

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

Кафедра общей физики

П. В. Попов

Диффузия

Учебно-методическое пособие
по курсу *Общая физика*

МОСКВА
МФТИ
2016

УДК 539.12(075)
ББК 22.151я73

Р е ц е н з е н т

Доктор физико-математических наук, профессор Э. В. Прут

Попов, П. В.

П58 **Диффузия.** : учебно-методическое пособие по курсу Общая физика / П. В. Попов. — М. : МФТИ, 2016. — 94 с.

В пособии даётся углубленное изложение некоторых вопросов теории процессов случайного переноса. Часть материала выходит за рамки программы курса общей физики, однако уровень изложения материала доступен студентам первого курса. Пособие может быть использовано для углубленного изучения материала и для подготовки вопроса по выбору к устному экзамену. Материал сопровождается задачами, часть которых предлагалась студентам в разное время в качестве домашних или экзаменационных.

Предполагается, что читатель знаком с основами молекулярно-кинетической теории (особенно с функцией распределения частиц по скоростям) и элементарными понятиями теории вероятностей; первичное знакомство с основами явлений переноса рекомендуется, но не обязательно.

Для студентов младших курсов и преподавателей.

УДК 539.12(075)
ББК 22.151я73

- © Попов П. В., 2016
- © Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)», 2016

Содержание

| | |
|--|-----------|
| 1. Обзор основных понятий | 5 |
| § 1.1. Элементы теории вероятностей | 5 |
| § 1.2. Закон \sqrt{N} | 6 |
| § 1.3. Плотность потока | 8 |
| Теорема Гаусса | 9 |
| § 1.4. Односторонний поток | 11 |
| Усреднение по полусфере | 11 |
| Односторонний поток в идеальном газе | 12 |
| Применения понятия одностороннего потока | 13 |
| § 1.5. Длина свободного пробега | 15 |
| Частота столкновений | 16 |
| Распределение по длинам пробега | 16 |
| Учёт относительного движения | 17 |
| 2. Элементарная теория диффузии | 20 |
| § 2.1. Диффузия лёгкой примеси | 21 |
| Уточнение численного коэффициента | 23 |
| § 2.2. Дрейф под действием внешних сил | 25 |
| § 2.3. Диффузия как течение | 26 |
| § 2.4. Вязкость и теплопроводность | 28 |
| 3. Обобщения элементарной теории | 31 |
| § 3.1. Диффузия тяжёлой примеси | 31 |
| § 3.2. Взаимная диффузия | 34 |
| Закон Фика для бинарной смеси | 35 |
| Коэффициент диффузии в бинарной смеси | 36 |
| § 3.3. Влияние «собственных» столкновений | 37 |
| § 3.4. Самодиффузия | 38 |
| § 3.5. Подвижность в бинарной смеси | 39 |
| § 3.6. Термодиффузия | 41 |
| Зависимость термодиффузии от характера взаимодействия частиц | 43 |
| § 3.7. Применимость диффузионного приближения | 45 |
| 4. Диффузия как процесс случайных блужданий | 46 |
| § 4.1. Одномерное случайное блуждание | 46 |
| § 4.2. Коэффициент диффузии при случайных блужданиях | 47 |
| § 4.3. Закон движения диффундирующих частиц | 49 |
| § 4.4. Расплывание облака при диффузии | 52 |
| § 4.5. Диффузия в пространстве скоростей | 54 |

| | |
|---|-----------|
| 5. Броуновское движение | 56 |
| § 5.1. Подвижность броуновской частицы | 56 |
| § 5.2. Закон движения броуновской частицы | 57 |
| § 5.3. Связь флуктуаций и диссипации | 59 |
| Закон движения броуновской частицы (уточнение вывода) | 61 |
| § 5.4. Некоторые особенности броуновской траектории | 62 |
| Частота столкновений броуновских частиц | 62 |
| Длина броуновской траектории | 63 |
| Самоподобие броуновской траектории | 65 |
| 6. Макроскопическое описание | 66 |
| § 6.1. Диффузия и энтропия | 66 |
| Парадокс Гиббса | 66 |
| Необратимость диффузии и потеря информации | 69 |
| § 6.2. Уравнение диффузии | 70 |
| Интегральное уравнение переноса | 70 |
| Дифференциальное уравнение переноса | 72 |
| Функция Грина уравнения диффузии | 73 |
| Теплопроводность | 74 |
| § 6.3. Квазистационарное приближение | 75 |
| Время испарения капли | 75 |
| Измерение коэффициента диффузии | 76 |
| Течение разреженного газа | 78 |
| 7. Недиффузионные процессы случайного переноса | 79 |
| § 7.1. Случайные блуждания с памятью | 80 |
| § 7.2. Супердиффузия. Полеты Леви | 82 |
| § 7.3. Субдиффузия | 85 |
| Ответы и решения задач | 87 |
| Литература | 94 |

1. ОБЗОР ОСНОВНЫХ ПОНЯТИЙ

Прежде чем переходить непосредственно к изучению диффузии, рассмотрим несколько важных понятий, необходимых при дальнейшем изложении.

§ 1.1. Элементы теории вероятностей

В основе диффузионных процессов переноса вещества (а также импульса, энергии и т. д.) лежит хаотическое движение индивидуальных частиц, для описания которого нам понадобятся некоторые статистические понятия и законы.

Вероятность. Под *вероятностью* W_A будем понимать долю наблюдений¹⁾ некоторого результата A в серии измерений в пределе большого их числа N :

$$W_A = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N}, \quad (1.1)$$

где N_A — количество наблюдений результата A .

Случайная величина. Пусть каждому случайному результату измерения приписана числовая характеристика, которую мы назовём *случайной величиной*. Ограничимся случаем, когда величина ξ может принимать некоторый *непрерывный* набор значений. Тогда можно задать вероятность $dW \equiv w(\xi) d\xi$ того, что значение случайной величины попадёт в элементарный интервал $[\xi; \xi + d\xi]$ (рис. 1.1). Функцию $w(\xi)$ называют *плотностью вероятности* или коротко *распределением* непрерывной случайной величины ξ .²⁾ На плотность вероятности должно быть наложено условие *нормировки*, т. е. сумма вероятностей выпадения всех возможных значений ξ равна единице:

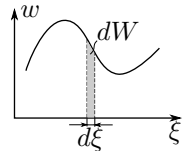


Рис. 1.1

$$\int dW \equiv \int w(\xi) d\xi = 1, \quad (1.2)$$

где интегрирование ведётся по всей области значений ξ .

¹⁾ Это наглядное определение вероятности иногда называют «частотным» или «физическим». Современная аксиоматическая теория вероятностей использует другое, более абстрактное определение, к которому однако нет смысла прибегать в рамках курса общей физики. То же касается и вводимых ниже определений среднего, случайной величины и т. п. Наша цель — наглядное описание физики явлений, а не построение строгой формальной теории.

²⁾ Иногда $w(\xi)$ называют просто «функцией распределения». Мы будем избегать этой терминологии, поскольку в теории вероятностей «функцией распределения» называют другую характеристику случайной величины — вероятность того, что она не превосходит некоторое значение. В англоязычной литературе различают соответственно *partial distribution function* (pdf) и *cumulative distribution function* (cdf).

Средним значением $\bar{\xi}$ случайной величины назовём среднее арифметическое результатов испытаний ξ_i , получаемое в пределе их большого числа:

$$\bar{\xi} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \xi_i.$$

Если известно распределение вероятностей, среднее значение найдётся как сумма (интеграл) по всем возможным ξ , домноженным на соответствующие доли:

$$\bar{\xi} = \int \xi dW = \int \xi w(\xi) d\xi. \quad (1.3)$$

Также для обозначения среднего мы будем использовать угловые скобки $\langle \xi \rangle \equiv \bar{\xi}$, руководствуясь в основном компактностью и удобством записи.

Независимые случайные величины. Рассмотрим две случайные величины ξ и η , получаемые в *независимых* друг от друга измерениях (например, на не связанных друг с другом установках). Два события A и B являются независимыми, если наступление одного из них не изменяет вероятности наступления другого. Из определения (1.1) следует, что вероятность одновременного появления независимых событий равна произведению их вероятностей:

$$W_{AB} = W_A W_B.$$

Отсюда, используя (1.3), нетрудно получить важное свойство, которым мы еще не раз воспользуемся — среднее значение произведения *независимых* случайных величин равно произведению средних:

$$\overline{\xi\eta} = \bar{\xi} \cdot \bar{\eta}. \quad (1.4)$$

Пример. Простейший пример *зависимых* величин — ξ и $\eta = f(\xi)$, где f — произвольная функция. Отметим важное свойство — среднее значение функции не равно функции от среднего:

$$\overline{f(\xi)} \neq f(\bar{\xi})$$

(в частности, $\overline{\xi^n} \neq \bar{\xi}^n$). Часто (но не всегда!) справедливо приближённое равенство по порядку величины $f(\xi) \sim f(\bar{\xi})$, чем можно пользоваться для грубых оценок. Именно заменой в целях упрощения вычислений среднего от функции на значение функции от среднего обусловлена нестрогость значительной части приближённых вычислений в этом пособии. Например, замена среднего квадрата скорости на квадрат средней скорости $\overline{v^2} \approx \bar{v}^2$ для частиц газа в тепловом равновесии ведёт к относительной ошибке $\sim 15\%$.

§ 1.2. Закон \sqrt{N}

Рассмотрим кратко одну из фундаментальных для описания диффузии задач теории вероятностей, результаты которой будут неоднократно использованы в данном пособии.

Пусть имеется частица, совершающая из некоторой точки случайные скачки на расстояние $\lambda = \pm 1$ вдоль координатной прямой x вправо-влево с равной вероятностью $W = \frac{1}{2}$, причём каждый последующий шаг не зависит от предыдущих. Запишем смещение частицы после совершения N шагов:

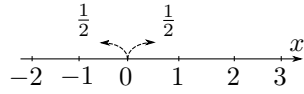


Рис. 1.2

$$x_N = \sum_{k=1}^N \lambda_k,$$

где k — номер шага, λ_k — смещение на соответствующем шаге.

Проведём усреднение по результатам большого числа испытаний по N шагов каждое.³⁾ Ясно, что в силу симметрии среднее значение смещения равно нулю: $\bar{\lambda}_k = \frac{1}{2} \cdot (+1) + \frac{1}{2} \cdot (-1) = 0$, $\bar{x} = \sum \bar{\lambda}_k = 0$. Для среднего квадрата смещения имеем

$$\overline{x_N^2} = \overline{\left(\sum_k \lambda_k \right)^2} = \sum_{k=1}^N \overline{\lambda_k^2} + 2 \sum_{k>j} \overline{\lambda_k \lambda_j}.$$

Сумма перекрестных членов обращается в нуль, $\sum \overline{\lambda_k \lambda_j} = \sum \bar{\lambda}_k \cdot \bar{\lambda}_j = 0$, ввиду симметричности и независимости шагов при $k \neq j$. Учитывая, что шаги распределены одинаково и $\overline{\lambda_k^2} = \frac{1}{2}(+1)^2 + \frac{1}{2}(-1)^2 = 1$, найдём

$$\boxed{\overline{x_N^2} = N.} \tag{1.5}$$

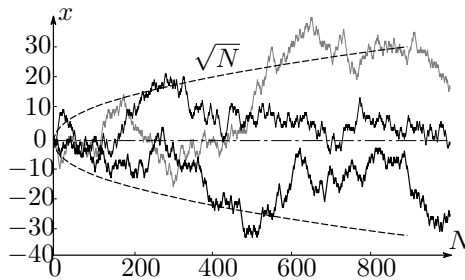


Рис. 1.3

³⁾ «Испытания» могут проводиться как одновременно с большим числом частиц (усреднение по ансамблю), так и многократно с одной частицей (усреднение по реализациям).

На рис. 1.3 изображены примеры численно смоделированных случайных траекторий $x(N)$ (пунктиром изображена кривая $|x| = \sqrt{N}$). Результат (1.5), который можно назвать «законом \sqrt{N} », довольно примечателен и находит применение в самых разных задачах.

Задача 1. На какое количество оборотов в среднем перекручивается провод нашников при их 365-кратном использовании?

Задача 2. Заблудившийся ночью в лесу человек старается выбраться из него, двигаясь по прямой. Считая, что при каждом шаге человек с равной вероятностью случайно отклоняется от курса на 2° вправо или влево, оценить через какое число шагов он изменит направление движения на противоположное.

Пример. С одним из проявлений (1.5) студенты первого курса должны быть хорошо знакомы по обработке экспериментальных данных. Пусть опыт представляет собой серию из N независимых измерений некоторой физической величины x . Среднее арифметическое по измеренному набору значений x_i равно $s \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$. Обозначим \bar{s} — предельное при $N \rightarrow \infty$ среднее значение и примем его для простоты равным нулю, $\bar{s} = 0$ (обобщение на общий случай осуществляется простым сдвигом начала отсчёта $x_i \rightarrow x_i - \bar{s}$). Предполагая, что различные измерения независимы и одинаково распределены (измеряется одна и та же физическая величина, значение которой подвержено случайным флуктуациям, независимым от процесса измерения), вычислим средний квадрат отклонения s от предельного среднего \bar{s} :

$$\overline{(s - \bar{s})^2} = \overline{s^2} = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \overline{x_i^2} = \frac{\overline{x^2}}{N}.$$

Пользуясь известными определениями погрешностей среднего и отдельного измерений, этот результат можно переписать как

$$\sigma_{\text{ср}} = \frac{\sigma_{\text{отд}}}{\sqrt{N}}.$$

То есть случайная погрешность среднего значения по нескольким измерениям в корень из числа измерений меньше, чем погрешность отдельного (однократного) измерения.

§ 1.3. Плотность потока

Основной количественной характеристикой, описывающей перенос в пространстве некоторой «субстанции» (вещества, импульса, энергии и т. д.), является её *плотность потока* — количество «субстанции», проходящее в единицу времени через площадку единичной площади. Остановимся, для определённости, на переносе вещества.

Поместим в некоторой точке пространства ориентированную элементарную площадку. В трёхмерном случае её, как известно, можно характеризовать вектором $d\mathbf{S}$, модуль которого равен её площади, а направление совпадает с её нормалью. Определим вектор плотности потока частиц \mathbf{j} так, чтобы число частиц dN , пересекающих площадку за время dt , определялось нормальной составляющей \mathbf{j} , т. е.

$$\frac{dN}{dt} = (\mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}) \equiv j_{\perp} dS.$$

Частицы, пересекающие площадку в разных направлениях, учитываются с противоположными знаками.

Суммарное количество частиц J , пересекающее в единицу времени некоторую поверхность S , будем называть *полным потоком* частиц. Он находится интегрированием нормальной компоненты плотности потока по рассматриваемой поверхности:

$$J = \int_S (\mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}) \quad (1.6)$$

(если на поверхности $j_{\perp} = \text{const}$, то просто $J = j_{\perp} S$).

