$

что аналогично рассмотренной выше простой модели одинаковых шагов – ср. (10.4), для которой $const = \frac{a^2}{\tau_0}$. О значении $const$ в этом уравнении пойдет речь ниже.

10.3. Уравнение Ланжевена

Перейдем теперь к количественному описанию движения броуновской частицы. Ограничимся случаем одномерного движения. Частицу будем считать большой по сравнению с молекулами среды. На частицу за счет соударений с молекулами действует «толкающая» сила, которая придает частице импульс для движения. Обозначим эту силу как $f(t)$, она флуктуирует от столкновения к столкновению, и ее среднее значение равно нулю. Есть еще сила вязкого сопротивления движению; как мы видели в пп. 9.1 и 9.3, эта сила пропорциональна скорости движения. Согласно (10.1) эту силу можно записать как $-\frac{1}{B} \frac{dx}{dt}$, где B – подвижность (для краткости в дальнейшем вместо $x(t)$ пишем везде просто x).

Тогда на временах, больших времени одного столкновения, уравнение движения для броуновской частицы массы M представляется в виде

$$M \frac{d^2x}{dt^2} = f(t) - \frac{1}{B} \frac{dx}{dt} \quad (10.6)$$

Это уравнение называется уравнением Ланжевена.

Действующие на частицу согласно уравнению (10.6) две силы имеют на самом деле один источник своего происхождения – соударения с молекулами среды. Появление двух сил от одного источника можно пояснить следующим образом. Скорости движения молекулы и частицы до соударения обозначим соответственно как v_x и V_x . Для упругого столкновения частицы с молекулой из (1.10) можно получить, что изменение импульса частицы после ее столкновения молекулой есть

$$M(V'_x - V_x) = \frac{2M}{m+M} m v_x - \frac{2m}{m+M} M V_x.$$

Первое слагаемое справа здесь соответствует импульсу, переданному при соударении частице молекулой, второе – импульсу, переданному при соударении молекуле частицей. Так как v_x у всех молекул разные, первое слагаемое быстро и хаотически меняется от столкновения к столкновению. Второе слагаемое при столкновениях меняется мало, так как для большой (и поэтому тяжелой) частицы мало изменяется V_x . Тогда действительно действующую на частицу силу можно разбить на две составляющие, из которых одна приводит к движению и быстро флуктуирует, а вторая движение тормозит и меняется медленно; причем эта вторая сила пропорциональна скорости.

10.4. Формулы Эйнштейна-Смолуховского и Стокса-Эйнштейна

Займемся теперь получением следствий из уравнения Ланжевена. Умножим обе части (10.6) на x :

$$Mx \frac{d^2x}{dt^2} = xf(t) - \frac{1}{B} x \frac{dx}{dt}$$

или, так как

$$x \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2, \quad x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dx^2}{dt}, \quad (10.7)$$

то можно написать

$$\frac{1}{2} M \frac{d}{dt} \frac{dx^2}{dt} - M \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = x f(t) - \frac{1}{2B} \frac{dx^2}{dt}. \quad (10.8)$$

Усредним последнее уравнение по большому числу частиц (стартовавшим однако при $t = 0$ из одной точки). Так как сила $f(t)$ может действовать в любом направлении с равной вероятностью и эта вероятность от x не зависит, то среднее произведение $\overline{xf(t)}$ равно нулю. Согласно (1.30) для частицы в среде должно быть $M \overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2} = kT$. Далее, можно

считать, что $\overline{\frac{dx^2}{dt}} = \frac{d\overline{x^2}}{dt}$ (возможность внесения знака усреднения внутрь производной следует из самого определения производной через линейное приращение функции). А так как согласно (10.5) $\overline{x^2(t)}$ является линейной функцией от времени, то вторая производная от $\overline{x^2(t)}$ равна нулю. Тогда в итоге получаем, что

$$kT = \frac{1}{2B} \frac{d\overline{x^2}}{dt} \quad (10.9)$$

и тогда, если в начальный момент времени $x = 0$, получаем:

$$\overline{x^2} = 2kTBt = 2Dt. \quad (10.10)$$

Здесь использовано соотношение Эйнштейна (10.3). Формула (10.10) называется соотношением (формулой) Эйнштейна–Смолуховского.

