

Распределение перемещений частицы, которая при $t = 0$ находилась в начале координат, т.е. при $x = 0$

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

$$p(x, 0) = \delta(x) \quad \int_{-\infty}^{\infty} p(x, t)dx = 1$$

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

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

Центральная предельная теорема теории вероятностей:

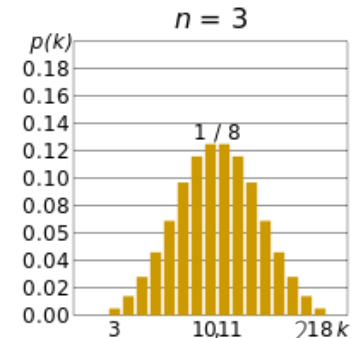
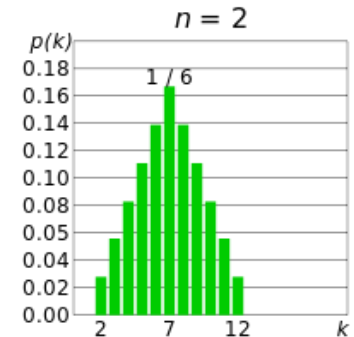
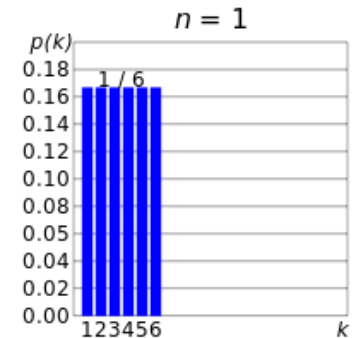
Сумма x_N большого количества N независимых случайных величин, имеющих примерно одинаковый масштаб, имеет нормальное распределение.

$$x_N = \sum_i \Delta x_i$$

среднее

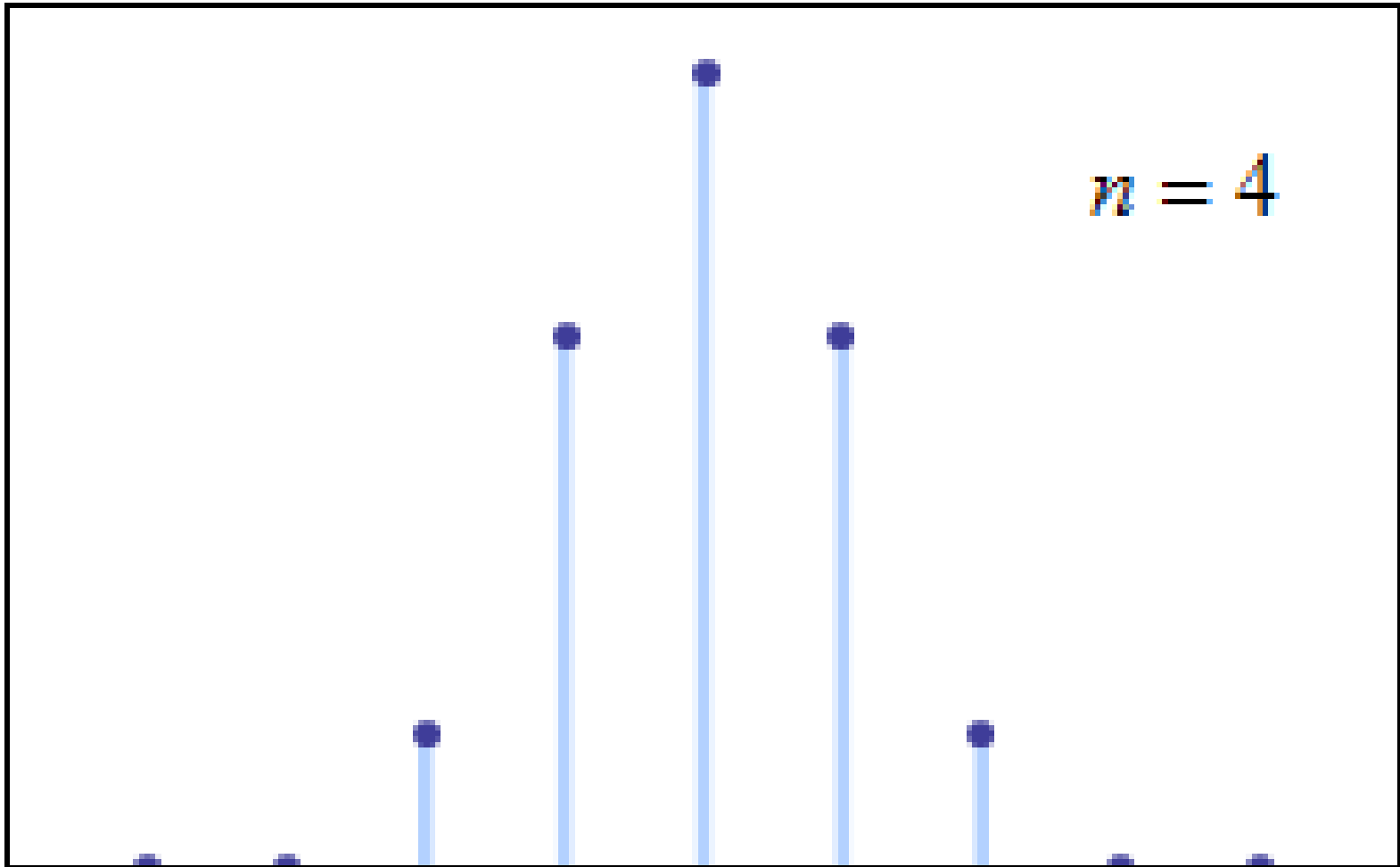
$$\mu_N = \frac{x_N}{N}$$

Сумма,
выпадающая
при бросании
кубиков:



$$p(x_N) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi x^2}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2x^2}\right)$$

n кубиков бросаем много раз. Вероятности той или иной суммы:



Распределение Максвелла также можно получить из центральной предельной теоремы

Вместо перемещений x_i теперь скорости v_{xi}

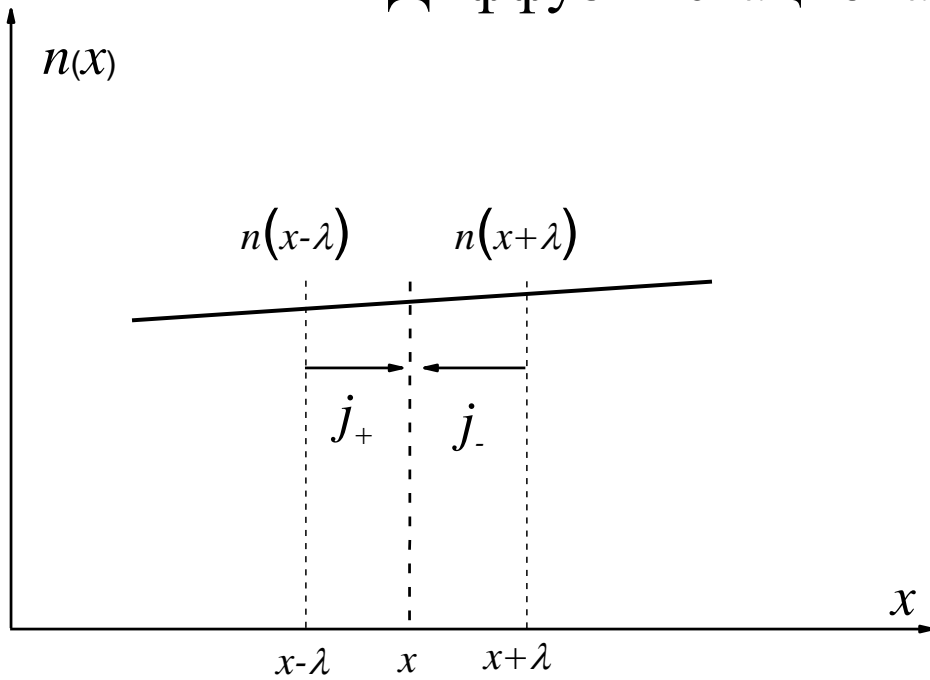
$$v_{xN} \equiv v_{x0} + (v_{x1} - v_{x0}) + (v_{x2} - v_{x1}) + \dots + (v_{xN} - v_{x(N-1)})$$