Направленное течение. Наиболее наглядно понятие вектора плотности потока можно проиллюстрировать на примере направленного течения сплошной среды, когда все частицы в окрестности некоторой точки движутся с одной скоростью \mathbf{u} . Пусть концентрация⁴⁾ частиц в потоке равна n . За время dt площадку dS пересекают частицы, находящиеся в косом цилиндре с боковой стороной $|\mathbf{u}| dt$, основанием dS и, соответственно, объёмом $dV = (\mathbf{u} dt \cdot d\mathbf{S})$. Таким образом, число частиц, пересекающих площадку, равно $dN = n (\mathbf{u} \cdot d\mathbf{S}) dt$ и, следовательно,

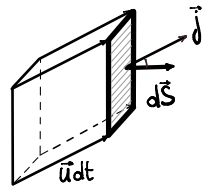


Рис. 1.4

$$\mathbf{j} = n\mathbf{u}. \quad (1.7)$$

Замечание. Часто встречается запись

$$j = \frac{dN}{dt dS},$$

которая может ввести в заблуждение неподготовленного читателя. Дело в том, что входящие сюда dN и dS не являются настоящими дифференциалами — они не описывают приращение какой-либо функции, — и соответственно отношения dN/dt , dN/dS не являются производными от функции N . Эту формулу следует считать *символической* записью интегрального соотношения

$$N = \int_0^t J dt = \int_0^t dt \int_S (\mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}).$$

То есть, чтобы найти полное число частиц N , пересекших поверхность S за время t , необходимо проинтегрировать нормальную составляющую плотности потока по поверхности, а затем по времени наблюдения.

Теорема Гаусса

Понятие плотности потока можно формально ввести для любого векторного поля — векторной функции, определённой в каждой точке пространства (например, *поле скоростей* $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ или напряжённости электрического $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ и гравитационного $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ полей).

⁴⁾Под «концентрацией» в данном пособии всюду понимается *объёмная плотность* — число частиц в единице объёма, n [м⁻³].

Докажем аналог известной *теоремы Гаусса* для текучих сред. Пусть в пространстве имеются источники вещества, испускающие ν_i частиц в секунду ($i = 1, 2, \dots$ — номер источника). Ограничим замкнутой поверхностью S некоторый объём V . Предположим, что в системе установилось *стационарное* распределение частиц, так что концентрация $n(\mathbf{r})$ не зависит от времени. Тогда в силу закона сохранения вещества количество частиц, рождающихся в объёме V , равно количеству уходящих в единицу времени через окружающую его поверхность S . Таким образом, полный поток частиц J через поверхность определяется только источниками, находящимися внутри V :

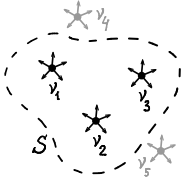


Рис. 1.5

$$J = \oint_S (\mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}) = \sum_{i \in V} \nu_i. \quad (1.8)$$

Внешние по отношению к V источники никак не влияют на данный баланс — каждый из них создаёт нулевой полный поток через S .

Пример. Воспользуемся (1.8), чтобы выразить плотность потока частиц от единичного точечного источника, равномерно и изотропно испускающего частицы во все стороны. Окружив источник сферой радиуса r , по теореме Гаусса находим: $J = 4\pi r^2 j = \nu$, т. е.

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{\nu}{4\pi r^2} \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad (1.9)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор от источника к точке наблюдения. Из закона сохранения вещества ясно, что полный установившийся поток вещества от источника не зависит от формы охватывающей его поверхности (рис. 1.6).

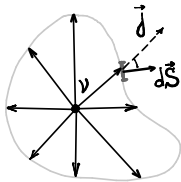


Рис. 1.6

Приведём для сравнения теорему Гаусса для гравитационного и электрического полей:

$$\oint_S (\mathbf{g} \cdot d\mathbf{S}) = -4\pi G \sum_{i \in V} M_i, \quad \oint_S (\mathbf{E} \cdot d\mathbf{S}) = 4\pi \sum_{i \in V} q_i$$

(G — гравитационная постоянная). Видна полная аналогия с (1.8), так что гравитирующие массы M_i или заряды q_i являются буквально «источниками» полей.

Коэффициенты в правых частях подобраны так, чтобы для единичной точечной массы/заряда получался стандартный закон тяготения $g = -GM/r^2$ или Кулона $E = q/r^2$ (ср. с (1.9)). Нетрудно доказать и обратное: если для источника векторного поля справедлив закон Кулона, то имеет место и теорема Гаусса.

Важное отличие потоков вещества от полей заключается в том, что потоки могут взаимодействовать (если только это не сильно разреженный газ) и для них не справедлив принцип суперпозиции. Этот факт, однако,

не влияет на справедливость теоремы Гаусса для *стационарного* течения (в нестационарном случае теорема Гаусса будет справедлива только для течения *несжимаемой* жидкости с постоянной плотностью $n = \text{const}$).

Задача 3. Тонкая длинная проволока находится в вакууме и испускает ν частиц в секунду с единицы своей длины. Найти распределение плотности потока частиц, испускаемых проволокой, в зависимости от расстояния до неё.

Задача 4. Точечный источник излучает изотропно ν частиц в секунду. Скорости частиц имеют максвелловское распределение со средней скоростью \bar{v} . Считая, что частицы не сталкиваются друг с другом, найти зависимость установившейся концентрации частиц от расстояния до источника $n(r)$.

§ 1.4. Односторонний поток

Плотность потока, определённая в предыдущем разделе, учитывает частицы, пересекающие выбранную элементарную площадку в обоих направлениях (по направлению нормали — со знаком «плюс», против нормали — со знаком «минус»). Часто оказывается важным знать, какое количество частиц пересекает выбранную площадку только в одном направлении (например, если нам интересно количество ударов частиц о стенку сосуда). Будем называть количество частиц, пересекающих в единицу времени единичную площадку в заданном направлении, *односторонней плотностью потока частиц* (или кратко *односторонним потоком*). Полный поток через поверхность есть алгебраическая сумма двух односторонних потоков.

Найдём величину одностороннего потока в покоящемся идеальном газе. Для этого рассмотрим следующую вспомогательную задачу.

Усреднение по полусфере

Пусть частицы разлетаются из одной точки с одинаковыми по модулю скоростями v равновероятно по всем направлениям (т. е. *изотропно*). Вычислим среднюю проекцию v_x скорости на ось x среди тех частиц, что летят в положительном по x направлении ($v_x > 0$).

Пусть α — угол между горизонтальной осью x и вектором скорости \mathbf{v} некоторой частицы. Проекция скорости на x равна $v_x = v \cos \alpha$. Ввиду изотропности конец вектора скорости может с равной вероятностью оказаться в любой точке сферы. Поэтому доля частиц, имеющих v_x в пределах $[v_x; v_x + dv_x]$, равна отношению площади вырезанной из сферы «ленты», имеющей радиус $v \sin \alpha$ и ширину $v d\alpha = \frac{dv_x}{\sin \alpha}$ (см. рис. 1.7), к площади полусферы $2\pi v^2$. Отметим, что интегрирование

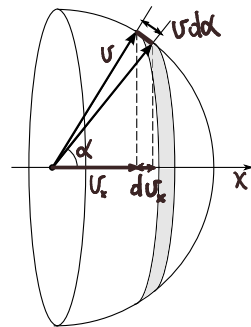


Рис. 1.7

по углам можно свести к интегрированию по $v_x \in [0, v]$:

$$\langle v_x \rangle_+ = \int_0^{\pi/2} v \cos \alpha \frac{2\pi v \sin \alpha \cdot v d\alpha}{2\pi v^2} = \int_0^v \frac{v_x dv_x}{v} = \frac{1}{2}v, \quad (1.10)$$

где $\langle \dots \rangle_+$ означает усреднение по полусфере.

Замечание. Рассматриваемая задача сводится к нахождению среднего значения косинуса угла между осью x и случайным радиус-вектором, конец которого лежит на единичной полусфере:

$$\langle \cos \alpha \rangle_+ = \int_0^{\pi/2} \cos \alpha \frac{2\pi \sin \alpha d\alpha}{2\pi} = \frac{1}{2}.$$

Результат (1.10) без труда обобщается на случай, когда рассматриваемые частицы имеют различные по модулю скорости. Усреднив левую и правую части (1.10) по всем возможным скоростям частиц, получим

$$\overline{|v_x|} = \frac{1}{2}\bar{v}, \quad (1.11)$$

где \bar{v} — средний модуль скорости (или просто *средняя скорость*), $\overline{|v_x|}$ — средний модуль проекции скорости частиц.

Итак, в изотропном случае средняя проекция скорости на заданное направление равна половине средней скорости.

Задача 5. Проверить прямым вычислением соотношение (1.11) для распределения Максвелла по модулям и проекциям скоростей.

Задача 6. Получить аналог (1.11) для частиц на плоскости.

Односторонний поток в идеальном газе

Рассмотрим газ с концентрацией n , скорости частиц которого распределены изотропно. Выделим группу частиц, имеющих модуль скорости в интервале $[v; v + dv]$. Их число в единице объёма равно $\delta n = n \cdot f(v) dv$, где $f(v)$ — плотность вероятности распределения частиц по модулям скоростей. Половина этих частиц $\delta n/2$ движется в положительном направлении, и вклад в поток от них δj_+ найдём, усредняя по полусфере проекцию плотности потока на ось x (см. (1.7) и (1.10)):

$$\delta j_+ = \frac{\delta n}{2} \langle v_x \rangle_+ = \frac{1}{4} \delta n v.$$

Суммируя по всем группам частиц (т. е. усредняя по модулям скоростей),

$$\int v \delta n \equiv n \int_0^\infty v f(v) dv = n\bar{v},$$

получим окончательное выражение для односторонней плотности потока частиц j_+ , которое мы еще неоднократно будем использовать в дальнейшем:

$$j_+ = \frac{1}{4}n\bar{v}. \quad (1.12)$$

Получим (1.12) еще одним способом, не прибегая к интегрированию по углам (идея вывода взята из [1]). Разобьём теперь частицы на группы по значению проекции их скорости v_x . Концентрация частиц, проекция скорости на ось x которых лежит в интервале $[v_x; v_x + dv_x]$, равна $\delta n = f_x(v_x) dv_x$, где $f_x(v_x)$ — распределение по проекциям скоростей. Если $v_x > 0$, то вклад этих частиц в односторонний поток равен $\delta j = \delta n \cdot v_x$, и, напротив, если $v_x < 0$, то вклад в искомый поток равен нулю:

$$\delta j_+ = \begin{cases} v_x \delta n, & v_x > 0, \\ 0, & v_x < 0. \end{cases}$$

Просуммировав по всем частицам (усреднив по проекциям $v_x > 0$), получим

$$j_+ = \int_0^{\infty} v_x \delta n = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} n |v_x| f_x(v_x) dv_x = \frac{1}{2} n \overline{|v_x|} \quad (1.13)$$

(здесь учтена четность функции $f_x(v_x) = f_x(-v_x)$). Отсюда, пользуясь (1.11), снова получаем результат (1.12).

Подчеркнем, что найденные соотношения справедливы для произвольного изотропного распределения по скоростям (не обязательно максвелловского), в том числе для случая, когда скорости всех частиц одинаковы по модулю.

Задача 7. Определить число ударов молекул воздуха, испытываемое в секунду пылинкой радиусом $r = 1$ мкм при нормальных условиях.

Задача 8. Выразить плотность одностороннего потока электронов в слоистой гетероструктуре, рассматривая их как двумерный идеальный газ. Поверхностная плотность частиц n , температура T .

Применения понятия одностороннего потока

Односторонний поток импульса. Продемонстрируем применение понятия одностороннего потока на примере вывода *основного уравнения молекулярно-кинетической теории* (МКТ).

Найдём давление P на стенку сосуда, перпендикулярную оси x . Для этого необходимо определить количество импульса, передаваемое ей в единицу времени. Выделим группу частиц, имеющих проекцию скорости на ось x в интервале $[v_x; v_x + dv_x]$. Число таких частиц в единице объёма газа: $\delta n = n f_x(v_x) dv_x$. Плотность потока горизонтального импульса

частиц, движущихся в положительном направлении ($v_x > 0$), равна плотности потока этих частиц $\delta j = v_x \delta n$, домноженной на переносимый ими импульс. То есть

$$j_p = \int_0^{\infty} m v_x \cdot |v_x| \delta n = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} m v_x^2 \delta n = \frac{1}{2} n m \overline{v_x^2} \quad (1.14)$$

(пределы интегрирования в первом интеграле учитывают, что частицы, летящие от стенки, вклада в поток не дают). Учтём симметрию направлений:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = 3\overline{v_x^2}.$$

Наконец, так как при упругом ударе передаётся импульс $2mv_x$, умножим результат на 2, и получим основное уравнение МКТ:

$$P = nm \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}. \quad (1.15)$$

Задача 9. Найти давление фотонного газа, помещённого в ящик с зеркальными стенками. Концентрация фотонов n , их средняя энергия $\bar{\varepsilon}$. Фотоны считать точечными частицами, движущимися изотропно с одинаковой по модулю скоростью c ; импульс и энергия фотона связаны соотношением $\varepsilon = pc$.

Односторонний поток энергии. Для полноты рассмотрения вычислим односторонний поток энергии в одноатомном газе (поток энергии, уносимый частицами, вылетающими через малое отверстие):

$$j_{\varepsilon}^{(+)} = \int_0^{\infty} \frac{mv^2}{2} \cdot \frac{1}{4} v \delta n = \frac{1}{8} nm \overline{v^3}.$$

Для максвелловского распределения нетрудно получить, что $\overline{v^3} = \frac{\pi}{2} \bar{v}^3$, и тогда

$$j_{\varepsilon}^{(+)} = \frac{1}{4} n \bar{v} \cdot 2k_B T. \quad (1.16)$$

Если разделить поток энергии на поток частиц, найдём среднюю энергию *вылетающих* частиц: $\bar{\varepsilon}_{\text{выл}} = \frac{j_{\varepsilon}^{(+)}}{j_+} = 2k_B T$, которая превосходит среднюю энергию в сосуде $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T$. Это не удивительно, поскольку чем больше скорость группы частиц, тем большее их количество в секунду попадает в отверстие.

Задача 10. В ящике, заполненном излучением (газ фотонов), проделано маленькое отверстие. Найти отношение средней энергии фотонов, вылетающих из отверстия $\bar{\varepsilon}_{\text{выл}}$, к средней энергии в ящике $\bar{\varepsilon}$. Фотоны считать точечными частицами, движущимися со скоростью света c ; их энергия и импульс связаны соотношением $\varepsilon = pc$.

Задача 11. Найти среднюю энергию газовых частиц, вступивших в реакцию с плоской поверхностью, если пороговая энергия равна ε_0 . Рассмотреть пределы $\varepsilon_0 \gg k_B T$ и $\varepsilon_0 \ll k_B T$.

§ 1.5. Длина свободного пробега

Рассмотрим пробную частицу — шарик радиуса r_1 — движущуюся среди неподвижных случайным образом распределённых в пространстве частиц с концентрацией n_0 , имеющих радиусы r_0 . Если размеры частиц много меньше расстояний между ними, эта задача эквивалентна движению частицы радиусом $r = r_1 + r_0$ среди точечных рассеивающих центров (рис. 1.8); поперечное сечение такой частицы назовём *сечением столкновения*:

$$\sigma = \pi r^2. \quad (1.17)$$

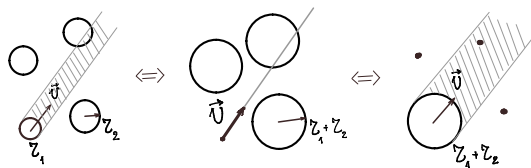


Рис. 1.8

Замечание. Конечно, реальные частицы не являются твёрдыми шариками, и существует потенциал взаимодействия молекул $U(r)$, зависящий от расстояния между ними. Частицы будут рассеиваться под разными углами в зависимости от их относительной скорости. Для таких ситуаций можно определить *дифференциальное сечение* как отношение *числа рассеянных под углом $[\theta; \theta + d\theta]$ частиц к плотности потока падающих*:

$$d\sigma = \frac{(dN_\theta/dt)_{\text{рас}}}{j_{\text{пад}}} d\theta.$$

Полное сечение найдётся интегрированием по всем углам: $\sigma = \int d\sigma$. Среднее по всем частицам сечение будет функцией температуры $\sigma(T)$. Далее мы не будем вдаваться в детали процессов соударения, полагая, что реальный газ можно заменить газом твёрдых шариков с некоторым эффективным сечением $\sigma_{\text{эф}}$, имеющим конкретное значение при данной температуре.