При движении в пространстве перемещения вдоль каждой координаты складываются, и тогда средний квадрат радиус-вектора частицы $\overline{R^2}$ к моменту t равен

$$\overline{R^2} = 6Dt. \quad (10.11)$$

Из (10.2) и (10.3) следует, что для частицы сферической формы

$$D = kTB = \frac{kT}{6\pi a\eta}. \quad (10.12)$$

Полученная формула (10.12) называется формулой Стокса – Эйнштейна.

Формулу (10.12) можно применять для измерения постоянной Больцмана k , если каким-либо способом измерена подвижность B . Это можно сделать, используя

соотношение (9.13) для частицы в поле сил тяжести или помещенной в центрифугу. Можно еще каким-либо образом частицу зарядить и изучать ее движение в электрическом поле.

Интересный экспериментальный факт состоит в том, что, хотя формула Стокса-Эйнштейна получена для частиц макроскопических размеров, она оказывается справедливой и при переходе к молекулам. Это обстоятельство часто используется для оценок их коэффициентов диффузии. Прделаем такие оценки для процесса самодиффузии молекул воды при комнатной температуре (25°C). Вязкость воды при этой температуре около 1 сП (10^{-2} П). Для оценок возьмем радиус a равным 1 ангстрему (10^{-8} см). Тогда из (10.12) получаем, что $D \sim 2,2 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Эта величина с хорошей точностью совпадает с тем, что получается из экспериментальных измерений.

В заключение оценим размеры наблюдаемой в оптическом микроскопе броуновской частицы в воде. Это должна быть частица, которая, во-первых, имеет достаточно большие размеры – не меньше, чем половина длины волны видимого света: это есть величина примерно 10^{-4} см (или 1 микрон). Здесь мы имеем нижнюю оценку на размер частицы (частицы меньшего размера не увидим). С другой стороны, эта частица должна иметь достаточно малые размеры, чтобы видимым образом участвовать в молекулярном движении. (Образно говоря, броуновская частица одновременно должна одновременно принадлежать макро- и микромиру). Малость размеров означает возможность наблюдения перемещения за время порядка одной секунды. Для частицы размером a перемещение хорошо будет видно, если частица сместилась также на расстояние порядка a . Для оценки коэффициента диффузии используем формулу Стокса-Эйнштейна (10.12), в которой используем вязкость воды при комнатной температуре, $\eta = 10^{-2}$ пуаз, $T = 300$ К. Тогда, подставляя в (10.11) $\overline{x^2} \sim 6a^2$, $t = 1$ с, получаем верхнюю оценку на размер частицы: $a \sim 10^{-4}$ см. Интересно, что нижняя и верхняя оценки для измерений, основанных на совершенно разных физических принципах, тем не менее совпали.

10.5. Одномерные блуждания: распределение по величинам перемещений

Сравнение результата (10.4) для модели одинаковых шагов с результатом (10.7), полученным из уравнения Ланжевена, показывает их аналогию – если положить, что $D = a^2/2\tau$. Последнее выражение имеет сходный вид также и с выражением для коэффициента диффузии (10.3) для идеального газа, если там положить $\lambda = a$.

Теперь для модели одинаковых шагов поставим вопрос о функции распределения по величинам перемещений. Эта задача сводится к задаче о вероятности того, что при общем числе N шагов влево сделано m шагов (соответственно $N - m$ сделано шагов вправо). Так как нас не интересует, в какой последовательности сделаны шаги, эта задача эквивалентна задаче вероятности того или иного размещения N шаров по двум ячейкам.

При равной вероятности попадания шара в каждую из ячеек эта вероятность должна равняться числу способов реализации данного размещения, деленному на полное число способов. В качестве примера на рис. 10.4 показан случай размещения 3-х шаров, $N = 3$. Полное число способов есть $2^3 = 8$ – так как каждый шар можно поместить либо слева, либо справа. При этом возможны комбинации, показанные на данном рисунке; каждая из них соответствует числу шагов влево и вправо. Из рисунка видно, что

вероятность того, что будет сделано 3 шага влево есть $1/8$, вероятность 2 шагов влево и одного шага вправо равна $3/8$ и так далее.