Получилась сумма независимых случайных величин

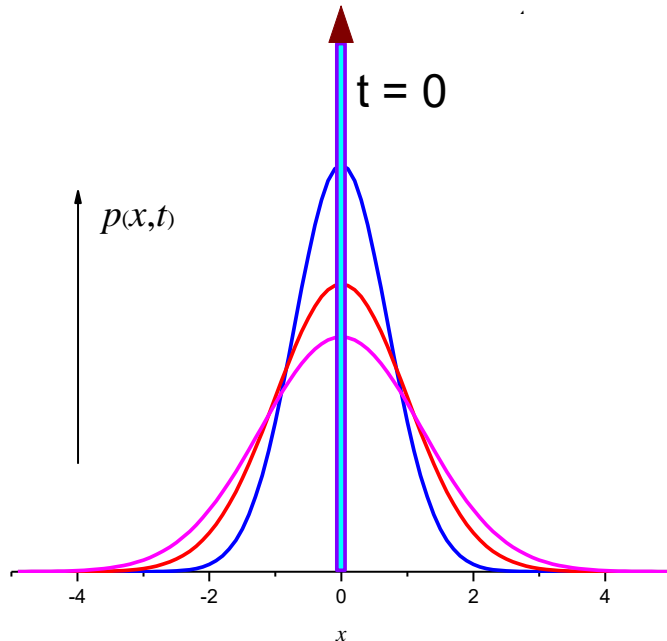
Среднее $\mu_N = \frac{v_{xN}}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$ $\overline{v_{xN}^2} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{kT}{m}$

$$p(x_N) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi x^2}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2x^2}\right) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)$$

Диффузия стационарная и нестационарная

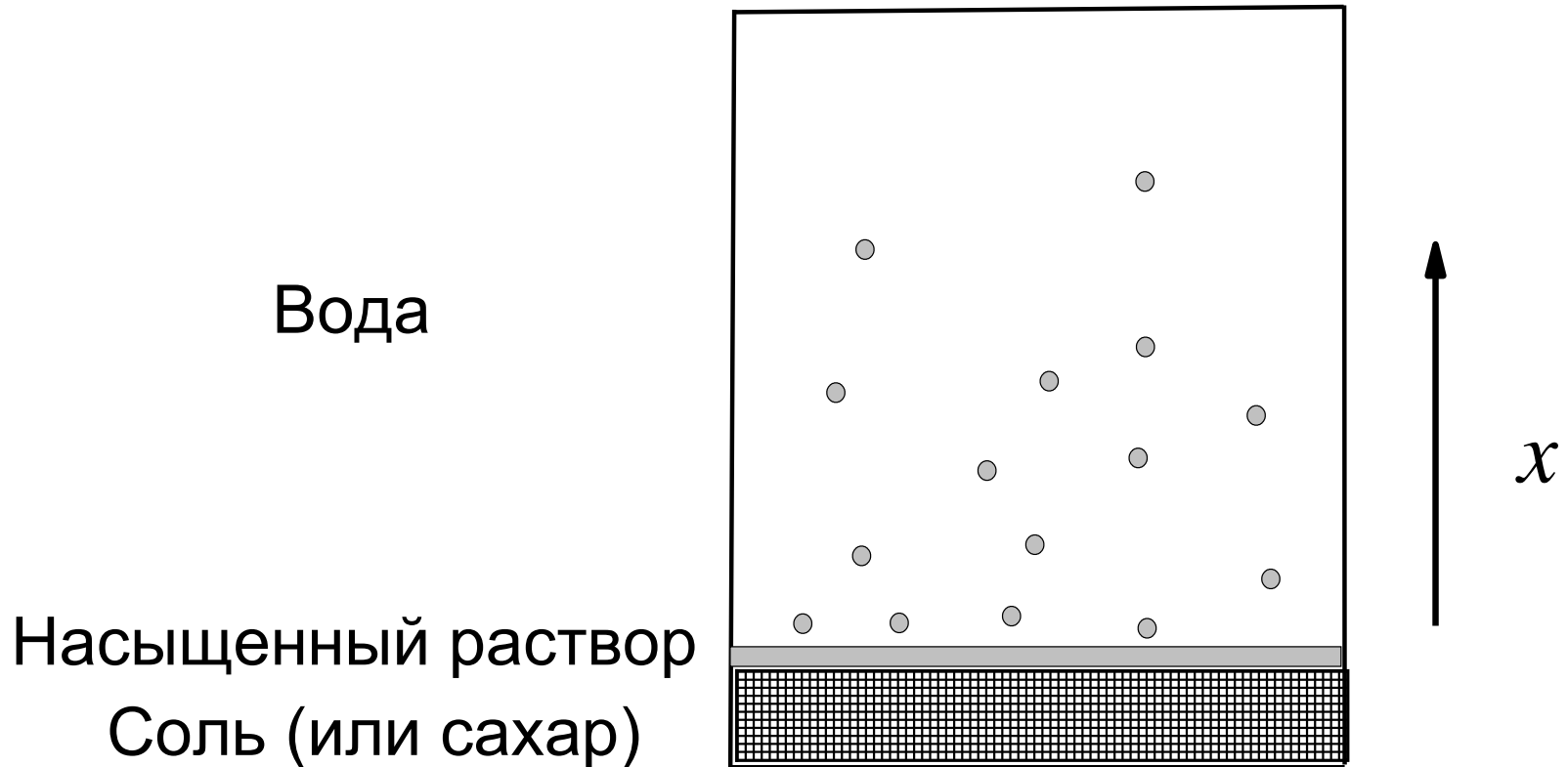


Стационарная диффузия. Процесс устоявшийся, есть сток и отток, от времени концентрации не зависят.



Нестационарная диффузия. Начальное распределение в виде δ -функции. Моменты времени, $0, t_0, 2t_0, 3t_0$.

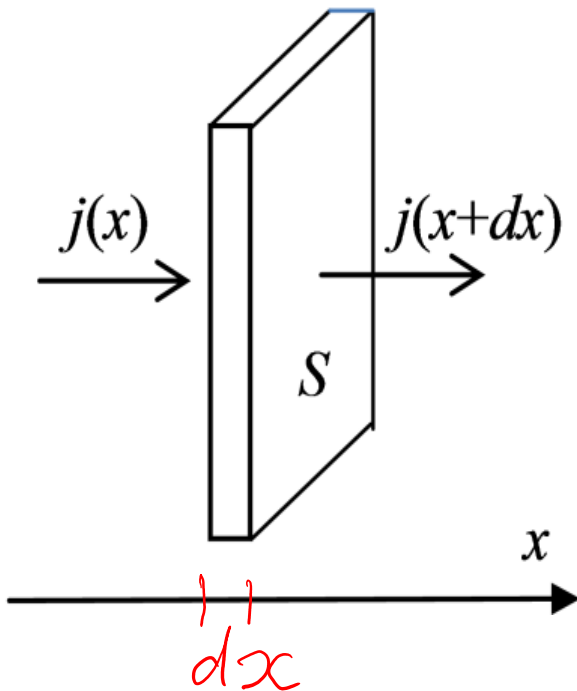
Пример: на дне сосуда с водой лежит соль (или сахар), идет растворение, молекулы в воде диффундируют вверх



В начале и в конце процесса диффузия нестационарная, в середине процесса вблизи насыщенного слоя – стационарная

Уравнение диффузии

Общий (нестационарный) случай



Изменение числа частиц в параллелепипеде

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

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial x}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} &= \frac{j(x,t) - j(x+dx,t)}{dx} \\ &= -\frac{\partial j(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x}$$