Задача 12. Используя соображения размерностей, показать, что при рассеянии частиц в сферически симметричном потенциале $U(r) = A/r^n$ среднее сечение столкновений будет зависеть от температуры как $\sigma \propto T^{-2/n}$.

Определим среднюю *длину свободного пробега* λ как среднее расстояние, проходимое частицей между двумя последовательными столкновениями. Частица, прошедшая некоторый путь ℓ среди равномерно распределённых рассеивающих центров, «заметает» за собой объём $\sigma\ell$, содержащий частицы в количестве $N = n_0\sigma\ell$. Следовательно, средний пробег между столкновениями равен $\lambda \equiv \bar{\ell} = \ell/N$, то есть

$$\lambda = \frac{1}{n_0\sigma}, \quad (1.18)$$

где n_0 — концентрация *рассеивающих* частиц.

Задача 13. Показать, что в идеальных газах длина свободного пробега значительно превышает среднее расстояние между частицами.

Частота столкновений

Иногда (например, при рассмотрении химических реакций) более важной характеристикой оказывается *частота столкновений* — среднее число соударений, испытываемое частицей в единицу времени. Для частицы, движущейся на фоне случайно распределённых неподвижных рассеивающих центров:

$$\bar{z} \equiv \left\langle \frac{v}{\ell} \right\rangle = n_0 \langle \sigma v \rangle. \quad (1.19)$$

Эта же формула годится для «обратной» задачи — средней частоты ударов, испытываемых покоящейся частицей со стороны хаотично движущихся относительно неё фоновых частиц (со средней скоростью \bar{v} и концентрацией n_0).

Замечание. Иногда среднюю длину свободного пробега определяют как отношение средней тепловой скорости к средней частоте соударений: $\lambda = \bar{v}/\bar{z}$. Видно, что в модели твёрдых шариков (и только в ней) определения совпадают.

Задача 14. Среднюю длину свободного пробега можно было бы определить как произведение средней скорости на среднее время между соударениями: $\lambda = \bar{v} \cdot \bar{\tau}$. Найти, во сколько раз отличается таким образом введённая длина пробега от (1.18) в модели твёрдых шариков.

Распределение по длинам пробега

Вычислим вероятность того, что частица пролетит между последовательными соударениям некоторое расстояние ℓ . Примем, что к движению частиц применима стандартная для статистической физики гипотеза *молекулярного хаоса*, так что при соударениях частицы полностью *забывают* предысторию своего движения, приобретая случайные значения скорости и направления движения (с учетом выполнения законов сохранения импульса и энергии), а все соударения являются *независимыми* друг от друга событиями.

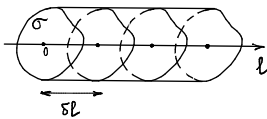


Рис. 1.9

Разобьём путь частицы на $N = \ell/\delta\ell$ элементарных интервалов длиной $\delta\ell$ (рис. 1.9). Пройдя расстояние $\delta\ell$, частица «замечает» объём $\sigma\delta\ell$. Если один из рассеивающих центров попадёт в замечаемый объём, частица испытает столкновение. Вероятность δw столкновения на участке $\delta\ell$ равна доле частиц, приходящейся на заметённый объём: $\delta w = n_0\sigma\delta\ell = \delta\ell/\lambda$. Вероятность не испытать столкновение N раз подряд равна $(1 - \delta w)^N$. Пользуясь тем, что вероятности независимых событий перемножаются, найдём вероятность того, что частица свободно

пролетит отрезок ℓ , а затем $(N + 1)$ -м «шаге» испытает столкновение:

$$dW = \delta w \cdot (1 - \delta w)^N = \frac{\delta \ell}{\lambda} \left(1 - \frac{\delta \ell}{\lambda}\right)^{\frac{\ell}{\delta \ell}}.$$

Отметим, что этот результат является частным случаем *распределения Бернулли*. Устремляя $\delta \ell$ к нулю и пользуясь «замечательным пределом», получим искомое распределение по длинам пробега:

$$dW = w(\ell) d\ell, \quad \text{где} \quad \boxed{w(\ell) = \frac{1}{\lambda} e^{-\ell/\lambda}} \quad (1.20)$$

— плотность вероятности испытать рассеяние на участке $[\ell; \ell + d\ell]$.

Замечание. Непосредственным вычислением нетрудно убедиться, что $\lambda = \frac{1}{n_0 \sigma}$ действительно есть средняя длина свободного пробега: $\bar{\ell} = \int_0^{\infty} \ell w(\ell) d\ell = \lambda$.

Задача 15. Найти среднеквадратичную длину пробега частицы $\sqrt{\bar{\ell}^2}$.

Задача 16. Найти средний квадрат $\bar{\ell}_x^2$ и средний модуль $|\bar{\ell}_x|$ смещения частицы в направлении оси x между её последовательными свободными пробегами. Все направления движения считать равновероятными.

Задача 17. Сечение взаимодействия нейтрино с нейтронами $\sigma \sim 10^{-43} \text{ см}^2$. Оценить ослабление плотности потока нейтрино при прохождении сквозь Земное ядро ($R_{\text{я}} \simeq 3,5 \cdot 10^3 \text{ км}$). Считать, что ядро состоит из железа ${}^{56}\text{Fe}$ со средней плотностью $\rho \sim 10 \text{ г/см}^3$.

Учёт относительного движения

До сих пор мы полагали, что пробная частица движется на фоне неподвижных рассеивающих центров. Вообще говоря, в газах скорости всех частиц отличны от нуля. В термодинамическом равновесии при заданной температуре средние тепловые скорости $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$ обратно пропорциональны корню из массы, поэтому приближение неподвижных центров хорошо работает, только если масса примесных частиц мала по сравнению с «фоновыми». Обобщим результат (1.18) на произвольное отношение масс частиц.

Пусть на фоне газа с концентрацией n_2 и средней тепловой скоростью \bar{v}_2 движется отдельная «пробная» частица с некоторой скоростью v_1 . Рассчитаем её среднюю длину пробега. Перейдём в систему отсчёта пробной частицы. Число ударов, испытываемое ей в секунду, определяется формулой (1.19): $z_{12} = n_2 \sigma_{12} \bar{v}_{\text{отн}}$, где σ_{12} — сечение столкновения с фоном, $\bar{v}_{\text{отн}} = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|$ — средняя скорость частиц фона относительно выбранной частицы. Тогда расстояние, на которое пробная частица смещается в лабораторной системе между двумя последовательными соударениями,

равно

$$\lambda_{12} = \frac{v_1}{z_{12}} = \frac{v_1}{|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|} \lambda_0, \quad (1.21)$$

где $\lambda_0 = 1/(n_2\sigma_{12})$ — длина пробега согласно (1.18).

Рассмотрим два предельных случая: если частица быстрая ($v_1 \gg \bar{v}_2$), то фон можно считать практически неподвижным и длина пробега будет порядка $\lambda_{12} \sim \lambda_0$; медленная частица ($v_1 \ll \bar{v}_2$), наоборот, сама почти неподвижна и для неё $\lambda_{12} \sim v_1\lambda_0/\bar{v}_2$.

Пусть имеется двухкомпонентная смесь в термодинамическом равновесии с концентрациями компонентов n_1 и n_2 и массами частиц m_1 и m_2 . Среднюю длину пробега $\bar{\lambda}_{12}$ частиц сорта «1» относительно столкновений с частицами сорта «2» можно найти, усреднив (1.21) по возможным значениям скорости v_1 . Заменяя для оценки (точные вычисления здесь возможны только численно) среднее от частного на частное средних, запишем

$$\bar{\lambda}_{12} \simeq \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_{\text{отн}}} \frac{1}{n_2\sigma_{12}}. \quad (1.22)$$

Средняя относительная скорость. Строгое вычисление средней относительной скорости — довольно громоздкая операция (см. ниже). Гораздо проще вычислить её средний квадрат:

$$\overline{\mathbf{v}_{\text{отн}}^2} = \overline{(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^2} = \overline{v_1^2 + v_2^2 + 2(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2)} = \overline{v_1^2} + \overline{v_2^2} = \frac{3k_B T}{\mu},$$

где учтено, что среднее значение скалярного произведения равно нулю, $\overline{(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2)} = 0$, в силу равновероятности всех направлений скорости, и введена *приведённая масса*: $\mu = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^{-1}$. Тогда по аналогии заменим в известном выражении для средней скорости массу частицы на приведённую, и запишем средний модуль относительной скорости:

$$\bar{v}_{\text{отн}} = \overline{|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|} = \sqrt{\overline{v_1^2 + v_2^2}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}}. \quad (1.23)$$

Приведём три частных случая (1.22) с учетом (1.23). Частицы, сильно различающиеся по массе:

$$m_1 \ll m_2 : \quad \mu = m_1, \bar{v}_{\text{отн}} = \bar{v}_1 \quad \rightarrow \quad \lambda_{12} = \frac{1}{n_2\sigma_{12}}, \quad (1.24)$$

$$m_1 \gg m_2 : \quad \mu = m_2, \bar{v}_{\text{отн}} = \bar{v}_2 \quad \rightarrow \quad \lambda_{12} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \cdot \frac{1}{n_2\sigma_{12}}, \quad (1.25)$$

частицы одинаковой массы (чистый газ):

$$m_1 = m_2 = m : \quad \mu = \frac{m}{2}, \bar{v}_{\text{отн}} = \sqrt{2}\bar{v} \quad \rightarrow \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}. \quad (1.26)$$

Замечание. Здесь важно подчеркнуть, что при описании процессов переноса более важной характеристикой является не просто длина «свободного» пробега (то есть от столкновения до столкновения), а длина пробега, на которой существенно меняются параметры частицы — направление движения, импульс или энергия. К примеру, лёгкая частица существенно меняет свой импульс за одно соударение с тяжёлой, а та, напротив, должна испытать большое число ударов чтобы изменить направление движения. Конкретный пример диффузии тяжёлой примеси в газе лёгких молекул будет подробно рассмотрен в §3.1.

Задача 18. Получить длину свободного пробега частицы в смеси двух газов. Считать известными массы, концентрации частиц и соответствующие сечения столкновений σ_{11} и σ_{12} .

Вычисление средней относительной скорости. Для получения средней по модулю относительной скорости частиц двух сортов нужно вычислить следующий интеграл:

$$\bar{v}_{\text{отн}} \equiv \overline{|\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1|} = \iint |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| f_1(\mathbf{v}_1) f_2(\mathbf{v}_2) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2,$$

где $f_1(\mathbf{v}_1)$ и $f_2(\mathbf{v}_2)$ — распределения по векторам скоростей частиц сортов «1» и «2» соответственно. Интегрирование ведётся по всем возможным значениям \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 , т. е. по 6-мерному пространству скоростей.

Интегрирование можно существенно упростить, если воспользоваться стандартным для задачи двух тел приемом: перейти к относительной скорости и скорости центра инерции

$$\mathbf{u} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2, \quad \mathbf{V} = \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{M},$$

где $M = m_1 + m_2$. Кинетическая энергия частиц по теореме Кёнига представится в виде суммы энергии центра инерции и энергии относительного движения: $\varepsilon = \frac{1}{2}MV^2 + \frac{1}{2}\mu u^2$. Произведём замену переменных $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{u}, \mathbf{V})$ в искомом интеграле. Нетрудно проверить непосредственным вычислением, что элементарные объёмы в старых и новых координатах одинаковы: $d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = d\mathbf{u} d\mathbf{V}$ (т. е. якобиан преобразования равен единице). Тогда для максвелловского распределения по скоростям получим

$$\bar{v}_{\text{отн}} = \left(\frac{\sqrt{m_1 m_2}}{2\pi k_B T} \right)^3 \iint u \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\mathbf{u} d\mathbf{V}.$$

Видно, что благодаря выбранной замене, мы избавились от необходимости интегрировать по углам. Кроме того, так как подынтегральное выражение распадается на произведение функций от \mathbf{u} и \mathbf{V} , интегрирование по этим переменным может быть проведено раздельно. Переходя к интегрированию по модулям скоростей: $d\mathbf{u} \rightarrow 4\pi u^2 du$, $d\mathbf{V} \rightarrow 4\pi V^2 dV$, запишем

$$\bar{v}_{\text{отн}} = \left(\frac{\sqrt{m_1 m_2}}{2\pi k_B T} \right)^3 \int_0^\infty u \exp\left(-\frac{\mu u^2}{2k_B T}\right) 4\pi u^2 du \cdot \int_0^\infty \exp\left(-\frac{MV^2}{2k_B T}\right) 4\pi V^2 dV.$$

Вычисляя интегралы, окончательно получим формулу (1.23):

$$\bar{v}_{\text{отн}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}}.$$

2. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ ДИФФУЗИИ

Диффузией называют перемешивание компонентов смеси, возникающее при наличии перепада их концентраций. На *микроскопическом* (молекулярном) уровне причиной диффузии является хаотичное движение индивидуальных частиц, которое на *макроуровне* приводит к возникновению *направленного* течения компонентов смеси. Процесс диффузии направлен к установлению равновесия — то есть к выравниванию концентраций и равномерному перемешиванию компонентов.

Подходя к вопросу *феноменологически* (т. е., отталкиваясь от наблюдений явления, а не процессов, лежащих в его основе), можно, исходя из экспериментальных данных, записать так называемый *закон Фика*, утверждающий, что плотность потока вещества при диффузии пропорциональна градиенту концентрации диффундирующего компонента. В одномерном случае

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (2.1)$$

где n — концентрация (объёмная плотность) переносимого компонента, j — его плотность потока. Коэффициент пропорциональности D называют *коэффициентом диффузии*. В векторном виде закон Фика описывает распределение потоков в пространстве:

$$\mathbf{j} = -D \nabla n, \quad (2.2)$$

где $\nabla n \equiv \left(\frac{\partial n}{\partial x}, \frac{\partial n}{\partial y}, \frac{\partial n}{\partial z} \right)$ — градиент n . Здесь нам, как правило, будет достаточно скалярного выражения (2.1).

Закон Фика связывает распределение концентрации вещества в пространстве $n(\mathbf{r})$ с его потоками $\mathbf{j}(\mathbf{r})$, что в свою очередь даёт возможность полностью описать динамику переноса вещества во времени и пространстве $n(\mathbf{r}, t)$ в результате решения так называемого *уравнения диффузии*. Уравнение диффузии и некоторые особенности макроскопического описания процессов переноса мы рассмотрим во второй части пособия (см. п. 6), а здесь сосредоточимся на вычислении коэффициентов диффузии.

За основу сперва возьмём классическую теорию, основанную на концепции длины свободного пробега.