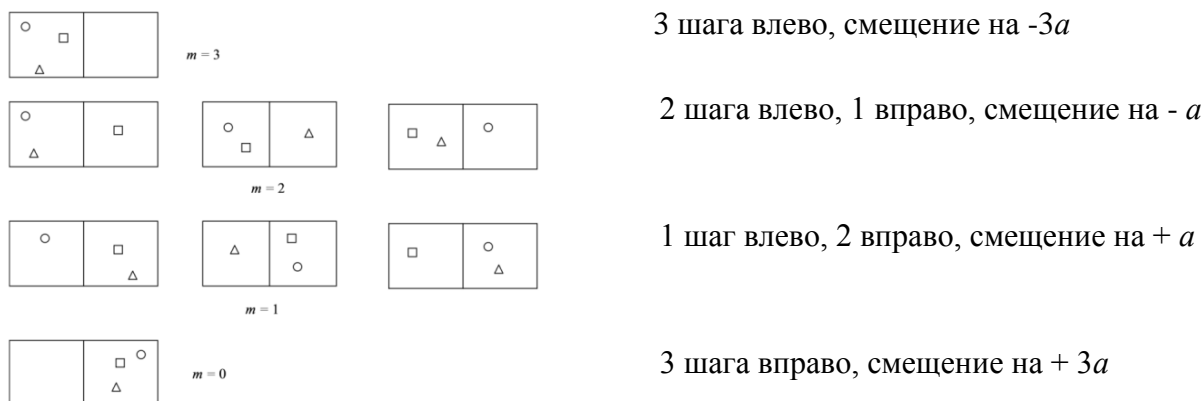


Рис. 10.4.

В общем случае N шаров всего 2^N способов их разместить по двум ячейкам – так как каждый шар можно поместить либо слева, либо справа. Нам нужно посчитать число способов $\Omega(N, m)$, когда в левой ячейке окажется m шаров. Тогда вероятность этого события будет $q(N, m) = \frac{1}{2^N} \Omega(N, m)$. Пусть N шаров уже размещены так, что m шаров находятся слева, и соответственно $N - m$ справа. Поменяем местами любые два шара, от этого ничего не изменится. Один выбранный шар можно поменять с другими N способами (если ни с кем не менять, это тоже один из способов). Потом меняем второй шар, так можно сделать уже только $N - 1$ способом. И так далее, всего получится $N(N-1)(N-2)\dots 1 = N!$ способов. Но перемена внутри каждой ячейки ничего не дает, поэтому

$$\Omega(N, n) = \frac{N!}{m!(N-m)!}, \quad m = 0, 1, \dots, N.$$

(Напомним, что $0! = 1$.) В комбинаторике это число $\Omega(N, n)$ называется числом сочетаний из N по m , обозначается как C_N^m или $\binom{N}{m}$.

Отметим, что бином Ньютона есть

$$(a+b)^N = \sum_{m=0}^N \frac{N!}{m!(N-m)!} a^m b^{N-m}. \quad (10.10)$$

Поэтому число сочетаний из N по m называется еще биномиальным коэффициентом (из N по m).

Из (10.10) при $a = b = 1$ получаем

$$\sum_{m=0}^N \frac{N!}{m!(N-m)!} = 2^N$$

Отсюда следует, что для вероятности состояния с заданным m

$$q(N, m) = \frac{1}{2^N} \Omega(N, m) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{m!(N-m)!} \quad (10.11)$$

Выполняется, как это и должно быть, нормировка

$$\sum_{m=0}^N q(N, m) = 1 \quad (10.12)$$

Пройденный путь определяется разницей между числом шагов вправо и влево, то есть числом $n = (N - m) - m = N - 2m$. Число n может быть как положительным, так и отрицательным, и что оно меняется с шагом ± 2 . Тогда

$$q(N, m) \equiv p_N(n) = \frac{N!}{2^N \left(\frac{N-n}{2}\right)! \left(\frac{N+n}{2}\right)!}, \quad n = -N, (-N+2), \dots, (N-2), N.$$