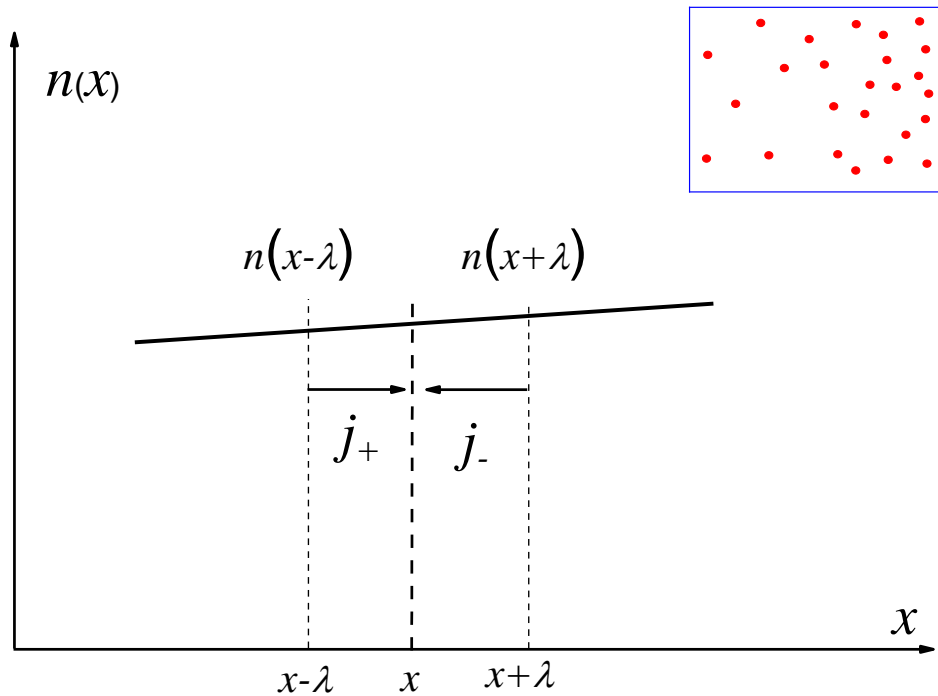
Второй закон Фика

Если D от x не зависит

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}$$

Частный случай стационарной диффузии

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = 0, \quad n(x, t) \equiv n(x)$$



$$\frac{d^2 n(x)}{dx^2} = 0$$

$$\frac{dn(x)}{dx} = C_1$$

$$n(x) = C_1 x + C_2$$

$$J = -D \frac{dn(x)}{dx} = -DC_1 = \text{const}$$

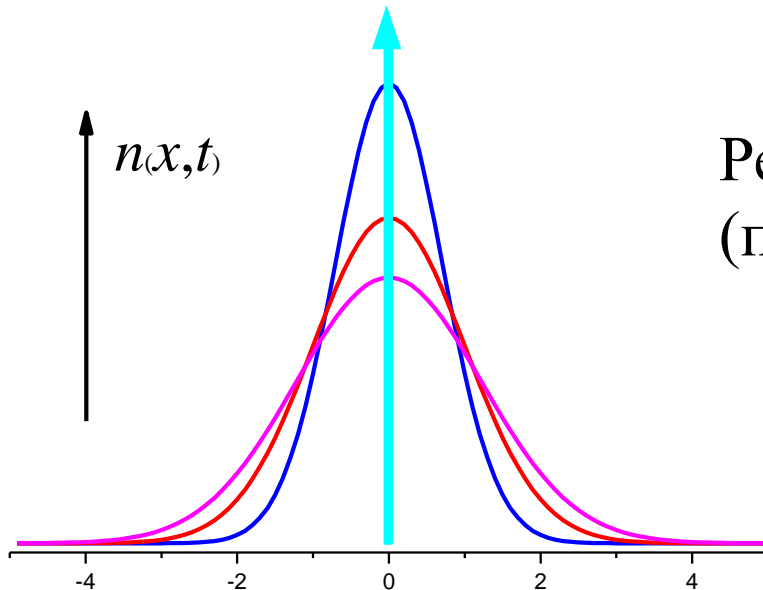
Постоянный диффузионный поток

Другой частный случай: частицы в начальный момент времени сосредоточены в начале координат, т. е.

$$n(x, 0) = \frac{N}{S} \delta(x)$$

Решение диффузионного уравнения (проверяется постановкой):

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



Для произвольного начального распределения $n(x, 0)$ решением диффузионного уравнения является свертка:

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

В трехмерном случае появляется лапласиан

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n(r, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n(r, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n(r, t)}{\partial z^2} \right) + f(r, t)$$
$$\equiv D \Delta n(\vec{r}, t) + f(\vec{r}, t)$$

При наличии источника (растворяющийся сахар, например) вводится функция источника $f(\vec{r}, t)$

Для теплопроводности все аналогично

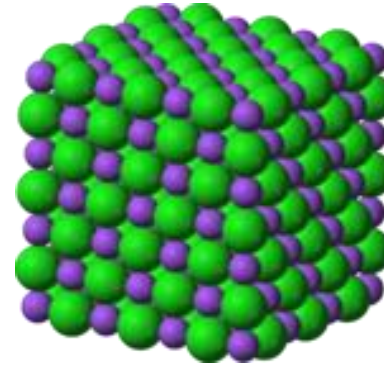
$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \chi \frac{\partial T(x, t)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2}$$

χ – коэффициент
температуропроводности

$$\frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \chi \Delta T(\mathbf{r}, t) + g(\mathbf{r}, t)$$

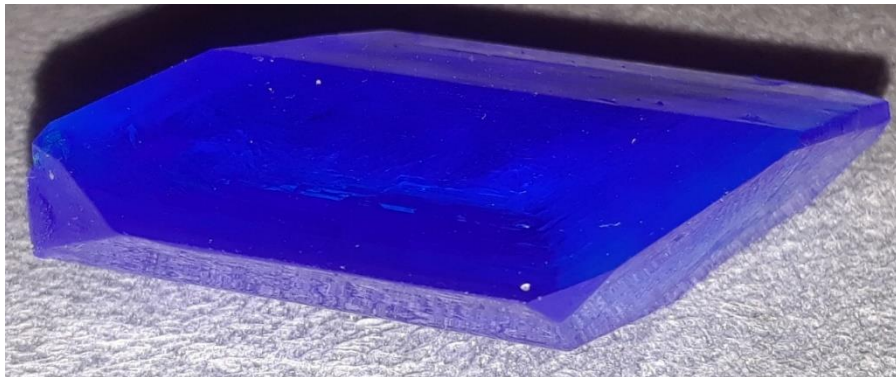
Диффузия в кристаллах



Соль NaCl

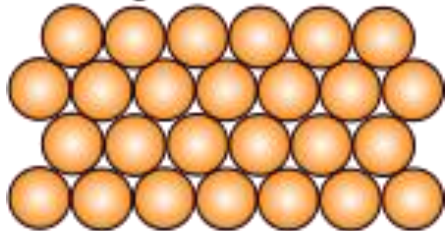
Монокристалл – кристалл, имеющий непрерывную решетку от атомных до макроскопических размеров.