Замечание. Эта теория, детально разработанная ещё в XIX-м веке, начиная с пионерских работ Дж. Максвелла и Р. Клаузиуса, обладает рядом существенных недостатков и не позволяет в общем случае проводить строгие расчёты коэффициентов переноса. Однако её несомненными достоинствами являются простота и наглядность. Она адекватно отражает физику происходящих процессов и позволяет получать качественно верные оценки по порядку величины. Альтернативная, более современная теория, основанная на концепции *случайных блужданий*, будет рассмотрена во второй части пособия.

Существует строгая теория процессов переноса в газах [5, 8], основанная на описании динамики функции распределения частиц по скоростям $f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)$ во времени и пространстве (в рамках так называемого кинетического уравнения Больцмана). Вычисления в этой теории крайне громоздки и требуют серьезной математической подготовки, поэтому её изложение (даже в общих чертах) в курсе общей физики не представляется возможным. Мы будем, по возможности, сверять получаемые нами оценки с результатами этой строгой теории.

§ 2.1. Диффузия лёгкой примеси

Теоретическое изучение диффузионных процессов начнём с простейшей модели, позволяющей строгим и вместе с тем наглядным образом получить закон Фика и выражение для коэффициента диффузии.

Исследуем движение частиц на фоне случайным образом распределённых в пространстве неподвижных рассеивающих центров. Эта модель, называемая *газом Лоренца*, подходит для описания *диффузии примеси лёгких частиц в тяжёлом газе*. Действительно, если концентрация примеси n мала по сравнению с концентрацией фоновых частиц $n \ll n_0$, то можно пренебречь изменением концентрации фона и рассматривать только процесс переноса примесных частиц ($n_0 \simeq \text{const}$). Если, кроме того, масса частицы примеси m много меньше массы частиц фона, $m \ll m_0$, то средняя скорость хаотического теплового движения тяжёлых частиц много меньше скорости лёгких, поэтому фоновые частицы можно считать практически неподвижными, «прибитыми гвоздями».

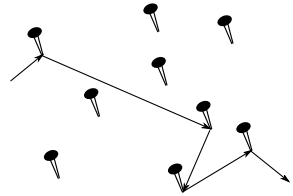


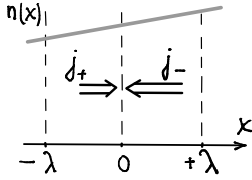
Рис. 2.1

Итак, будем считать, что каждая частица примеси движется прямолинейно от столкновения до столкновения с неподвижными частицами фона. В результате однократного столкновения с рассеивающим центром скорость частицы случайным образом (изотропно) изменяет своё направление, практически не меняясь по величине. Средняя длина свободного пробега лёгких частиц примеси определяется формулой (1.18).

Замечание. Обратим внимание, что в (1.18) стоит концентрация фона n_0 — ведь именно с ним в основном сталкивается примесь (хотя бы потому, что $n \ll n_0$). Более того, далее мы покажем, что столкновения частиц одного сорта между собой вообще не должны влиять на процесс диффузии частиц этого сорта, и в длину свободного пробега молекул «примеси» должна входить именно концентрация «фона», даже если концентрация «примеси» не мала.

Вывод закона Фика и коэффициента диффузии. Рассмотрим одномерную задачу, в которой концентрация примеси $n(x)$ зависит от координаты x . Температуру будем считать всюду одинаковой и неизменной, $T \equiv \text{const}$. Оценим величину потока примеси через некоторую плос-

кость, перпендикулярную оси, поместив её для определённости в точку $x = 0$ (см. рис. 2.2). Плоскость пересекают частицы, испытавшие последнее столкновение на расстоянии порядка длины свободного пробега. Односторонний поток частиц от плоскости $x = -\lambda$ согласно (1.12) равен



$$j_+ = \frac{1}{4} \bar{v} n|_{-\lambda},$$

где $n|_{-\lambda} \equiv n(-\lambda)$ — концентрация примеси слева от рассматриваемой плоскости, \bar{v} — средняя тепловая скорость примеси. Аналогично, с другой стороны имеется поток частиц справа налево от плоскости $x = +\lambda$: $j_- = -\frac{1}{4} \bar{v} n|_{+\lambda}$. Считая функцию $n(x)$ достаточно гладкой, можно разложить её в ряд Тейлора до линейного по λ слагаемого:

$$n(\pm\lambda) \simeq n(0) \pm \lambda \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0}.$$

Тогда, сложив встречные потоки $j = j_+ + j_-$, получим закон Фика и коэффициент диффузии лёгкой примеси в газах:

$$j = - \underbrace{\frac{1}{2} \lambda \bar{v}}_D \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (2.3)$$

Полученное соотношение, конечно, не зависит от выбора начала отсчёта справедливо в любой точке x . Множитель перед градиентом концентрации есть коэффициент диффузии, который ввиду нестрогости использованного подхода корректно будет записать как оценку по порядку величины, отбросив численный коэффициент:

$$D \sim \lambda \bar{v} = \frac{\bar{v}}{n_0 \sigma}. \quad (2.4)$$

Замечание. Вообще говоря, именно на масштабе λ должна сказываться дискретная (молекулярная) структура газовой среды. Соответственно, предположение о гладкости функции $n(x)$ может показаться сомнительным. В связи с этим следует отметить, что среднее число частиц газа, находящихся в кубике с ребром λ , равно $N_\lambda = n\lambda^3 = \frac{\lambda^2}{\sigma} \gg 1$, всё ещё весьма велико, поэтому понятие концентрации на таких масштабах использовать правомерно, если определить его как *среднее* число частиц в единице объёма. С другой стороны, приходится признать, что это принципиально неустранимый недостаток выбранного подхода к описанию процессов переноса — более строгая теория основывается на вероятностном подходе и использует не среднюю концентрацию, а плотность вероятности того, что частица окажется в рассматриваемой области пространства.

Уточнение численного коэффициента

Попробуем уточнить полученную выше оценку. Учтём, во-первых, что частицы, движущиеся под углом к оси, дают меньший вклад в поток вещества и, во-вторых, за один свободный пробег они смещаются вдоль x на меньшее расстояние (см. рис. 2.3). Важно, что оба эти фактора не являются независимыми, и потому их нужно учесть одновременно.

Выделим параллельный пучок частиц, движущихся слева направо со скоростью v под некоторым углом α к оси. Их средний¹⁾ пробег по оси x есть

$$\lambda_x = \lambda \cos \alpha,$$

а их вклад в односторонний поток равен

$$j_+ = v_x \delta n_- = v \cos \alpha \delta n_-$$

(здесь $\delta n_- \equiv \delta n|_{-\lambda_x}$ — концентрация таких частиц в точке $x = -\lambda_x$). Повторяя рассуждения выше, найдём вклад этих частиц в суммарную плотность потока в точке $x = 0$:

$$j_\alpha = -\cos^2 \alpha \lambda \bar{v} \cdot \frac{dn}{dx}.$$

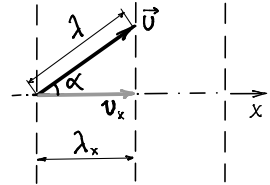


Рис. 2.3

Проведём усреднение по возможным углам (по полусфере):

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle_+ = \int_0^{\pi/2} \cos^2 \alpha \cdot \frac{2\pi \sin \alpha d\alpha}{2\pi} = \frac{1}{3}$$

(ответ может быть получен и без вычислений — в силу симметрии направлений аналогично решению задачи 16). Находим окончательно:

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}. \quad (2.5)$$

Итак, мы получили коэффициент диффузии примеси на фоне неподвижных рассеивающих центров. Отметим, что это точный результат, полностью совпадающий с результатом более строгого кинетического рассмотрения в модели Лоренца [5]. Непосредственно он применим для вычисления коэффициента диффузии примеси лёгкого газа в тяжёлом (в

¹⁾В модели твёрдых шариков и при неподвижных частицах фона длина свободного пробега не зависит от скорости частицы, поэтому мы не совершаем ошибки, подставляя сразу усреднённое значение λ .

приближении твёрдых шариков). Несмотря на кажущуюся узость области приложения модели (в реальности масса частиц примеси не нулевая, а фона — не бесконечная, фон не является неподвижным, концентрация «примеси» не стремится к нулю, газы не идеальны, молекулы не являются твёрдыми шариками и т. п.), она имеет фундаментальное значение.

Во-первых, модель Лоренца даёт качественно верное описание процессов диффузии в целом, ухватывая основу физики «диффузионного» переноса, заключающуюся в хаотичном движении частиц, испытывающих время от времени по какой-либо причине случайные изменения направления своего движения. Поэтому в общем случае в газовых смесях она может быть использована как для грубых оценок, так и в качестве «фундамента» для построения более общей теории. И, во-вторых, она *уже* является весьма общей теорией: если какие-либо частицы движутся хаотичным образом, то именно закон Фика и формула (2.5) описывают движение облака таких частиц, если только под λ понимать *эффективную* длину свободного пробега, то есть длину пробега, на которой значительно изменяется направление движения частицы. Примеры таких обобщений будут рассмотрены в п. 3.

Задача 19. Коэффициент диффузии водяных паров в воздухе при нормальных условиях составляет $0,2 \text{ см}^2/\text{с}$. Оценить по порядку величины длину свободного пробега молекул воды в воздухе и размеры молекул.

Задача 20. Найти относительное по сравнению с нормальными условиями изменение коэффициентов диффузии примесей в атмосфере при температуре 27°C и давлении 720 мм рт. ст.

Учёт распределения по длинам пробега. Внимательный читатель должен заметить, что при выводе (2.5) выбор именно средней длины пробега λ в качестве расстояния, с которого летят частицы, пересекающие рассматриваемую плоскость, нами обоснован не был. На самом деле частицы примеси могут прилетать без столкновений с любого расстояния, хотя вероятность этого согласно (1.20) экспоненциально быстро убывает. Покажем, что учёт этого обстоятельства не меняет ответ (2.5).

Рассмотрим частицы, прилетающие на выделенную плоскость слева направо под углом $[\alpha; \alpha + d\alpha]$ к оси x . Средний модуль скорости этих частиц совпадает со средней скоростью частиц газа \bar{v} . Вклад этих частиц в поток слева направо равен $\delta j = \frac{1}{2} \delta n \cdot \bar{v} \cos \alpha \frac{2\pi \sin \alpha d\alpha}{2\pi}$, где $\delta n = n(x) \cdot w(\ell) d\ell$ — концентрация частиц, испытывших последнее столкновение в плоскости с абсциссой $x = -\ell \cos \alpha$, $w(\ell)$ — распределение по длинам пробега (1.20). Получаем суммарный поток слева направо:

$$j_+ = \frac{\bar{v}}{2} \int_0^{\pi/2} d\alpha \sin \alpha \int_0^\infty n(-\ell \cos \alpha) \cdot \cos \alpha \cdot \exp\left(-\frac{\ell}{\lambda}\right) \frac{d\ell}{\lambda}.$$

Поскольку вероятность пробега экспоненциально быстро убывает с расстоянием, функцию $n(x)$ в выписанном интеграле можно разложить в ряд до линейного слагаемого: $n(-\ell \cos \alpha) \simeq n(0) - \ell \cos \alpha \frac{\partial n}{\partial x}$. Тогда, проинтегрировав сперва по ℓ , а затем по α , получим

$$j_+ = \frac{\bar{v}}{2} \int_0^{\pi/2} \left[n(0) - \lambda \cos \alpha \frac{\partial n}{\partial x} \right] \cos \alpha \sin \alpha d\alpha = \frac{1}{4} \bar{v} n(0) - \frac{1}{6} \lambda \bar{v} \frac{\partial n}{\partial x}.$$

Записывая аналогично выражение для потока в обратную сторону, получим искомый диффузионный поток

$$j = - \underbrace{\frac{1}{3} \lambda \bar{v}}_D \frac{\partial n}{\partial x}$$

в полном соответствии с (2.5). Этот вывод уже можно считать вполне строгим — в рамках оговорённой модели.

Замечание. В учебниках можно встретить вывод коэффициента диффузии (а также вязкости и теплопроводности), использующий неправильную «школьную» формулу одностороннего потока частиц $j_+ = \frac{1}{6} n \bar{v}$ (причём зачастую через несколько страниц после вывода правильной формулы (1.12)). При таком выводе получается корректный численный коэффициент «1/3», что, конечно, выглядит надувательством. Более того, как мы увидим далее, строгим образом он получается только для рассмотренной выше упрощенной модели Лоренца. Для диффузии же в общем случае, а также для вязкости и, особенно, теплопроводности коэффициент «1/3» годится разве что как относительно грубая оценка.

§ 2.2. Дрейф под действием внешних сил

Согласно закону Фика хаотичное движение частиц в процессе диффузии приводит к возникновению макроскопических направленных потоков вещества. Между потоками частиц имеет место обмен импульсом при столкновениях, то есть *трение* потоков друг о друга (например, в модели Лоренца примесь «трётся» о неподвижный фон). Следовательно, коэффициент диффузии должен быть как-то связан с силами сопротивления среды, возникающими при направленном движении частиц в ней.

Рассмотрим отдельную частицу — макро- или микроскопическую, — движущуюся в вязкой среде с заданной постоянной скоростью \mathbf{u} . *Подвижностью* частицы назовём коэффициент пропорциональности b между её скоростью и силой сопротивления среды:

$$\mathbf{F}_{\text{тр}} = - \frac{\mathbf{u}}{b}. \quad (2.6)$$

Замечание. Традиционная структура изложения в учебной литературе такова, что может сложиться впечатление, будто понятие подвижности и соотношение Эйнштейна относятся только к броуновским частицам *макроскопического* размера. На самом деле подвижность можно ввести для любых частиц независимо от размера, если под \mathbf{u} понимать *среднюю* скорость, а под $\mathbf{F}_{\text{тр}}$ — *среднюю* силу сопротивления.

Также стоит отметить, что иногда подвижность определяют несколько иначе: как коэффициент пропорциональности между сторонней силой \mathbf{F}_e , прикладываемой к частице, и её установившейся скоростью движения в среде $\mathbf{u}_{\text{уст}}$:

$$\mathbf{u}_{\text{уст}} = b \mathbf{F}_e.$$

Нетрудно видеть, что в силу законов Ньютона эти определения эквивалентны. Однако выбранное нами определение более общее, так как позволяет вычислять движение частиц и в нестационарном случае.

Течение под действием внешней силы. Рассмотрим перенос примеси в среде под действием поля внешних потенциальных сил $F_e(x)$ и установив связь этого процесса с диффузией. «Фоновую» среду по-прежнему считаем стационарной, имеющей постоянную температуру T .

Приравнявая внешнюю силу к сопротивлению среды, $F_e = -F_{\text{тр}}$, найдём среднюю направленную скорость $u = bF_e$ частиц примеси. Добавка к плотности потока равна $nu = nbF_e$, где n — концентрация примеси. Суммарная плотность потока примеси с учётом её диффузии:

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial x} + nbF_e. \quad (2.7)$$

В закрытом сосуде в состоянии равновесия поток (2.7) должен обратиться в нуль. Найдём отсюда связь между коэффициентом подвижности и коэффициентом диффузии примеси. Воспользуемся тем, что в равновесии концентрация примеси должна подчиняться распределению Больцмана:

$$n(x) = \text{const} \cdot e^{-U(x)/k_B T}, \quad (2.8)$$

где $U(x)$ — потенциальная энергия в поле сил $F_e(x) = -\frac{\partial U}{\partial x}$. Продифференцируем (2.8) по x :

$$\frac{\partial n}{\partial x} = -\frac{n}{k_B T} \frac{\partial U}{\partial x} = \frac{nF_e}{k_B T}. \quad (2.9)$$

Заметим, что (2.9) может быть переписано как $\frac{\partial P}{\partial x} = nF_e$, где $P = nk_B T$, что, как нетрудно видеть, есть условие *механического равновесия* примеси. Наконец, подставляя (2.9) в (2.7) и полагая $j = 0$, получим фундаментальное соотношение между подвижностью и коэффициентом диффузии, называемое *соотношением Эйнштейна*:

$$\boxed{D = k_B T b}. \quad (2.10)$$

Задача 21. Диффузия примеси наблюдается в вертикальном сосуде. Получить условие, при котором можно пренебречь влиянием силы тяжести.