Формула Стирлинга в простом ее приближении дает значение факториала в виде $\ln(L!) \approx L \ln L - L$. Тогда

$$\begin{aligned} \ln(p_N(n)) &\approx N \ln N - \frac{N-n}{2} \ln \frac{N-n}{2} - \frac{N+n}{2} \ln \frac{N+n}{2} - N + \frac{N-n}{2} + \frac{N+n}{2} - N \ln 2 = \\ &N \ln N - \frac{N-n}{2} \ln\left(\frac{N}{2} \left(1 - \frac{n}{N}\right)\right) - \frac{N+n}{2} \ln\left(\frac{N}{2} \left(1 + \frac{n}{N}\right)\right) - N \ln 2 = \\ &-\frac{N-n}{2} \ln\left(1 - \frac{n}{N}\right) - \frac{N+n}{2} \ln\left(1 + \frac{n}{N}\right) \end{aligned}$$

Считая, что $n \ll N$, в последнем выражении проводим разложение логарифмов в ряд Тейлора до слагаемых второго порядка малости по n/N , и, пренебрегая членами третьего порядка малости, получаем:

$$\ln(p_N(n)) \approx -\frac{N-n}{2} \left(-\frac{n}{N} - \frac{1}{2} \frac{n^2}{N^2}\right) - \frac{N+n}{2} \left(\frac{n}{N} - \frac{1}{2} \frac{n^2}{N^2}\right) \approx -\frac{n^2}{2N}.$$

При использовании более точной формулы Стирлинга $\ln(L!) \cong L \ln L - L + \ln \sqrt{2\pi L}$ в аналогичных вычислениях должно получиться:

$$p_N(n) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left(-\frac{n^2}{2N}\right). \quad (10.13)$$

Хотя эта формула была выведена в предположении малых $n \ll N$, ее можно использовать и при любых n . Действительно, при n , сравнимых с N , значение (10.13)

становится неотличимым от нуля, и точный вид функциональной зависимости от n становится уже неважным.

При изменении n на величину своего шага ± 2 при $n \ll N$ показатель экспоненты в (10.13) меняется мало: его изменение есть разность $(n \pm 2)^2/2N$ и n^2/N , равная $\pm 2n/N + 2/N \ll 1$. Малость изменения $p_N(n)$ на шаге означает, что целочисленность n перестает иметь значение, и формально n можно считать непрерывной переменной. Перейдем от переменной n к пройденному пути $x = na$, где a – величина шага. Затем введем среднее время между шагами τ , и от числа шагов N перейдем к времени наблюдения $t = N\tau$. При $t \gg \tau$ дискретностью t можно пренебречь и также считать ее непрерывной переменной. Тогда при замене в (10.13) n на x/a и N на t/τ и при $N \rightarrow \infty$ получаем вероятность нахождения частицы в момент времени t в интервале расстояний от x до $x + dx$:

$$p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (10.14)$$

где введен коэффициент $D = a^2/2\tau$. Функция $p(x, t)$ определяет вероятность найти в момент времени t частицу в интервале от x до $x + dx$:

$$dW(x, t) = p(x, t)dx$$

и имеет поэтому смысл функции распределения по величинам x . Причем при всех t

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x, t)dx = 1.$$

То есть полная вероятность найти частицу всегда равна единице.

Легко убедиться, что

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x, t)dx = 2Dt$$

что соответствует соотношению Эйнштейна–Смолуховского (10.8). Таким образом, введенный здесь коэффициент D в точности соответствует коэффициенту диффузии.

Полученный результат (10.14) является частным случаем так называемой центральной предельной теоремы теории вероятностей, которая утверждает, что сумма достаточно большого количества независимых случайных величин, имеющих примерно одинаковый масштаб изменения, распределена по нормальному закону.

При малых t распределение (10.14) вырождается в δ -функцию относительно координаты x . Данный результат физически понятен: в нашем рассмотрении в начальный момент времени частица находится в начале координат.