Монокристалл пентагидрата сульфата меди(II)



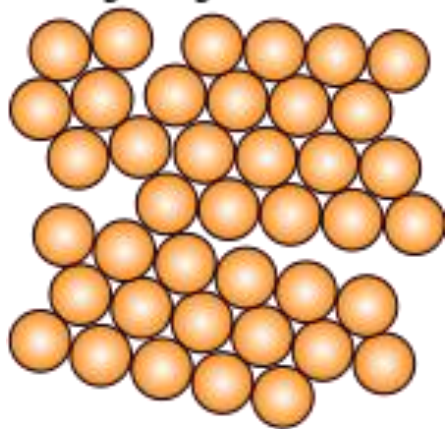
Твердые тела: монокристаллы, поликристаллы, стекла

Crystalline



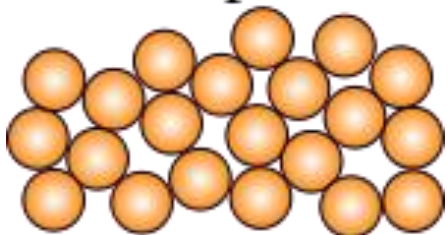
Монокристаллы кварца

Polycrystalline



Металл

Amorphous



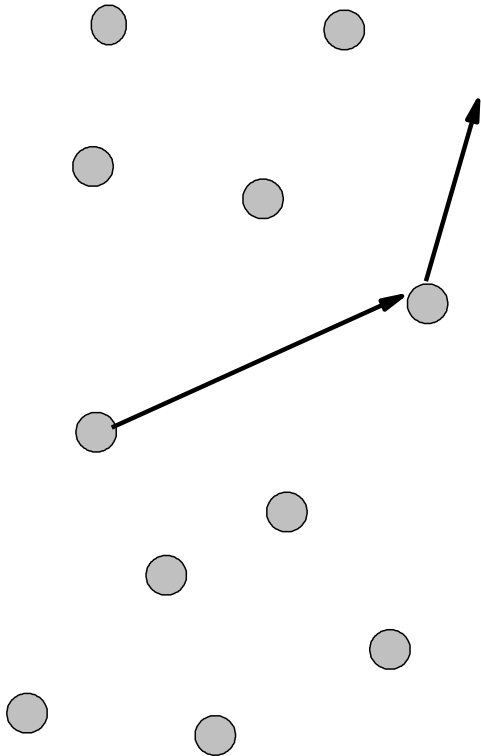
Кварцевый песок



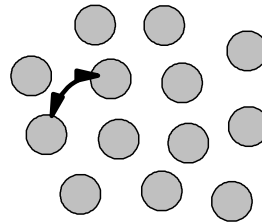
Стеклянная посуда ¹²

Диффузия для разных агрегатных состояний

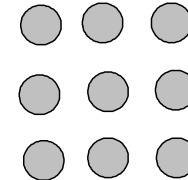
газ



жидкость



твердое тело



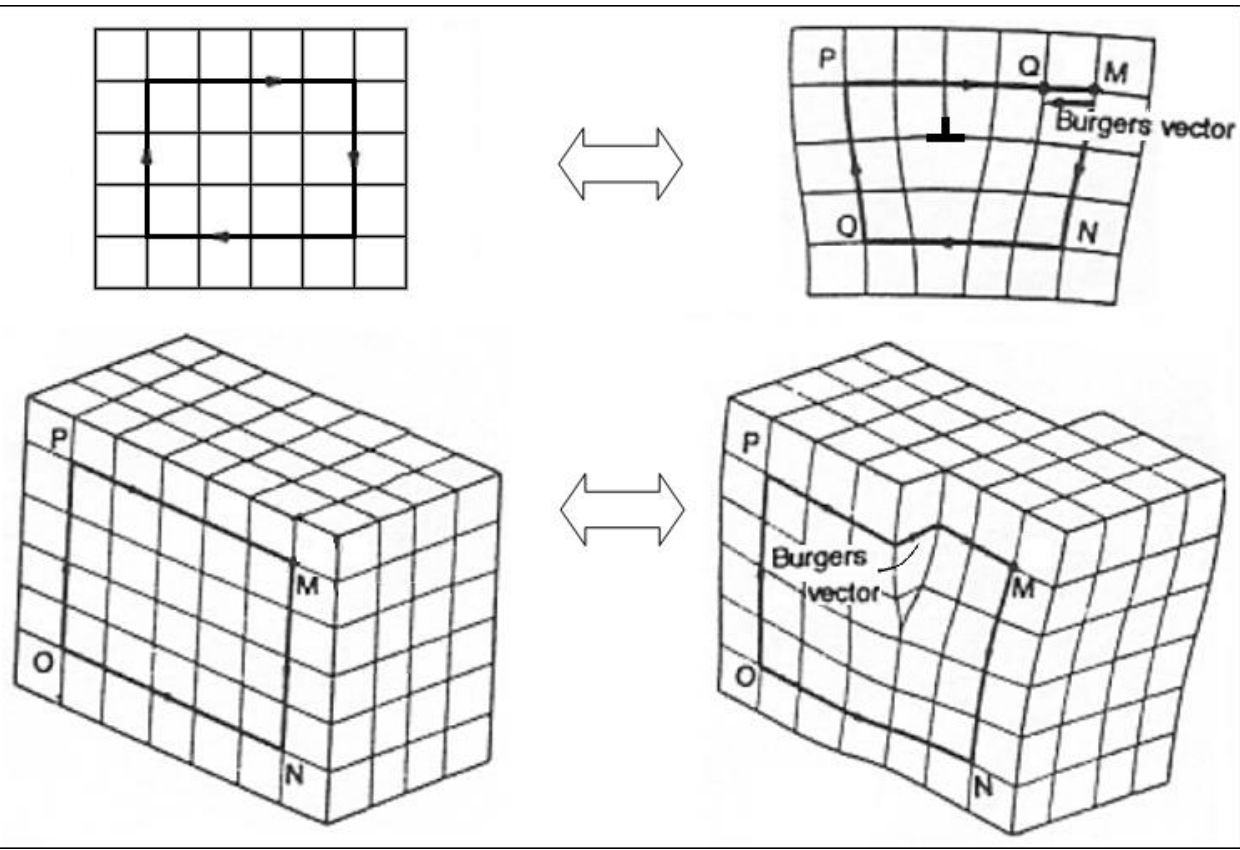
За счет чего происходит диффузия в твердых телах?

Диффузия в кристаллах происходит благодаря дефектам упаковки. Дефекты бывают линейные и точечные