Задача 22. Электроны в металлах могут быть описаны моделью идеального газа, в которой их свободный пробег ограничен столкновениями с кристаллической решеткой (*модель Друде*). Выразить коэффициенты подвижности и диффузии электронов в металле через температуру T , удельное сопротивление образца ρ и концентрацию носителей тока n .

§ 2.3. Диффузия как течение

Для уточнения физического смысла соотношения Эйнштейна (2.10) получим его ещё раз альтернативным способом. Отвлечёмся от молекулярной структуры примеси и представим её как течение *сплошной среды*. В этом приближении мы пренебрегаем дискретностью вещества, что допустимо при рассмотрении на масштабах, значительно превышающих длину свободного пробега.

Архимедова сила. Предположим, концентрация примеси неоднородно распределена в пространстве, из-за чего имеет место диффузия, и примесь приходит в движение. Какие силы заставляют примесь двигаться, преодолевая сопротивление среды?

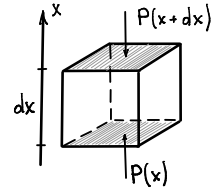


Рис. 2.4

Выделим элементарный объём δV , содержащий большое количество частиц примеси $n \delta V \gg 1$ и рассмотрим баланс сил, действующих на него. Поскольку парциальное давление примеси $P = nk_B T$ неоднородно в пространстве, в приближении сплошной среды на грани объёма δV действуют нескомпенсированные силы со стороны окружающего вещества, и их равнодействующая есть не что иное, как *сила Архимеда*. Сумма сил, действующих на основания цилиндра объёма $\delta V = \delta S \cdot \delta x$ с сечением δS и высотой δx , равна

$$[-P(x + \delta x) + P(x)] \delta S \simeq -\frac{\partial P}{\partial x} \delta x \delta S.$$

Отсюда получаем *объёмную плотность архимедовых сил* в проекции на ось x :

$$f_{Ax} = -\frac{\partial P}{\partial x}. \quad (2.11)$$

В расчёте на одну частицу имеем $F_A = -\frac{1}{n} \frac{\partial P}{\partial x}$ (ср. с выводом общеизвестного $F_A = -\rho g V$ при $P = \rho g h$). Подчеркнем, что F_A в газах — это не сила, действующая непосредственно на какую-то конкретную молекулу, а результирующая сила взаимодействия элементарного объёма с остальным газом, нормированная на число частиц в нём.

Результат без труда обобщается на трехмерный случай — плотность архимедовых сил равна градиенту давления с обратным знаком:

$$\boxed{\mathbf{f}_A = -\nabla P.} \quad (2.12)$$

Замечание. Может возникнуть вопрос: как именно одна часть газа действует с некоторой силой на другую, если газ на самом деле состоит из молекул, свободно пролетающих через границу выделенных объёмов? Силы Архимеда на микроскопическом уровне проявляются в том, что пересекающие границу частицы обладают определенным импульсом, а обмен импульсом между системами эквивалентен, согласно законам Ньютона, их силовому взаимодействию. В приближении сплошной среды количество актов передачи импульса через границу в единицу времени достаточно велико, так что можно отвлечься от дискретности среды и считать, что два соседних объёма взаимодействуют друг с другом на границе с некоторой усредненной силой.

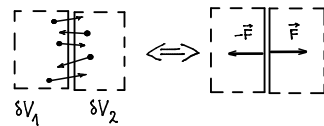


Рис. 2.5

Диффузия как результат баланса сил. Предположим, что имеет место течение примеси, в котором скорость потока стационарна или меняется во времени достаточно медленно, так что можно пренебречь ускорением. Тогда течение определяется равнодействующей сил Архимеда f_A , трения о фон $f_{\text{тр}} = nF_{\text{тр}} = nu/b$ и, может быть, внешней силы $f_e = nF_e$:

$$\mathbf{f}_A + \mathbf{f}_{\text{тр}} + \mathbf{f}_e = 0 \quad \rightarrow \quad -\frac{1}{n} \frac{\partial P}{\partial x} - \frac{u}{b} + F_e = 0.$$

Отсюда находим установившуюся скорость потока $u = b(F_A + F_e)$ и, соответственно, плотность потока частиц:

$$j = nb \left(-\frac{1}{n} \frac{\partial P}{\partial x} + F_e \right) = \underbrace{-k_B T b}_{D} \frac{\partial n}{\partial x} + nbF_e. \quad (2.13)$$

Сравнивая (2.13) с (2.7), видим, что мы получили закон Фика (первое слагаемое) и соотношение Эйнштейна: $D = k_B T b$.

Итак, диффузию можно рассматривать как направленное течение газа, возникающее благодаря архимедовой силе (вызванной перепадом парциального давления), и сдерживаемое силами трения о второй компонент смеси (фон). При таком подходе соотношение Эйнштейна получается просто ввиду того, что скорость, приобретаемая частицами, не должна зависеть от природы приложенных к ним сил, будь то сила Архимеда или какая-либо внешняя сила.

Замечание. Вывод можно было провести и при $F_e = 0$ — мы сохранили внешнюю силу лишь для общности рассмотрения. Принципиальным является наличие силы трения о среду $F_{\text{тр}}$, сдерживающей течение примеси. Если исключить трение ($b = 0$), то стационарная скорость течения примеси может, вообще говоря, не установиться. Вместо простого баланса сил необходимо будет применять полноценный закон Ньютона для течения сплошной среды, учитывающий ускорение вещества (например, уравнение Эйлера течения идеальной жидкости, или уравнение Навье–Стокса для вязкой жидкости).

§ 2.4. Вязкость и теплопроводность

Круг диффузионных явлений не ограничивается переносом вещества. Рассмотрим чистый газ, где каждая частица может нести на себе некоторую характеристику q , которой она может обмениваться с другими частицами при столкновениях. Предположим, что после удара молекулы разлетаются в случайных направлениях. Тогда динамика порций δq , переносимых молекулами, будет вполне аналогична диффузии примеси.

Пусть давление и температура газа всюду постоянны, а среднее значение переносимой величины распределено в пространстве неравномерно и зависит от координаты x : $\bar{q} = \bar{q}(x)$. Рассмотрим плоскость $x = 0$. Слева направо её пересекает поток частиц $j_+ = \frac{1}{4} n \bar{v}$, причём эти частицы

несут на себе в среднем значение $\bar{q}|_{x=-\lambda}$ из области, где они испытали последнее столкновение $x \simeq -\lambda$. Вычитая аналогичный поток в обратном направлении, получим

$$j_q = -\frac{1}{4}n\bar{v} \cdot \bar{q}|_{-\lambda}^{+\lambda}.$$

Считая функцию \bar{q} плавной на масштабах λ , разложим её в ряд Тейлора до первого слагаемого: $\bar{q}|_{-\lambda}^{+\lambda} \equiv \bar{q}(\lambda) - \bar{q}(-\lambda) \simeq 2\lambda \frac{\partial \bar{q}}{\partial x}$. Таким образом, находим аналог закона Фика для переноса величины q :

$$j_q = -nD_q \frac{\partial \bar{q}}{\partial x}, \quad (2.14)$$

где «коэффициент диффузии» величины q равен

$$D_q \simeq \frac{1}{2} \lambda \bar{v}. \quad (2.15)$$

Вязкость газов. Пусть в газе имеется направленное течение вдоль оси y , скорость $u_y(x)$ которого зависит от координаты x . Рассмотрим перенос импульса потока (его y -компоненты) в поперечном к потоку направлении (т. е. по оси x). Этот перенос обусловлен хаотичным движением и столкновениями молекул. Учитывая, что плотность потока импульса есть не что иное, как касательное напряжение между слоями, подставим в (2.14) и (2.15) $\bar{q} = \tau_{xy}$ и $j_q = \tau_{xy}$, и получим закон Ньютона для вязкого трения в газах:

$$\tau_{xy} = - \underbrace{\nu \rho}_{\eta} \frac{\partial u_y}{\partial x}, \quad (2.16)$$

где коэффициенты

$$\nu \simeq \frac{1}{2} \lambda \bar{v}, \quad \eta = \nu \rho \simeq \frac{1}{2} \rho \lambda \bar{v} \quad (2.17)$$

называют *кинематическим* и *динамическим коэффициентами вязкости* соответственно. Кинематическую вязкость можно назвать «коэффициентом диффузии импульса».

Заметим, что для применимости наших рассуждений скорости потоков должны быть малы по сравнению со средней тепловой скоростью, $u_y \ll \bar{v}$.

Замечание. Оценка (2.17) оказывается довольно близкой к результату строгой теории (поправка составляет $\sim 0,2\%$, если использовать для длины пробега формулу

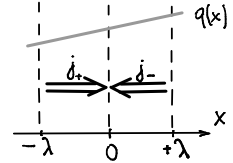


Рис. 2.6

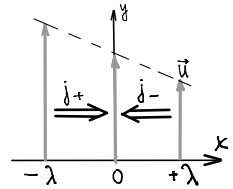


Рис. 2.7

$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$). Стоит однако признать, что это всего лишь удачное совпадение. Попытка провести более строгие вычисления, аналогичные поправкам в § 2.1, упирается в некоторые технические трудности, поскольку в газе движущихся частиц, в отличие от неподвижного фона, длина пробега частицы зависит от её скорости (см. (1.21)). Интегрирование при этом возможно только численными методами, поэтому мы его проводить не будем.

В учебной литературе часто можно встретить формулу

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\lambda\bar{v}.$$

Как оценочная она почти не уступает по точности (2.17), но если только в выражении для длины пробега $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$ произвольным образом отбросить множитель $\sqrt{2}$ (так как $2\sqrt{2} \approx 3$). Как уже отмечалось, используемые в учебной литературе коэффициенты «1/3» в формулах вязкости и теплопроводности ни в коей мере не являются точным.

Теплопроводность газов. Рассмотрим теплопередачу в газах при наличии градиента температуры. Пусть отклонение от состояния равновесия достаточно мало, так что можно определить температуру²⁾ как функцию координаты: $T = T(x)$. Обозначим среднюю энергию молекулы идеального газа с постоянной теплоёмкостью как $\bar{q} = C_v T$, где C_v — теплоёмкость при постоянном объёме в расчёте на молекулу ($C_v = \frac{i}{2}k_B$, где i — эффективное число степеней свободы). Из (2.15) находим так называемый *закон Фурье* для связи плотности потока тепла с градиентом температуры:

$$j_q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (2.18)$$

где

$$\kappa \sim \frac{1}{2}\lambda\bar{v} \cdot nC_v \quad (2.19)$$

— *коэффициент теплопроводности*. Коэффициент $\frac{1}{2}\lambda\bar{v}$ можно, опять-таки, назвать «коэффициентом диффузии тепла».

Замечание. Обычно представляют интерес процессы изменения температуры. Поскольку теплопроводность в газах — относительно медленный процесс, протекающий при постоянном давлении, передача элементу газа порции тепла δQ приводит к изменению температуры на $dT = \delta Q/C_p$. Соответственно, скорость распространения температуры будет характеризовать коэффициент, называемый *температуропроводностью*:

$$\chi = \frac{\kappa}{nC_p} \sim \frac{1}{2\gamma}\lambda\bar{v}, \quad \text{где } \gamma = \frac{C_p}{C_v}. \quad (2.20)$$

Стоит отметить, что формула (2.19) даёт в несколько раз заниженный по сравнению с опытом результат. Это обусловлено тем, что частицы с большей поступательной энергией также будут иметь ббльшую скорость

²⁾Строго говоря, термодинамическая температура определена только для равновесных состояний. При слабом отклонении от равновесия температуру можно формально определить как параметр функции максвелловского распределения по скоростям, выражаемый, например, через средний квадрат скорости $T \equiv \frac{mv^2}{3k_B}$.

движения, так что в действительности поступательная энергия будет переноситься быстрее, чем в нашей упрощенной модели. Разделив (2.19) на (2.17), найдём

$$\frac{m\kappa}{C_v\eta} \sim 1,$$

тогда как на опыте это отношение равно $\approx 2,5$. Для переноса вращательной или колебательной энергий выражение (2.19) оказывается довольно точным, поскольку поступательное движение от них не зависит.

Задача 23. Приняв для одноатомных газов справедливой формулу $\frac{m\kappa_1}{C_v\eta} = \frac{5}{2}$, т. е.

$$\kappa_1 = \frac{5}{4}\lambda\bar{v}nC_v,$$

найти коэффициенты теплопроводности двух- и многоатомных газов (в приближении жестких молекул).

Примечательно, что динамическая вязкость и теплопроводность газа не зависят от его плотности: увеличение пропорционально плотности числа частиц, участвующих в переносе, компенсируется обратным пропорциональным уменьшением длины свободного пробега. Ситуация меняется, если газ оказывается настолько разрежен, длина пробега молекул становится ограниченной размерами установки, а не столкновениями. За подробностями о явлениях молекулярного переноса в сильно разреженных газах отсылаем читателя к рекомендуемой литературе.

3. ОБОБЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ТЕОРИИ

§ 3.1. Диффузия тяжёлой примеси

Обобщим сформулированную нами теорию диффузии лёгкой примеси на случай, когда частицы фона не неподвижны, а масса частиц примеси не мала.

Свободный пробег тяжёлой частицы. Начнём с обратного предела — диффузии тяжёлой примеси в лёгком газе. Рассмотрим тяжёлую частицу m , медленно движущуюся со скоростью \bar{v} в газе лёгких (и быстрых) частиц, имеющих массу $m_0 \ll m$ и среднюю скорость $\bar{v}_0 = \sqrt{\frac{m}{m_0}}\bar{v} \gg \bar{v}$. Длина свободного пробега тяжёлой частицы была найдена в § 1.5. Получим её ещё раз непосредственно в пределе $m_0 \ll m$. Если частица «1» покоится, то частота ударов со стороны фона равна $\bar{z} = n_0\sigma\bar{v}_0$ (см. (1.19)), где σ — сечение столкновения примеси с фоном. С учётом небольшой, но конечной скорости \bar{v} , среднее смещение пробной частицы между ударами составит $\lambda_T = \bar{v}/\bar{z}$, так что

$$\lambda_T = \frac{\bar{v}}{\bar{v}_0} \frac{1}{n_0\sigma} = \sqrt{\frac{m_0}{m}} \frac{1}{n_0\sigma}.$$

Эффективная длина пробега. В отличие от лёгкой примеси свободный пробег тяжёлой частицы не является расстоянием, на котором существенно изменяется её направление движения. Ввиду большой массы её импульс изменяет направление или величину только в результате достаточно большого количества ударов со стороны фона. На рис. 3.1 приведен участок численно смоделированной траектории движения тяжёлой частицы в лёгком газе, иллюстрирующий указанное обстоятельство.