Функция распределения (10.14) получена здесь для модели одинаковых шагов. Однако она допускает обобщение для движения реальной броуновской частицы в среде. Действительно, время наблюдения можно разбить на интервалы, между которыми

корреляция между последовательными перемещениями теряется, а при переходе к непрерывным переменным величина каждого шага перестает иметь значение.

10.6. Нестационарная диффузия, уравнение диффузии

Диффузионные потоки ранее в п. 8.2 рассматривались либо в некоторый конкретный момент времени, либо в стационарных условиях, когда на границах искусственно поддерживается некоторая разность концентраций. В общем же случае диффузия приводит к нестационарной ситуации – к изменению со временем плотности частиц в данной точке пространства. Для такой ситуации надо вводить для плотности частиц время t как вторую переменную, и говорить соответственно о плотности $n(x, t)$. Заметим, что выше такой случай как раз и рассматривался – для начального условия $n(x, 0) = N\delta(x)$, где N – общее число частиц (причем $\int_{-\infty}^{\infty} n(x, 0)dx = N$).

Для описания одномерной диффузии в общем случае необходимо рассматривать потоки через стенки тонкого параллелепипеда с площадью основания S и толщиной dx , в который входят и выходят через его грани два разных диффузионных потока – см. рис. 10.5.

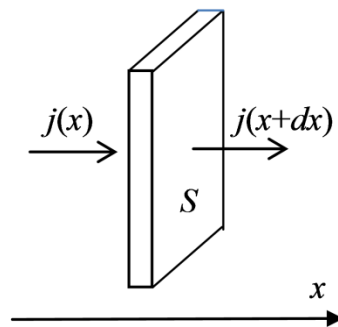


Рис. 10.5.

Изменение числа частиц в объеме Sdx определяется изменением плотности $n(x, t)$ в этом объеме: $dn(x, t)Sdx$. С другой стороны, это изменение за время dt определяется произведением разности диффузионных потоков слева и справа на величину Sdt :

$$dn(x, t)Sdx = (j(x, t) - j(x + dx, t))Sdt$$

Отсюда получаем:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = \frac{j(x, t) - j(x + dx, t)}{dx} = -\frac{\partial j}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \quad (10.15)$$

Это так называемое уравнение диффузии (еще его называют вторым законом Фика). В случае, когда коэффициент диффузии D от координат не зависит, имеем

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (10.16)$$

Отметим, что в стационарном случае $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$, $n(x,t) \equiv n(x)$, и решение (10.16) есть $n(x) = C_1 + C_2 x$, где C_1, C_2 - постоянные интегрирования, которые находятся из граничных условий.

Пусть теперь задача нестационарная, и пусть частицы в начальный момент времени сосредоточены в начале координат, т.е. $n(x,0) = \frac{N}{S} \delta(x)$. Прямой подстановкой убеждаемся, что полученное выше решение задачи (10.14) для диффузии из начала координат является также и решением уравнения (10.16): то есть для любого момента времени t и любой координаты x имеем

$$n(x,t) = \frac{N}{S} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (10.17)$$

На рис. 10.6 показана эволюция $n(x,t)$ в три последовательные момента времени, $t_0, 2t_0, 3t_0$ (начальная дельта-функция тоже условно изображена в виде стрелки).

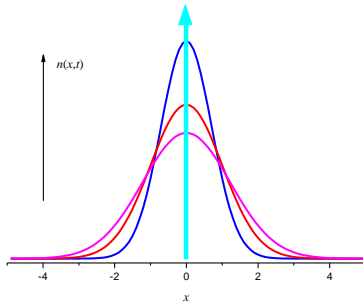


Рис. 10.6.

Величина $dW(x,t) = \frac{n(x,t)Sdx}{N}$ является вероятностью найти частицу в момент времени t в интервале расстояний от x до $x + dx$. Из (10.17):

$$dW(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx.$$

Для произвольного начального распределения решением диффузионного уравнения (10.16) является свертка

$$n(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} n(x',0) \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) dx' \quad (10.18)$$