Линейные дефекты

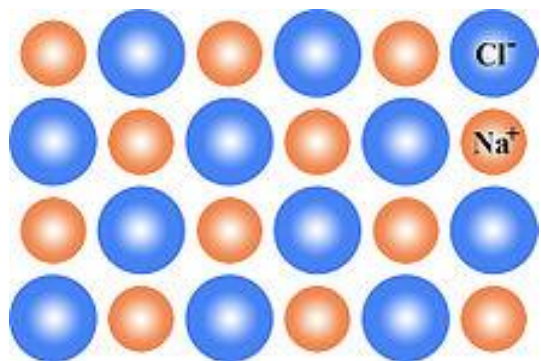


Краевая дислокация

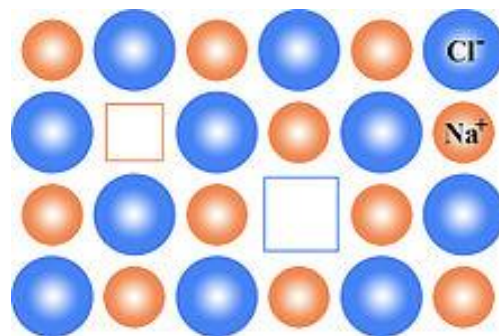


Винтовая дислокация

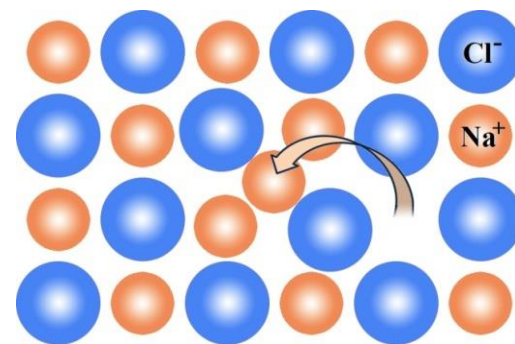
Точечные дефекты



Бездефектный кристалл NaCl

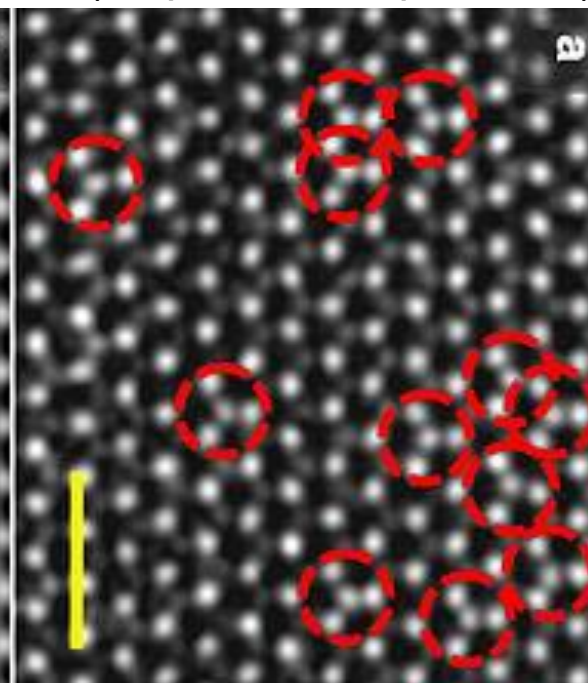
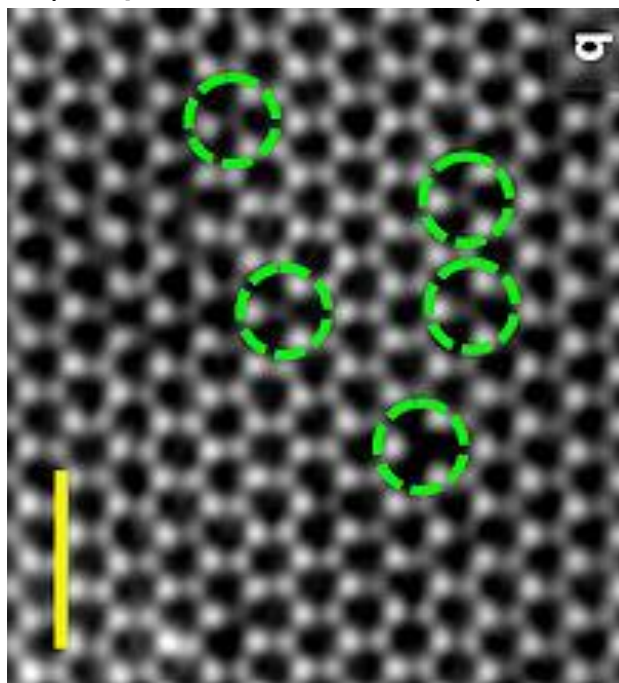


Дефекты в виде вакансий
(дефекты по Шоттки)

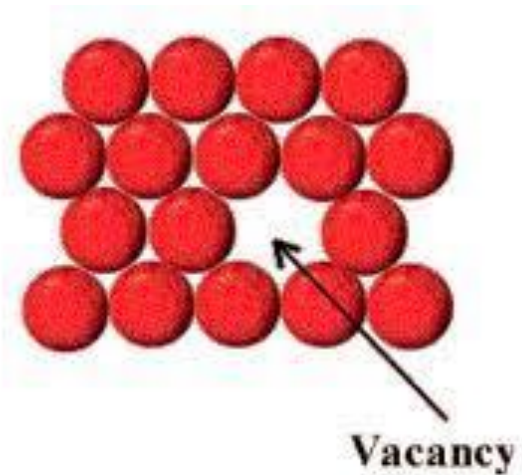


Вакансия+междоузельный атом
(дефекты по Френкелю)

Снимок в
электронном
микроскопе
кристалла MbS₂



Вероятность образования вакансии в узле кристалла определяется законом Больцмана



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

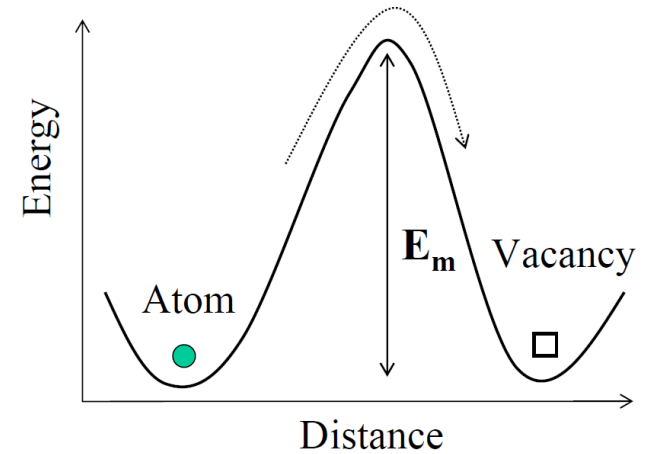
где s – число ближайших соседей в решетке.

Вероятность перемещения атома в вакансию – так же как в химической реакции

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

Диффузия описывается моделью одинаковых шагов

$$\frac{1}{\tau} = W_{vacancy} R_{jump} \quad \bar{v}_{jump} = a W_{vacancy} R_{jump}$$



$$D = \frac{1}{2} \bar{v}_{jump} a = \frac{1}{2} a^2 W_{vacancy} R_{jump} = \frac{1}{2} a^2 s R_0 \exp\left(-\frac{E_{vacancy}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{jump}}{kT}\right)$$