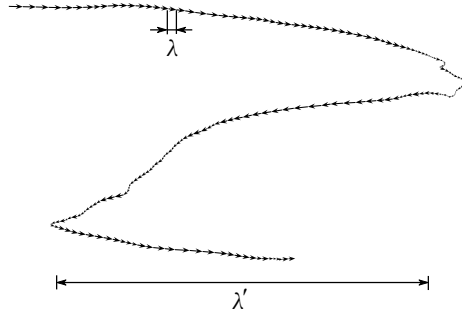


Рис. 3.1. Траектория тяжёлой частицы в тепловом равновесии. Расчёт проведён для $m_1/m_2 = 100$, изображено $N = 200$ «шагов»

Оценим средний пробег λ' , на котором тяжёлая частица, имеющая среднюю тепловую скорость, *существенно отклоняется от исходного направления движения*.

Максимальный импульс, который медленно движущаяся тяжёлая частица может получить за одно соударение, равен удвоенному импульсу налетающей лёгкой частицы: $\delta p^{\max} = 2m_0v_0$. Для оценки примем (см. также задачу 27 на с. 34), что в среднем за соударение передаётся $|\delta p| \simeq m_0\bar{v}_0$, откуда относительное изменение импульса равно корню из отношения масс¹⁾:

$$\frac{|\delta p|}{p} \sim \sqrt{\frac{m_0}{m}} \ll 1.$$

Запишем приращение импульса в результате N соударений как $\Delta \mathbf{p} = \sum_{i=1}^N \delta \mathbf{p}^{(i)}$, где $\delta \mathbf{p}^{(i)}$ — импульс i -го удара. Возведём в квадрат и усредним по большому количеству частиц (или по большому количеству опытов с одной частицей). Аналогично выводу «закона \sqrt{N} » (1.5)

¹⁾Заметим, что при каждом ударе изменяется не только модуль, но и направление импульса. Однако максимальный угол рассеяния тяжёлой частицы на лёгкой определяется, как известно из механики, отношением масс: $\sin \varphi^{\max} = m_2/m_1 \ll \delta p_1/p_1$. Поэтому при столкновениях с «фоном» тяжёлая частица значительно быстрее меняет модуль скорости, нежели направление движения.

получим средний квадрат приращения импульса:

$$\overline{\Delta \mathbf{p}^2} = N \overline{\delta \mathbf{p}^2} \sim N m_0^2 \bar{v}_0^2.$$

Частица изменит своё направление, когда изменение импульса окажется порядка исходного: $\Delta \mathbf{p}^2 \sim m^2 \bar{v}^2$. Видно, что это произойдёт за

$$N_T \sim \left(\frac{m \bar{v}}{m_0 \bar{v}_0} \right)^2 = \frac{m}{m_0}$$

столкновений. Следовательно, средняя длина пробега тяжёлой частицы, на которой частица меняет своё направление движения, по порядку величины равна

$$\lambda'_T \sim N_T \lambda_T \sim \frac{m}{m_0} \frac{\bar{v}}{\bar{v}_0} \cdot \frac{1}{n_0 \sigma} = \sqrt{\frac{m}{m_0}} \cdot \frac{1}{n_0 \sigma}. \quad (3.1)$$

Таким образом, хотя длина свободного пробега тяжёлой частицы в лёгком газе (в термодинамическом равновесии) в $\sqrt{m/m_0}$ раз меньше, чем $\lambda \sim 1/n\sigma$, *эффективная* длина пробега, на которой значимо меняется её направление движения, оказывается в $\sqrt{m/m_0}$ раз *больше*.

Задача 24. α -частицы от радиоактивного источника проникают в воздухе на глубину не более $\ell \sim 10$ см (при нормальных условиях). Оценить по порядку величины эффективное сечение столкновения α -частиц с молекулами воздуха. Считать, что при каждом ударе α -частицы из молекулы выбивается один электрон. Начальная кинетическая энергия альфа-частицы значительно превосходит как энергию ионизации, так и тепловую энергию молекул воздуха. Ядерными столкновениями пренебречь.

Коэффициент диффузии. При малой концентрации примеси ($n \ll n_0$) фон по-прежнему можно считать в среднем стационарным. Необходимо только учесть, что его частицы участвуют в хаотическом тепловом движении. Поэтому все результаты § 2.1 сохраняют силу при условии замены свободного пробега λ на выражение (3.1). Таким образом, распространение тяжёлой примеси подчиняется закону Фика с коэффициентом диффузии

$$D_T = \frac{1}{3} \lambda'_T \bar{v} \sim \frac{1}{3} \frac{\bar{v}_0}{n_0 \sigma}, \quad (3.2)$$

где \bar{v}_0 — средняя тепловая скорость движения фоновых (лёгких) частиц, n_0 — концентрация фона, σ — взаимное сечение столкновения частиц разных сортов. Примечательно, что коэффициент диффузии тяжёлых частиц не зависит от их массы.

Замечание. Сравнивая (2.4) и (3.2), видим, что несмотря на различные физические детали процессов, коэффициенты диффузии лёгкой и тяжёлой примесей совпадают (то есть для двух газов с существенно разными массами молекул коэффициент диффузии один как при $n_1 \gg n_2$, так и при $n_1 \ll n_2$). На самом деле это свойство есть частный случай общего соотношения, которое мы докажем ниже: в двухкомпонентной смеси коэффициенты диффузии каждого компонента одинаковы и не зависят от отношения их концентраций.

Задача 25. Размер пылинок в воздухе лежит в диапазоне 0,1–10 мкм. Можно ли пользоваться (3.2) для определения коэффициента диффузии пыли при условиях, близких к нормальным?

Задача 26. Из квантовой механики известно, что электроны в металлах могут быть описаны как вырожденный идеальный газ частиц массы m_e , имеющих кинетическую энергию ε (*энергия Ферми*), значительно превосходящую тепловую ($\varepsilon \gg k_B T$). При низких температурах электроны могут рассеиваться на тепловых флуктуациях решётки на малый угол $\alpha \sim T/\theta \ll 1$, где θ — известная константа (*температура Дебая*). Считая известным среднее время свободного пробега τ электрона, оценить его подвижность.

Примесь произвольной массы. Объединим результаты (2.5) и (3.2) в единую формулу для коэффициента диффузии примеси произвольной массы. Для оценки среднего изменения импульса за одно соударение воспользуемся известным из механики результатом: в системе центра инерции двух соударяющихся частиц импульс каждой из них равен произведению приведённой массы на их относительную скорость: $\mathbf{p}'_1 = -\mathbf{p}'_2 = \mu \mathbf{v}_{\text{отн}}$, а после соударения эти импульсы поворачиваются на некоторый угол $\theta \in [0, \pi]$. Поэтому можно принять, что в среднем изменение импульса за одно соударение есть величина порядка $|\delta \mathbf{p}| \sim \mu \bar{v}_{\text{отн}}$.

Задача 27. Неподвижная сфера бомбардируется однородным пучком частиц массы μ , движущихся со скоростью u с концентрацией в пучке n . Рассчитать средний импульс, передаваемый частицами потока сфере. Удары считать упругими.

Число соударений, необходимое для изменения направления движения частицы, оценим так же, как при выводе (3.1):

$$N \sim \left(\frac{m \bar{v}}{\mu \bar{v}_{\text{отн}}} \right)^2 = \frac{m}{\mu}.$$

В пределе $m \ll m_0$ имеем $N \sim 1$ и, наоборот, $N \sim m/m_0$ при $m \gg m_0$. Таким образом, имеем единую оценку коэффициента диффузии примеси в газе:

$$D_{\text{пр}} \simeq \frac{1}{3} \frac{\bar{v}_{\text{отн}}}{n_0 \sigma}. \quad (3.3)$$

§ 3.2. Взаимная диффузия

До сих пор мы рассматривали диффузию примеси, пренебрегая её влиянием на течение «фона». В общем случае многокомпонентной смеси, когда концентрации компонентов n_i не малы, диффузию необходимо рассматривать *согласованным* образом с учётом взаимодействия всех компонентов. С гидродинамической точки зрения компоненты испытывают взаимные силы трения, что приводит к тому, что потоки *каждого* из них зависят от градиентов концентраций *всех* остальных составляющих

смеси. Это можно записать как

$$\mathbf{j}_i = - \sum_{k=1}^N D_{ik} \nabla n_k, \quad i = 1 \dots N, \quad (3.4)$$

где D_{ik} — взаимные коэффициенты диффузии i -го и k -го компонентов, N — число различных компонентов.

Закон Фика для бинарной смеси

Остановимся на простейшем случае диффузии в двухкомпонентной (*бинарной*) смеси газов. Примем, что в системе выполнены условия механического и теплового равновесия (т. е. давление и температура всюду одинаковы), так что перенос вещества обусловлен только перепадом концентраций.

Рассмотрим обобщенный закон Фика (3.4) применительно к бинарной смеси в одномерном случае:

$$j_1 = -D_{11} \frac{\partial n_1}{\partial x} - D_{12} \frac{\partial n_2}{\partial x}, \quad j_2 = -D_{21} \frac{\partial n_1}{\partial x} - D_{22} \frac{\partial n_2}{\partial x}.$$

Покажем, что систему можно упростить, сократив количество независимых коэффициентов диффузии до одного, и вычислим его.

Поместим смесь в закрытый неподвижный сосуд конечного объёма. В равновесии суммарная концентрация не должна зависеть от x или t : $n = n_1 + n_2 = \frac{P}{k_B T} = \text{const}$. Дифференцируя по x , получим, что градиенты концентраций должны быть противоположны: $\frac{\partial n_1}{\partial x} = -\frac{\partial n_2}{\partial x}$. Далее учтём, что всюду должен быть постоянен суммарный поток частиц: $j = j_1 + j_2 = \text{const}$ — в противном случае происходило бы накопление частиц в некоторых областях и нарушилось условие стационарности, — причём $j = 0$, поскольку на границе закрытого сосуда полный поток должен обращаться в нуль. Выполнение этих двух условий возможно, если $D_{11} - D_{12} = D_{22} - D_{21} \equiv D$, и закон Фика для бинарной смеси принимает упрощённый вид:

$$j_1 = -D \frac{\partial n_1}{\partial x}, \quad j_2 = -D \frac{\partial n_2}{\partial x}, \quad (3.5)$$

где D — единый коэффициент взаимной диффузии двух газов.

Нетрудно видеть, что в неограниченной среде закон (3.5) имеет место в системе отсчёта, в которой газ покоится ($j = 0$).

Замечание. Вообще говоря, если частицы смеси имеют разные массы, то в результате диффузии центр масс системы должен прийти в движение (иными словами, поток массы в закреплённом сосуде не будет равен нулю). Если скорость течения меняется во времени, то и центр масс должен испытывать ускорение, которое может возникнуть

только благодаря градиенту суммарного давления в газе. Таким образом, условие механического равновесия $P = \text{const}$ является *приближением* (если только речь не идет о самодиффузии, где перенос массы отсутствует, см. §3.4), и мы предполагаем, что перемешивание компонентов идет достаточно медленно, так что *ускорением центра масс смеси можно пренебречь*.

Коэффициент диффузии в бинарной смеси

Пусть теперь n_1 и n_2 не малы. Из вывода, проведенного в §2.1, видно, что малость одной из концентраций была использована дважды: 1) мы пренебрегли течением «фона», считая его практически неподвижным, 2) при подсчёте длины свободного пробега мы считали, что примесь сталкивается в основном с частицами фона. Рассмотрим, как обойти эти обстоятельства и обобщить вывод на произвольное соотношение между n_1 и n_2 .

Обозначим средние скорости диффузионных потоков (3.5) как

$$u_i \equiv \frac{j_i}{n_i} \quad (i = 1, 2).$$

Заметим, что для применимости всех дальнейших рассуждений эти скорости должны быть малы по сравнению со средними тепловыми скоростями движения частиц, $u_i \ll \bar{v}_i$ (см. также §3.7). Исходя из того, что в закрытом сосуде в условиях механического равновесия суммарный поток частиц должен быть равен нулю: $j = j_1 + j_2 = 0$, запишем

$$n_1 u_1 + n_2 u_2 = 0. \quad (3.6)$$

Чтобы можно было считать один из компонентов (например, второй) неподвижным фоном, просто перейдём в систему отсчёта, движущуюся с его средней скоростью потока u_2 . Уточним, что таким образом мы фиксируем *течение* «фона», но не положение каждой его частицы в пространстве (то есть обнуляется средняя скорость потока $u'_2 = 0$, но не средняя скорость теплового движения \bar{v}_2). Что касается расчёта длины пробега, примем пока без доказательства, что при диффузии не нужно учитывать столкновения частиц одного сорта друг с другом, а физически значимой оказывается только *длина пробега относительно столкновений с частицами противоположного сорта* (см. §3.3).

Обозначим «собственный» (или *внутренний*) коэффициент диффузии 1-го газа на неподвижном фоне 2-го как D'_1 . Согласно формуле (3.3), независимо от отношения масс компонентов справедливо

$$D'_1 \simeq \frac{1}{3} \frac{\bar{v}_{\text{отн}}}{n_2 \sigma}$$

(аналогично $D'_2 \simeq \frac{1}{3} \frac{\bar{v}_{\text{отн}}}{n_1 \sigma}$). Диффузионный поток первого компонента в системе отсчёта второго равен

$$j'_1 = -D'_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} = n_1 u'_1.$$

Возвращаясь в лабораторную систему, найдём: $u'_1 = u_1 - u_2 = u_1 \left(1 + \frac{n_1}{n_2}\right)$, откуда

$$j_1 = n_1 u_1 = -\frac{n_1 u'_1}{1 + \frac{n_1}{n_2}} = -\frac{n_2}{n} D'_1 \frac{\partial n_1}{\partial x},$$

где $n = n_1 + n_2$. Аналогично рассматриваем поток второго компонента в системе отсчёта первого. Получаем, что коэффициент взаимной диффузии в бинарной смеси равен $D = \frac{n_2}{n} D'_1 = \frac{n_1}{n} D'_2$, откуда

$$D \simeq \frac{1}{3} \frac{\bar{v}_{\text{отн}}}{n \sigma}. \quad (3.7)$$

Здесь, напомним, $\bar{v}_{\text{отн}}$ — средняя относительная скорость (1.23), $n = n_1 + n_2$ — суммарная концентрация, $\sigma \equiv \sigma_{12}$ — сечение столкновения частиц разных сортов. Примечательно, что результат не зависит от пропорций компонентов n_1/n_2 и обратно пропорционален суммарному давлению, что хорошо согласуется как с опытом, так и с результатами строгой газокинетической теории.

Замечание. Строгая газокинетическая теория также даёт в первом приближении формулу (3.7) с точностью до небольшого ($\sim 10\%$) отличия в численном множителе. В следующих приближениях появляется слабая зависимость этого множителя от пропорций смеси n_1/n_2 и отношения масс m_1/m_2 , однако при этом в модели твёрдых шариков отклонение D от (3.7) не превышает 18% во всём диапазоне параметров. Коэффициент «1/3» является строгим в пределе лёгкой примеси $n_1 \ll n_2$ и $m_1 \ll m_2$. В §3.5 найдены оценки коэффициентов подвижности в бинарной смеси, которые с учётом соотношения Эйнштейна также подтверждают результат (3.7).

Задача 28. Выразить связь потоков с градиентами концентраций компонентов бинарной смеси в безграничной среде.

Задача 29. Найти плотность потока массы при диффузии в неподвижно закреплённом сосуде.

§ 3.3. Влияние «собственных» столкновений

Остановимся отдельно на важном вопросе влияния столкновений частиц одного сорта друг с другом на процесс их диффузии. Использованные при выводе (3.7) выражения для длины свободного пробега учитывают только столкновения частиц разного сорта. Покажем, что столкновения тождественных частиц не приводят к изменениям в переносе вещества.

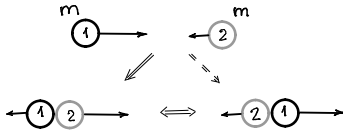


Рис. 3.2

Рассмотрим для простоты лобовое столкновение двух частиц одинаковой массы (рис. 3.2). Результатом столкновения, как известно из механики, является обмен импульсами между частицами. Однако, поскольку они *тождественны*, итоговая картина эк-

вивалентна тому, что соударение не происходило вовсе и частицы прошли друг через друга насквозь (ср. рис. 3.2 справа и слева). Таким образом, факт столкновения никак не отразился на переносе вещества в пространстве. Аналогично для случая произвольного столкновения: из закона сохранения импульса для частиц одинаковой массы ($\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}'_1 + \mathbf{v}'_2$) непосредственно следует, что в каждом элементарном акте столкновения суммарная плотность потока вещества не меняется²⁾.

К тому же выводу приходим, если рассматривать диффузию как направленные течение компонентов, сдерживаемое их взаимным трением (см. §2.3). Нетрудно видеть, что плотность потока частиц $\mathbf{j} = \rho \mathbf{u}$ есть не что иное, как их средняя *плотность импульса*. А поскольку при соударении частиц одного сорта их суммарный импульс измениться не может, не может измениться и их плотность потока. Иными словами, столкновения частиц одного сорта отвечают *внутренним* силам трения в пределах одного компонента, а значит, они не могут повлиять на среднюю скорость потока в силу третьего закона Ньютона.

§ 3.4. Самодиффузия

Самодиффузией называют диффузию в смеси одинаковых молекул. Принципиально, что если все молекулы в системе полностью идентичны (простой газ), их диффузию на макроскопическом уровне наблюдать *невозможно*. Тем не менее, если каким-либо образом пометить группу молекул (например, некоторые молекулы могут быть переведены в возбужденное состояние), можно наблюдать их перемешивание в объёме газа как результат взаимной диффузии двух компонентов с близкими свойствами. Коэффициент самодиффузии найдём из (3.7) при $m_1 = m_2$:

$$D_s \simeq \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{\bar{v}}{n\sigma}. \quad (3.8)$$

Замечание. Оценка (3.8) даёт для самодиффузии неплохое согласие со строгой теорией (в пределах $\sim 10\%$). Если же записать, как это нередко делается в учебниках, $D_s = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}$, где $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$, то получим уже ошибку порядка 50%.

²⁾При этом среднее изменение плотности потока энергии или импульса не будет равно нулю, поэтому при расчёте коэффициентов вязкости и теплопроводности нужно использовать длину пробега, учитывающую *все* столкновения.

Важно, что коэффициент самодиффузии описывает лишь перемешивание составляющих газа друг относительно друга, но не течение всего газа как целого. Действительно, если разбить (например, мысленно) простой газ на две подсистемы с концентрациями n_1 и n_2 , то условие механического равновесия при отсутствии внешних сил $P = (n_1 + n_2)k_B T = \text{const}$ будет означать, что $\frac{\partial n_1}{\partial x} = -\frac{\partial n_2}{\partial x}$, то есть согласно (3.5) полный поток вещества равен нулю: $j = j_1 + j_2 = 0$. С другой стороны, если в чистом газе по какой-либо причине возникнет градиент суммарной концентрации, это приведёт не к возникновению диффузионного потока, $j \neq -D_s \frac{\partial n}{\partial x}$ (напомним, что для диффузии обязательно наличие столкновений и, следовательно, трения о некоторую стороннюю среду, см. § 2.3), а к нарушению условия механического равновесия и появлению градиента давления $\frac{\partial P}{\partial x} = k_B T \frac{\partial n}{\partial x}$, который в свою очередь вызовет направленное течение газа согласно законам гидродинамики, причём существенно более быстрое, нежели диффузия.

§ 3.5. Подвижность в бинарной смеси

Подвижность тяжёлой частицы. Рассмотрим сферическую частицу поперечного сечения σ , движущуюся поступательно с небольшой постоянной скоростью u в газе точечных частиц массы m_0 , имеющих тепловую скорость $\bar{v}_0 = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}} \gg u$. Найдём среднюю силу сопротивления среды, действующую на эту частицу.

Для оценки можно принять, что искомая сила равна произведению частоты ударов о сферу $\bar{z} = n_0 \sigma \bar{v}_0$ (см. (1.19)) на средний импульс частиц налетающего потока $\bar{p} \sim m_0 u$, то есть

$$\bar{\mathbf{F}} \sim -\bar{z} m_0 \mathbf{u} = -n_0 \sigma \bar{v}_0 m_0 \mathbf{u}. \quad (3.9)$$

Строгий расчёт показывает, что это выражение является точным (см. ниже). Таким образом, подвижность тяжёлой частицы равна

$$b_T = \frac{1}{\bar{z} m_0} = \frac{1}{n_0 \sigma m_0 \bar{v}_0}.$$

Из соотношения Эйнштейна (2.10) имеем коэффициент диффузии тяжёлой примеси:

$$D_T = \frac{1}{n_0 \sigma} \frac{k_B T}{m_0 \bar{v}_0} = \frac{\pi}{8} \frac{\bar{v}_0}{n_0 \sigma}. \quad (3.10)$$

Видно, что этот результат совпадает с (3.2) с точностью до небольшого отличия в численном коэффициенте $\frac{\pi}{8} \simeq 0,39$ (отметим, что (3.10) — строгий результат для диффузии тяжёлой примеси в модели твёрдых шариков [5]).

Расчёт средней силы сопротивления. Выделим группу частиц, имеющих в лабораторной системе проекцию скорости на горизонтальную ось $[v_x; v_x + dv_x]$. Их концентрация равна $\delta n = n f_x(v_x) dv_x$, где $f_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T/m}} e^{-mv_x^2/2k_B T}$ — распределение по x -проекциям скоростей (индекс «0» для краткости опускаем). Согласно результату задачи 27 (см. с. 34), их вклад в силу воздействия на сферу равен

$$dF_x = \pm \delta n \sigma m v_x'^2.$$

Направление силы определяется знаком относительной скорости: $v_x' = v_x - u$. Для получения результирующей силы необходимо проинтегрировать dF_x по всем значениям проекции скорости. Для упрощения вычислений сразу воспользуемся малостью u . Тогда

$$f_x(v_x) = f_x(v_x' + u) \simeq f_x(v_x') + u \left. \frac{\partial f_x}{\partial v_x} \right|_{v_x'} = f_x(v_x') \cdot \left(1 - u \frac{mv_x'}{k_B T} \right).$$

Отсюда после вычисления интегралов можно получить

$$\bar{F}_x = n \sigma m \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{sgn} v_x' \cdot v_x'^2 f_x(v_x) dv_x' = -2un\sigma m \int_0^{\infty} \frac{mv_x'}{k_B T} v_x'^2 f_x(v_x') dv_x' = -un\sigma m \bar{v}.$$

Общий случай. Обобщим вывод на произвольное отношение масс и концентраций. Рассмотрим два потока частиц массой m_1 и m_2 , движущиеся по одной оси со средними направленными скоростями u_1 и u_2 . Отметим, что эти скорости должны быть малы по сравнению со средними тепловыми скоростями частиц $u_{1,2} \ll \bar{v}_{1,2} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{1,2}}}$ — тогда отклонение от состояния термодинамического равновесия будет малым, и можно считать, что скорость каждой частицы складывается из хаотической составляющей, имеющей максвелловское распределение при температуре T , и малой направленной составляющей u_1 или u_2 движения вместе с потоком.

Воспользуемся известным из механики результатом: взаимодействие двух частиц разной массы можно рассчитать, рассматривая частицу приведённой массы $\mu = (m_1^{-1} + m_2^{-1})^{-1}$, взаимодействующую с неподвижным рассеивающим центром. Скорость эквивалентной частицы при этом должна быть равна относительной скорости частиц $\mathbf{v}_{\text{отн}} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$. Задача о взаимодействии двух потоков также сводится к нахождению силы трения потока частиц массы μ о неподвижные рассеивающие центры. Решение даёт формула (3.9), где надо заменить \mathbf{u} на среднюю относительную скорость потоков $\mathbf{u}_{\text{отн}} = \mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1$, \bar{v} — на среднюю относительную тепловую скорость $\bar{v}_{\text{отн}}$, а вместо n подставить концентрацию частиц противоположного сорта:

$$\mathbf{F}_1 \simeq -n_2 \sigma \bar{v}_{\text{отн}} \mu (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2), \quad \mathbf{F}_2 \simeq -n_1 \sigma \bar{v}_{\text{отн}} \mu (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1).$$

Замечание. Неравенство сил $\mathbf{F}_1 \neq -\mathbf{F}_2$ не противоречит третьему закону Ньютона. Противоположны и равны должны быть *объёмные плотности сил* взаимодействия компонентов, что в данном случае и имеет место:

$$n_1 \mathbf{F}_1 = -n_2 \mathbf{F}_2.$$

Воспользуемся теперь условием (3.6) отсутствия течения газа как целого, тогда $\mathbf{u}_2 = -\frac{n_1}{n_2} \mathbf{u}_1$ и

$$\mathbf{F}_1 \simeq -n\sigma\mu\bar{v}_{\text{отн}}\mathbf{u}_1, \quad \mathbf{F}_2 \simeq -n\sigma\mu\bar{v}_{\text{отн}}\mathbf{u}_2,$$

где $n = n_1 + n_2$. Отсюда видно, что взаимные подвижности компонентов бинарной смеси одинаковы:

$$b_1 = b_2 \simeq \frac{1}{n\sigma\mu\bar{v}_{\text{отн}}}.$$

Коэффициент диффузии выразим из соотношения Эйнштейна:

$$D = k_B T b \simeq \frac{1}{n\sigma} \frac{k_B T}{\mu\bar{v}_{\text{отн}}} = \frac{\pi \bar{v}_{\text{отн}}}{8 n \sigma}. \quad (3.11)$$

Мы вновь получили (3.7) с точностью до небольшого ($\sim 18\%$) отличия в численном коэффициенте. Как видно из структуры вывода, формула (3.11) наиболее точна для диффузии тяжёлой примеси ($m_1 \gg m_2$ и $n_1 \ll n_2$), тогда как (3.7) лучше подходит для лёгкой примеси.

Замечание. Проведённый вывод ещё раз подтверждает необходимость учёта при описании диффузии только столкновений частиц разного сорта — ясно, что никаких сил собственного трения в течении одного компонента возникнуть не может (если средние скорости течений двух групп молекул равны между собой: $u_2 = u_1$, то и их средняя сила трения равна нулю).

§ 3.6. Термодиффузия

Термодиффузией называют перенос компонентов смеси под влиянием перепада температуры.

Замечание. Явление термодиффузии было открыто значительно позже, чем остальные явления переноса. Причиной тому, видимо, послужила работа Максвелла, в которой он ради простоты вычислений выбрал модельный потенциал взаимодействия молекул таким образом, что термодиффузионное слагаемое обратилось в нуль (см. ниже). Авторитет Максвелла был столь велик, что пропавшее слагаемое было обнаружено лишь полвека спустя как раз на примере модели газа Лоренца. До сих пор многие учебники общей физики избегают термодиффузии. Постараемся показать, что на уровне элементарных оценок явление термодиффузии может быть рассмотрено теми же методами, что и диффузия.

Ограничимся задачей о термодиффузии примеси лёгких частиц, масса которых m значительно меньше частиц «фона» ($m \ll m_0$). Пусть температура в системе распределена неоднородно и зависит от координаты³⁾. Положим, что выполнено условие механического равновесия, то есть давление $P_0 = n_0 k_B T = \text{const}$ постоянно, и в газе присутствует примесь малой концентрации $n \ll n_0$.

³⁾При этом отклонение системы от равновесия, как обычно, должно быть не велико, так что можно говорить о *локальном тепловом равновесии* в каждой точке, а значит, и об определённом распределении температуры в пространстве $T(x)$.

Повторим вывод диффузионного потока из §2.1 с учётом того, что с координатой меняется не только концентрация $n(x)$, но и температура $T(x)$, а значит, и средняя скорость теплового движения молекул примеси $\bar{v}(x)$. Суммарная плотность потока частиц, учитывающая как просто диффузию, так и термодиффузию, равна

$$j \sim - \left(\frac{1}{3} n \bar{v} \right) \Big|_{x-\lambda}^{x+\lambda} = -\frac{1}{3} \lambda \frac{\partial}{\partial x} (n \bar{v}). \quad (3.12)$$

(здесь мы использовали корректный для модели газа Лоренца численный коэффициент «1/3»). Полученное выражение отличается от обычного диффузионного потока (см. (2.3)) лишь тем, что \bar{v} осталась под знаком производной, поскольку она теперь зависит от x .

Выделим термодиффузионное слагаемое. Воспользуемся тем, что средняя тепловая скорость пропорциональна корню из температуры $\bar{v} \propto T^{1/2}$, а значит, $\frac{\partial \bar{v}}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{\bar{v}}{T} \frac{\partial T}{\partial x}$. Тогда

$$j = -D \left(\frac{\partial n}{\partial x} + \frac{n}{2T} \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (3.13)$$

где $D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}$.

Второе слагаемое (3.13) можно было бы отождествить с термодиффузией, однако традиционно поступают по-другому. Вводят *относительную* концентрацию $c = n/n_0$ и записывают поток частиц как

$$j = -n_0 \left(D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{D_T}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (3.14)$$

где с термодиффузией отождествляют второе слагаемое, и D_T называют *коэффициентом термодиффузии*.

Найдём выражение для D_T модели Лоренца, сравнив (3.13) с (3.14). Из условия механического равновесия $n_0 k_B T = \text{const}$ имеем $\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x}$, откуда получаем

$$D_T = -\frac{1}{2} c D \quad (3.15)$$

— коэффициент термодиффузии лёгкой примеси в модели твёрдых шариков. Отметим, что полученное значение D_T в точности совпадает со строгим расчётом кинетической теории [5].

Замечание. Видно, что в приближении твёрдых шариков вторые слагаемые (3.13) и (3.14) равны по величине, но противоположны по знаку. Это связано с указанной неоднозначностью разделения диффузии и термодиффузии и отличием градиентов абсолютной и относительной концентраций: $\frac{\partial n}{\partial x} \neq \frac{\partial c}{\partial x}$. Это вызывает определённую путаницу в литературе, поэтому требуется внимательность при сравнении источников.

Пример. Найдём стационарное распределение лёгкой примеси в закрытой трубе, концы которой поддерживаются при разных температурах. В стационаре $j = 0$, поэтому установится распределение концентрации примеси $n(x)$, которое проще всего найти непосредственно из (3.12):

$$n\bar{v} = \text{const} \quad \rightarrow \quad n = \frac{\text{const}}{\sqrt{T}}.$$

Видно, что в абсолютном выражении лёгких частиц будет больше вблизи *холодного* конца. Важно подчеркнуть, что поскольку в механическом равновесии $P_0 = \text{const}$, то при неоднородном распределении температур $T(x)$ неоднородной также будет и концентрация фона. Как следствие, *относительная* концентрация лёгкой примеси

$$c = \frac{nk_B T}{P_0} = \text{const} \cdot \sqrt{T},$$

наоборот, должна быть выше в областях с *большой* температурой. На практике термодиффузия может быть использована, например, для разделения изотопов, фракционирования нефти и т. п.