$$= D_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right)$$

$$E_{act} = E_{vacancy} + E_{jump}$$

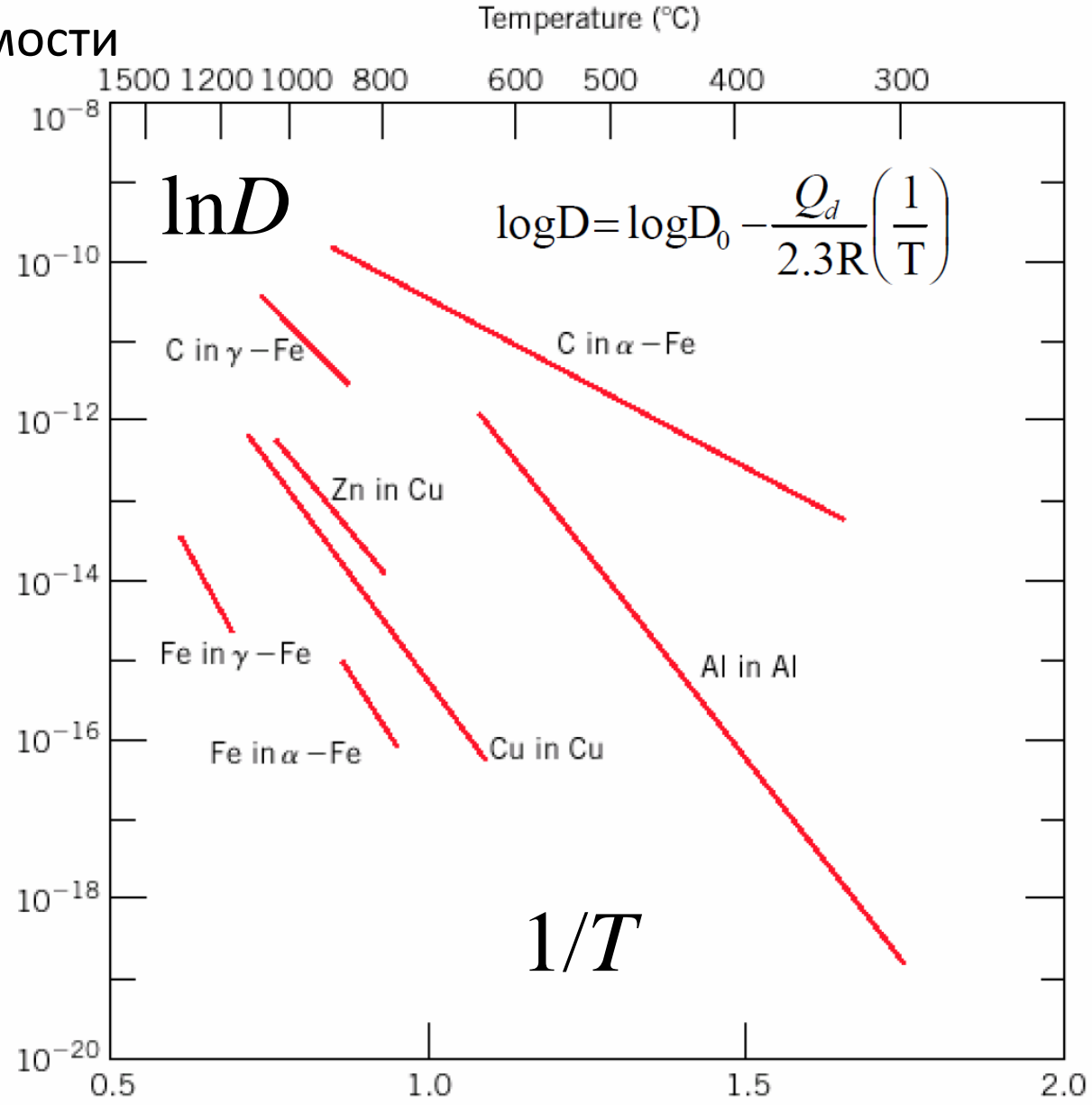
Аррениусовская зависимость

Температурные зависимости

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right)$$



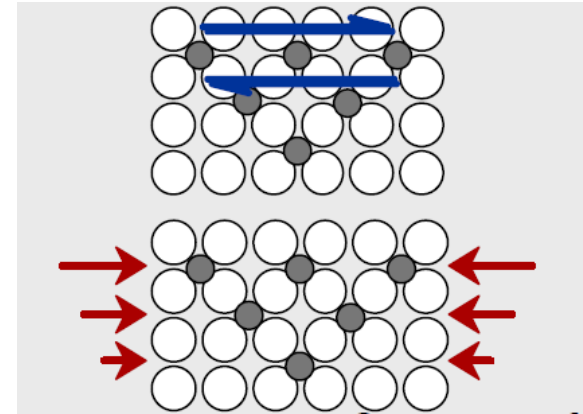
$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E}{kT}$$



Diffusion in material processing

Case Hardening: Hardening the surface of a metal by exposing it to impurities that diffuse into the surface region and increase surface hardness.

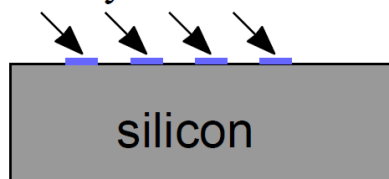
Common example of case hardening is **carburization of steel**. Diffusion of carbon atoms (interstitial mechanism) increases concentration of C atoms and makes iron (steel) harder.



Doping silicon with phosphorus for *n*-type semiconductors.

Process of doping:

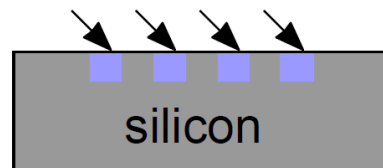
1. Deposit P rich layers on surface.



2. Heat it.



3. Result: Doped semiconductor regions.



Часть III. Теплота, работа, законы термодинамики

Термодинамический подход, первое начало термодинамики

До сих пор молекулярные системы мы рассматривали, изучая поведение отдельных молекул. Для макроскопических систем полезную информацию можно получить, изучая большие их совокупности.

Обнаружен ряд эмпирических законов, на основе которых с использованием математики можно устанавливать связи между разными свойствами систем. Такой подход называется термодинамическим подходом, а общий раздел физики, использующий этот подход, называется термодинамикой.

- Термодинамика изучает макроскопические системы с огромным числом молекул в них.
- Если в системе нет никаких потоков массы, энергии, импульса и т. д., то такое состояние системы называется равновесным.

- Термодинамические параметры: объем, давление, температура, поле сил (тяжести, электрических и др.)
- Если изучается часть полной системы, то оставшуюся часть называют окружающей средой или термостатом.

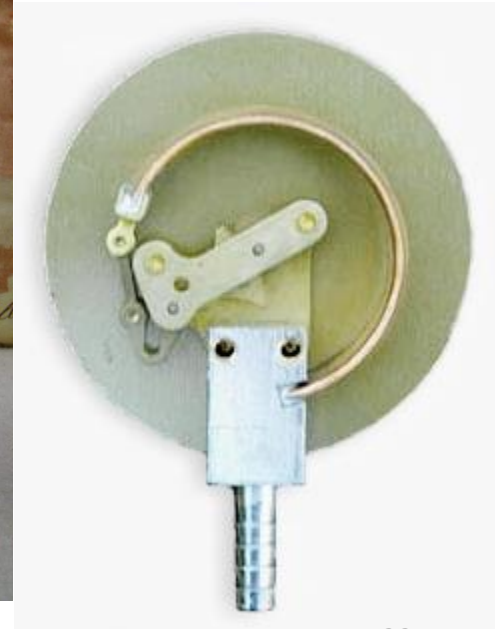
Термостат, температура T



Есть **интенсивные** параметры (давление, температура) и **экстенсивные** (объем, энергия). Интенсивные параметры не зависят от массы или числа частиц в системе. Экстенсивные зависят.

Давление

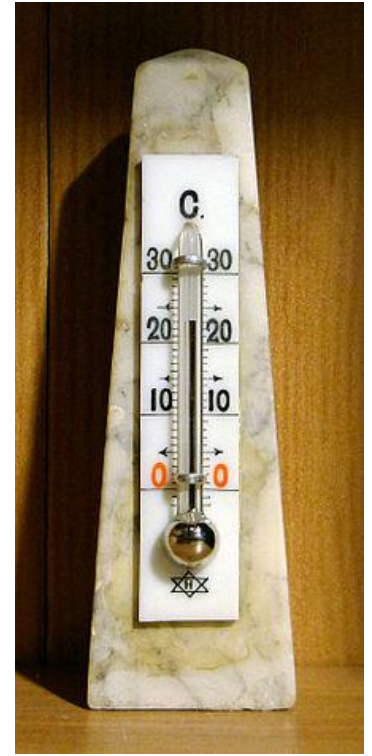
Интенсивный параметр. Измеряется манометрами



Температура

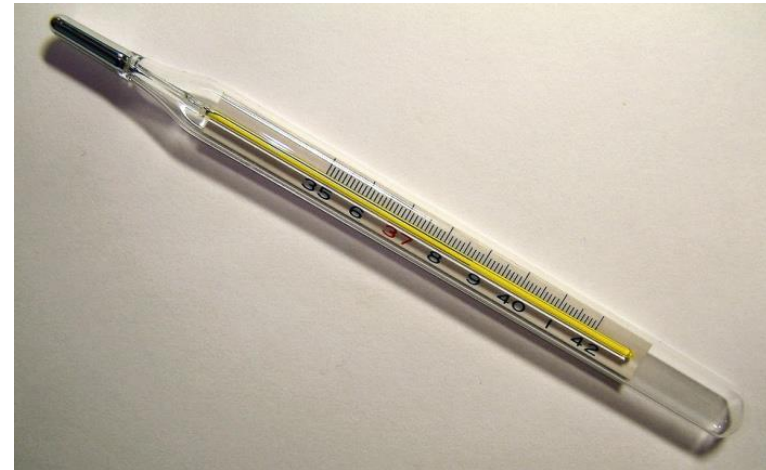
Интенсивный параметр. Измеряется термометрами

Ртутные и
спиртовые
термометры



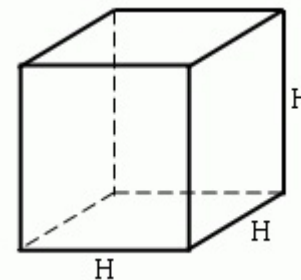
Газовый
термометр

$$T = \frac{pV}{nk} = \frac{pV}{\nu R}$$



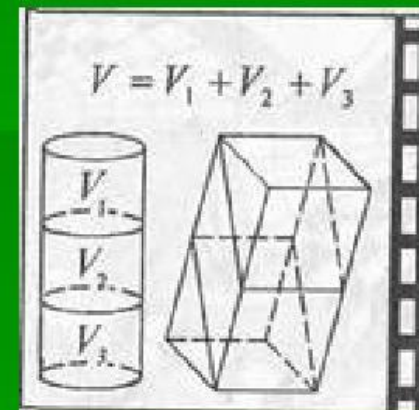
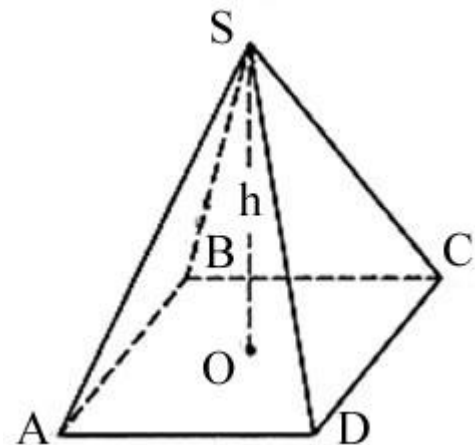
Объем

Экстенсивный параметр. Геометрическое понятие



АДДИТИВНОСТЬ

- если геометрическое тело составлено из геометрических тел, не имеющих общих внутренних точек, то объем данного тела равен сумме объемов тел его составляющих



- Постулируется, что изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и самопроизвольно выйти из него не может.
- В равновесной термодинамике рассматриваются только такие изменения состояния системы, в которых начальное и конечное состояния являются равновесными. Промежуточные состояния могут быть любыми (в том числе неравновесными).

Уравнение состояния, термодинамические коэффициенты

Экспериментальный факт:

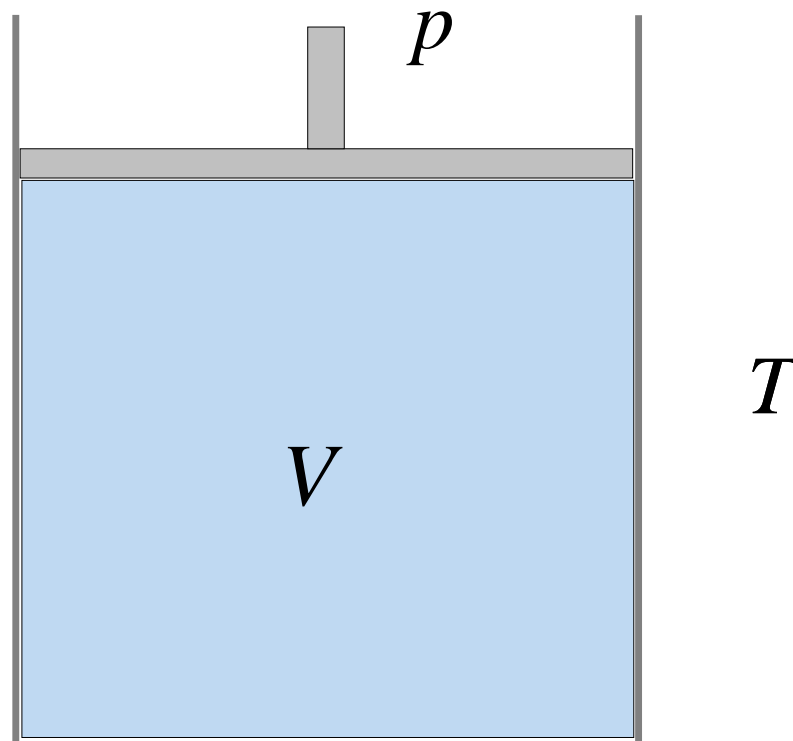
$$f(p, V, T) = 0$$

Идеальный газ:

$$p = nkT, \quad \text{или}$$

$$pV - \nu RT = 0.$$

$$R = N_A k$$



Термодинамические коэффициенты

Три разных измерения:

Изменение объема при изменении температуры при $p = const.$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

изобарический коэффициент
теплового расширения

Изменение давления при изменении температуры при $V = const.$

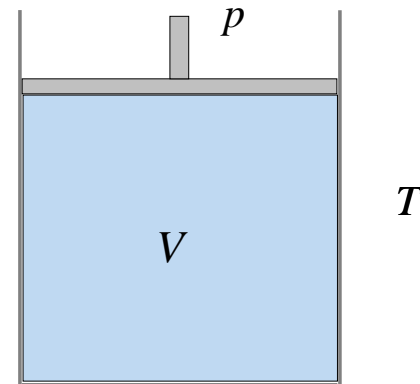
$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

термический коэффициент
давления

Изменение объема при изменении давления при $T = const.$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

изотермическая сжимаемость



Уравнение состояния записываем в виде $p = p(V, T)$

Дифференцируем по температуре при постоянном давлении

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$0 = V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad 0 = -\frac{1}{\kappa} \alpha + p \beta$$

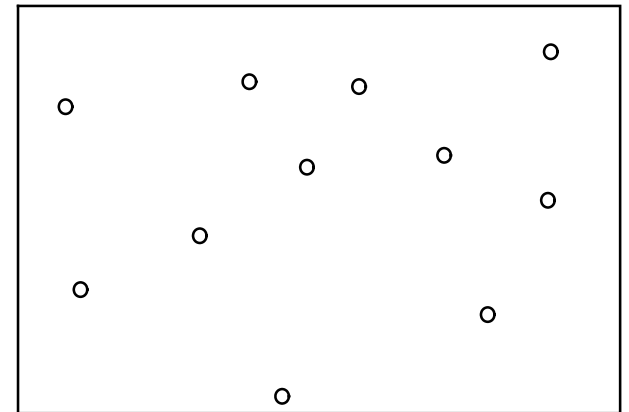
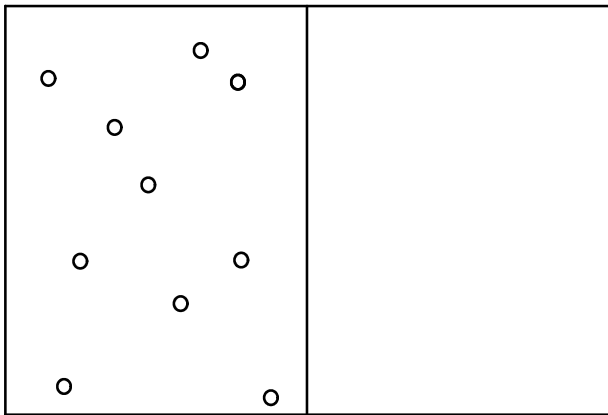
$$p \beta \kappa = \alpha$$

То есть достаточно провести только 2 измерения, результат третьего вычисляется

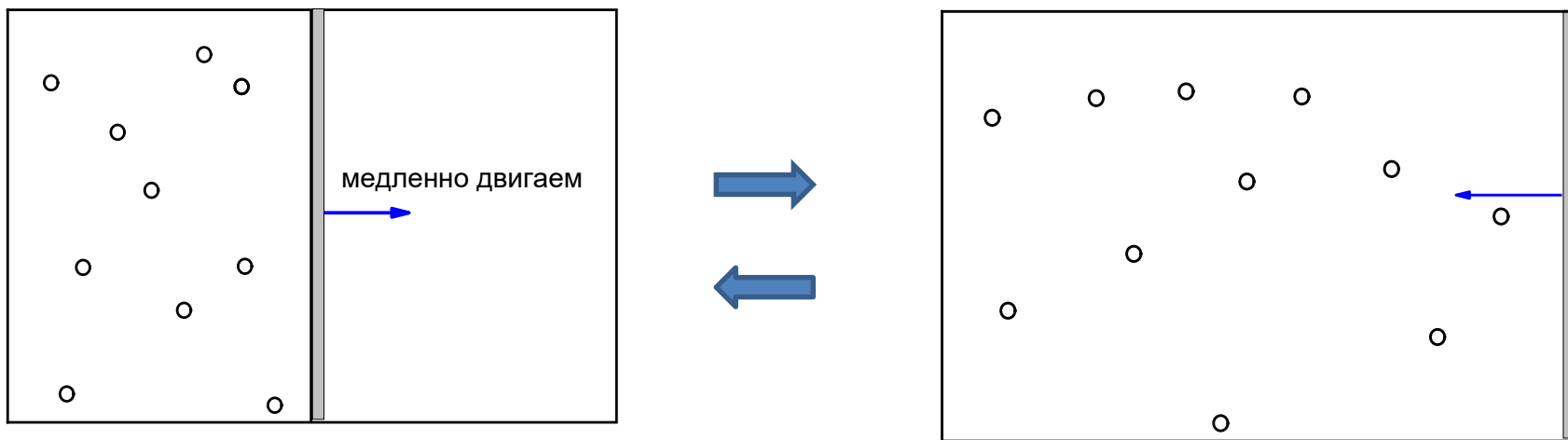
Процессы: равновесные, неравновесные, обратимые и необратимые

Процесс изменения термодинамических параметров называется **равновесным**, или **квазистатическим**, если все параметры системы изменяются физически бесконечно медленно, так что система все время находится в равновесных состояниях.

Пример **неравновесного** процесса – быстро убираем перегородку



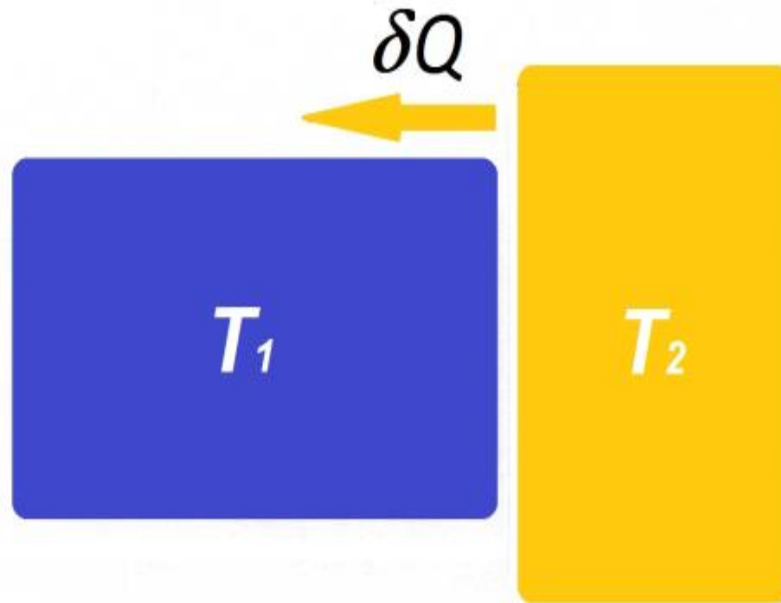
Пример равновесного (квазистатического) процесса – медленно двигаем перегородку



Процесс называется **обратимым**, если при возвращении в исходное состояние система проходит ту же последовательность состояний, что и в прямом процессе. В противном случае процесс называется необратимым.

Равновесность и обратимость синонимами не являются.

Медленный нагрев холодного тела горячим – процесс равновесный, но необратимый



Внутренняя энергия, работа, теплота

Внутренняя энергия термодинамической системы есть полная кинетическая и потенциальная энергия ее молекул за вычетом кинетической и потенциальной энергии ее центра масс.

$U = U(T, V, \text{поле сил тяжести}, \dots)$ Калорическое уравнение состояния

Для ид. газа $U = \nu \frac{3}{2} RT$ Одноат. газ

$$U = \nu c_V T$$

Внутренняя энергия $U(T, V, \dots)$ является **функцией состояния** — то есть вполне определенной функцией от T, V, \dots

Ее изменение при малых изменениях dT, dV, \dots является полным дифференциалом:

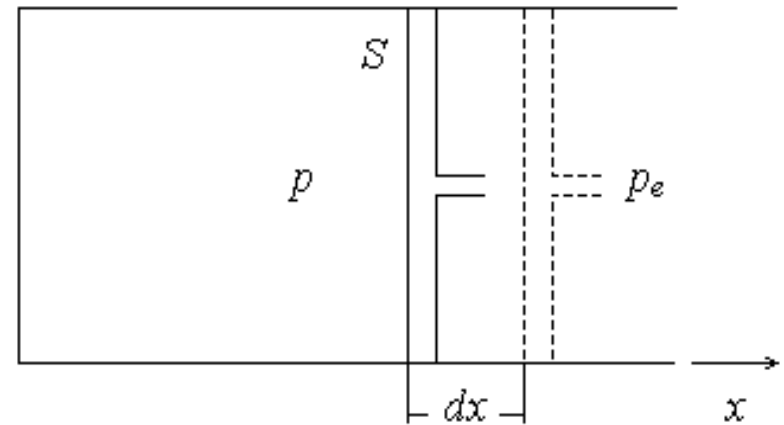
$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Работа:

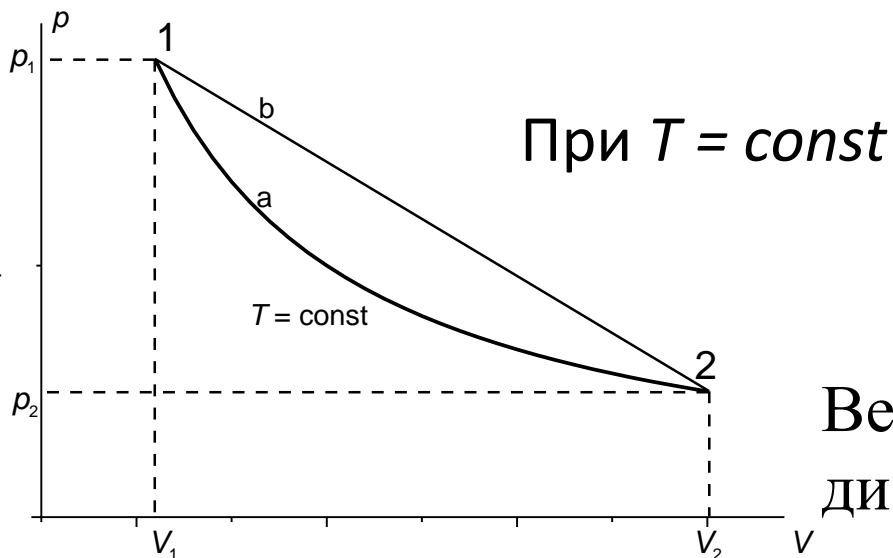
Если находящийся в сосуде под поршнем газ начнет расширяться, он будет совершать работу.

$$\delta A = Fdx = pSdx = pdV$$

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p(V, T) dV$$



Работа A зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное – функцией состояния не является.



$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} dV / V$$
$$= \nu RT \ln(V_2 / V_1)$$

Величина δA не является полным дифференциалом.

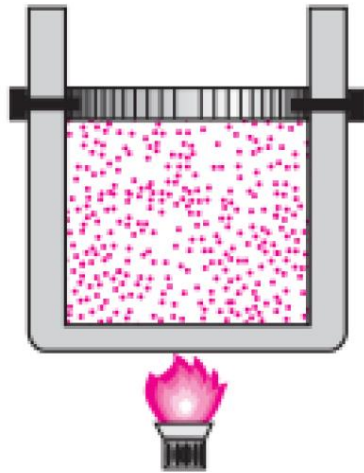
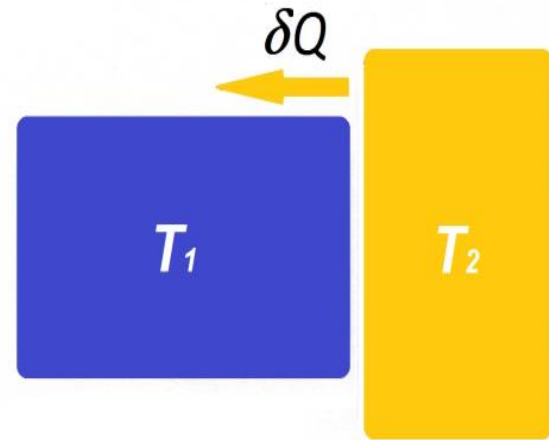
Теплота:

Энергия, передаваемая при тепловом контакте.

Теплота $Q > 0$, если система ее получает, и $Q < 0$, если она ее отдает.

Функцией состояния не является.

Малую ее величину обозначаем δQ .



В технике количество теплоты измеряется в джоулях или в калориях. Калория – внесистемная единица, она равна количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 грамма воды на один градус Цельсия, $1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$.