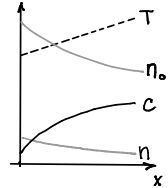


Рис. 3.3

Зависимость термодиффузии от характера взаимодействия частиц

Явление термодиффузии примечательно тем, что не только величина, но и знак коэффициента термодиффузии D_T зависит от характера взаимодействия молекул между собой.⁴⁾

Отличие молекул от твёрдых шариков и существование некоторого закона взаимодействия $F(r)$ между ними проявляется как зависимость эффективного сечения столкновения от относительной скорости частиц $\sigma(v)$. Причем, как было найдено в задаче 12 (см. с. 15), при степенной зависимости потенциала отталкивания $U \propto 1/r^n$ (сила $F \propto 1/r^{n+1}$) сечение зависит от скорости как $\sigma \propto 1/v^\beta$, где $\beta = 4/n$.

Таким образом, от скорости частицы также начинает зависеть и её длина свободного пробега: $\lambda(v) = \frac{1}{n_0 \sigma(v)}$, что несколько усложняет задачу расчета кинетических коэффициентов. Воспользуемся тем, что ввиду малости концентрации примеси диффузию частиц с разными скоростями можно рассматривать независимым образом. Выделим группу частиц, имеющих скорость $[v; v+dv]$. Их число в единице объёма равно $\delta n = n f dv$, где $n = n(x)$ — объёмная концентрация примеси, $f = f(v, T)$ — распределение по скоростям, которое зависит от температуры как от параметра, которая в свою очередь зависит от координаты: $T = T(x)$. Тогда аналогично (3.12) запишем вклад в поток через плоскость $x = 0$ от рассматри-

⁴⁾ Отметим, что коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности *всегда* положительны — в противном случае было бы нарушено второе начало термодинамики, поскольку именно за счёт этих процессов слабо неравновесная система пытается вернуться в состояние равновесия.

ваемой группы частиц:

$$\delta j = -\frac{1}{3} \frac{v}{n_0 \sigma} \frac{\partial(nf)}{\partial x} dv.$$

Суммируя по всем возможным скоростям, найдём общее выражение для плотности потока частиц:

$$j = -\frac{1}{3n_0} \int_0^{\infty} \frac{v}{\sigma} \frac{\partial(nf)}{\partial x} dv = -\frac{1}{3n_0} \frac{\partial}{\partial x} \left[n \int_0^{\infty} \frac{v}{\sigma} f dv \right] = -\frac{1}{3n_0} \frac{\partial}{\partial x} \left[n \left\langle \frac{v}{\sigma} \right\rangle \right],$$

где угловые скобки обозначают усреднение по распределению Максвелла.

Рассмотрим частные случаи. Полагая сперва температуру постоянной, получаем закон Фика и коэффициент диффузии, учитывающий зависимость сечения от скорости:

$$j_{\text{диф}} = -D \frac{\partial n}{\partial x}, \quad D = \frac{1}{3n_0} \left\langle \frac{v}{\sigma} \right\rangle = \frac{1}{3} \langle \lambda v \rangle.$$

И, наоборот, полагая $c = \text{const}$, с учётом постоянства давления $P_0 = n_0 k_B T$ находим термодиффузионную составляющую потока:

$$j_{\text{ТД}} = -\frac{c}{3n_0} \frac{\partial}{\partial x} \left[n_0 \left\langle \frac{v}{\sigma} \right\rangle \right] = -\frac{cT}{3} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{T} \left\langle \frac{v}{\sigma} \right\rangle \right] = -\frac{cT}{3} \frac{d}{dT} \left\langle \frac{v}{\sigma T} \right\rangle \cdot \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Соответственно, коэффициент термодиффузии равен:

$$D_T = -\frac{cT^2}{3n_0} \frac{d}{dT} \left\langle \frac{v}{\sigma T} \right\rangle. \quad (3.16)$$

Проанализируем знак D_T в (3.16). Пусть $\sigma \propto 1/v^\beta$. Тогда видно, что если $\beta = 1$, то $\langle v/\sigma \rangle \propto \langle v^2 \rangle \propto T$ и термодиффузионная составляющая потока (3.16) тождественно обращается в нуль. Если $\beta < 1$ (в частности, для твёрдых шариков $\beta = 0$), то коэффициент термодиффузии будет отрицателен, $D_T < 0$, и термодиффузионная составляющая потока направлена по градиенту температуры — от холодных областей к горячим. И наоборот, при $\beta > 1$ (например, для электронов или ионов в плазме $U \propto 1/r$, $\sigma \propto 1/v^4$) имеем $D_T > 0$ и поток будет направлен в обратную сторону — против градиента T .

Задача 30. Выразить зависимость коэффициента диффузии D лёгкой примеси от температуры при заданном давлении для частиц, отталкивающихся на малых расстояниях по закону $F \propto 1/r^{13}$ (модель Леннарда-Джонса). Найти термодиффузионное отношение D_T/D и определить его знак.

Задача 31. Определить температурную зависимость вязкости и теплопроводности чистого газа в модели Леннарда-Джонса (см. предыдущую задачу). Теплоёмкость при постоянном объёме считать не зависящей от температуры.

§ 3.7. Применимость диффузионного приближения

Полученные нами диффузионные законы переноса и кинетические коэффициенты (диффузии, вязкости, теплопроводности) имеют, как и любая физическая теория, ограниченную область применимости. Проведенное рассмотрение касалось пока только диффузионных явлений в *газах*, причем газ мы полагали идеальным и состоящим из твёрдых шариков при незначительном отклонении от равновесия. Обсудим эти ограничения.

Модель твёрдых шаров позволяет оценивать коэффициенты переноса по порядку величины и правильно описывает их зависимость от концентрации и давления. Однако в общем случае необходимо учитывать зависимость среднего сечения столкновений $\sigma(T)$ от температуры. При этом относительные значения кинетических коэффициентов

$$\frac{4}{3} \frac{\eta}{\rho D_s} \approx \frac{2}{5} \frac{mk}{C_v \eta} \approx 1$$

почти не зависят от температуры и хорошо согласуются с опытом.

Идеальный газ. При переходе к плотным газам (например, находящимся вблизи критической точки) и, тем более, к жидкостям выражения для коэффициентов могут потребовать существенной модификации. Тем не менее сами законы Фика (2.1), Ньютона (2.16) и Фурье (2.18), как правило, остаются справедливы. Стоит отметить, что идеальное газовое приближение не ограничивается собственно газами: аналогичные модели встречаются в физике твёрдого тела (электронный газ, газ «фононов» и др.), физике плазмы и др.

Отклонение от равновесия. Сказанное выше справедливо, если не нарушено наиболее существенное ограничение на применимость всего подхода: *отклонение системы от равновесного состояния должно быть малым*. Где-то мы пользовались этим условием неявно: в частности, понятие температуры и распределение Максвелла по скоростям имеют смысл, строго говоря, только в состоянии термодинамического равновесия. При этом диффузия, вязкость и теплопроводность есть процессы неравновесные — именно благодаря им равновесие в конечном итоге и достигается.

Малость отклонения от равновесия в процессе диффузии обеспечивается, если средние скорости возникающих потоков вещества много меньше средней тепловой скорости:

$$u = j/n \ll \bar{v}. \quad (3.17)$$

В газах $j \sim \lambda \bar{v} \frac{\partial n}{\partial x}$, поэтому для них (3.17) может быть переписано как

$$\frac{\lambda}{n} \frac{dn}{dx} \ll 1. \quad (3.18)$$

Полученное означает малость относительного перепада концентрации на расстоянии λ . Нетрудно проверить, что аналогичное условие для вязкости и теплопроводности касается относительного перепада скорости течения или температуры. Таким образом, в газах должен быть *мал относительный перепад параметров газа на расстояниях порядка длины свободного пробега*. При значительном отклонении от термодинамического равновесия — когда параметры газа испытывают значительные перепады на масштабах свободного пробега — теряют смысл не только выражения для кинетических коэффициентов, но оказываются неприменимы «диффузионные» законы переноса вещества, импульса и энергии. Общей теории, которая бы описывала процессы переноса при сильных отклонениях от равновесия, на сегодня не существует.

4. ДИФФУЗИЯ КАК ПРОЦЕСС СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ

В этом разделе процесс диффузии будет рассмотрен с точки зрения отдельной частицы. Ключевым свойством, приводящим на макроскопическом уровне к диффузионному переносу вещества, является хаотичный характер движения каждой частицы. Мы построим несколько вероятностных моделей, называемых моделями *случайных блужданий*, — в рамках которых получим закон Фика и вычислим коэффициенты диффузии облака таких частиц. Важным преимуществом подхода является его общность: задавая различные вероятностные законы, можно исследовать широкий круг явлений случайного переноса, отнюдь не ограничивающийся диффузией в газах.

§ 4.1. Одномерное случайное блуждание

Рассмотрим случайные блуждания частицы, совершающей последовательно скачки вправо или влево вдоль прямой x . В литературе эта задача известна как «задача о пьяном матросе» (*drunk sailor's random walk*). Её простейший вариант, когда скачки совершаются на фиксированные расстояния ± 1 , был рассмотрен в первой части пособия (см. §2).

Обобщим результат на случай, когда смещения λ_i , где i — номер шага, распределены по некоторому вероятностному закону. Будем, как и ранее, предполагать, что шаги совершаются *независимо* друг от друга, а их распределение *симметрично* по x .

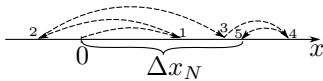


Рис. 4.1

Результирующее смещение за N шагов равно

$$\Delta x_N = \sum_{i=1}^N \lambda_i.$$

Проведём усреднение по большому числу блуждающих частиц (или по большому количеству опытов с одной частицей). Симметричность шагов означает, что среднее смещение равно нулю: $\langle \lambda_i \rangle = 0$ и $\langle \Delta x_N \rangle = 0$. Выразим средний квадрат смещения:

$$\langle \Delta x_N^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \lambda_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \lambda_i \lambda_j \rangle.$$

В силу независимости (см. §1) шагов при $i \neq j$ и их симметричности сумма перекрестных членов (второе слагаемое) обращается в нуль: $\langle \lambda_i \lambda_j \rangle = \langle \lambda_i \rangle \langle \lambda_j \rangle = 0$. Поскольку шаги распределены одинаково, $\langle \lambda_i^2 \rangle \equiv \langle \lambda^2 \rangle$. Таким образом, можно записать

$$\langle \Delta x_N^2 \rangle = N \langle \lambda^2 \rangle. \quad (4.1)$$

Иными словами, среднеквадратичное смещение за N шагов случайно блуждающей частицы в \sqrt{N} раз больше среднеквадратичного смещения за один шаг. Это утверждение, которое можно назвать «законом \sqrt{N} », распространяется на весьма широкий класс случайных блужданий при условии, что шаги являются независимыми и одинаково симметрично распределёнными случайными величинами, имеющими конечное среднеквадратичное отклонение.

Замечание. Отметим, что требование симметричности не столь принципиально: несимметричные независимые случайные блуждания сводятся к линейной комбинации диффузии и сноса с постоянной скоростью. Нарушение же независимости шагов может сильно исказить картину переноса, так что привычные диффузионные закономерности не будут справедливы. Существование конечного $\langle \lambda^2 \rangle$ также принципиально (см. п. 7).

Задача 32. Найти закон среднеквадратичного смещения частиц для несимметричного случайного блуждания с фиксированным шагом λ , в котором вероятность сделать шаг вправо равна $1/3$, а влево $2/3$.

Задача 33. Для одномерного симметричного блуждания с фиксированным шагом ± 1 найти вероятность оказаться в точке m после совершения N шагов.

§ 4.2. Коэффициент диффузии при случайных блужданиях

Рассмотрим облако частиц («толпу пьяных матросов»), совершающих через промежутки времени τ случайные скачки по узлам, расположенным вдоль оси x на расстоянии λ друг от друга. Ясно, что применительно к

газам параметры λ и τ являются аналогами длины и времени свободного пробега, а их отношение $v = \lambda/\tau$ соответствует тепловой скорости движения частиц.

Рассмотрим плоскость, расположенную посередине между двумя узлами, и рассчитаем плотность потока частиц через неё. Пусть для определённости плоскость находится в точке $x = 0$, а $N(x)$ — количество частиц, находящихся в данный момент в узле с координатой x . За время τ выделенную плоскость пересечёт слева направо половина частиц, находящихся в $x = -\lambda/2$, и справа налево — половина частиц из $x = \lambda/2$. По определению плотности потока

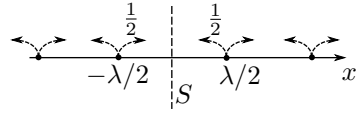


Рис. 4.2

$$j = \frac{\frac{1}{2}N(-\lambda/2) - \frac{1}{2}N(\lambda/2)}{\tau S} = -\frac{\lambda}{2\tau}n|_{-\lambda/2}^{+\lambda/2},$$

где S — площадь выбранного сечения, $n = N/(S\lambda)$ — концентрация (объёмная плотность) частиц. Считая, что на масштабах порядка длины пробега концентрация — плавно меняющаяся функция, воспользуемся разложением в ряд Тэйлора до линейного слагаемого: $n(\pm\frac{\lambda}{2}) = n(0) \pm \frac{\lambda}{2} \frac{\partial n}{\partial x}|_{x=0}$. В результате получаем одномерный закон Фика:

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (4.2)$$

где коэффициент диффузии D равен

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau}. \quad (4.3)$$

Конечно, в реальных системах пробег λ , как правило, не фиксирован, а является случайной величиной. В общем случае вместо λ^2 в (4.3) необходимо подставить средний квадрат смещения отдельной частицы $\lambda^2 \rightarrow \langle \lambda^2 \rangle$. Доказательство этого представлено ниже.

Случайные блуждания с непостоянным шагом. Рассчитаем плотность потока частиц через плоскость $x = 0$ при одномерных случайных блужданиях в случае, когда длина шага является случайной величиной. Пусть вероятность прыгнуть на расстояние $[\ell, \ell + d\ell]$ равна $w(\ell) d\ell$, где $w(\ell)$ — распределение по длинам пробега (см. §5). Вероятность прыгнуть влево или вправо по-прежнему считаем для простоты одинаковой.

Рассмотрим частицы, находящиеся в начальный момент на отрезке $[x, x + dx]$. Доля этих частиц, которые за следующий шаг пересекут плоскость $x = 0$, равна вероятности прыгнуть на расстояние $\ell > |x|$:

$$W(x) = \int_x^\infty w(\ell) d\ell.$$

Вклад от них в плотность потока равен

$$dj = \frac{W(x)n(x)dx}{2\tau}.$$

Просуммируем вклады по всей координатной оси с соответствующими знаками:

$$j = \int dj = \left(\int_{-\infty}^0 - \int_0^{\infty} \right) \frac{W(|x|)n(x)dx}{2\tau}.$$

Пусть функция $W(x)$ достаточно быстро убывает на расстояниях, превышающих среднюю длину пробега λ . Тогда можно считать, что основной вклад в интеграл даст область $[-\lambda; \lambda]$. В таком случае, если концентрация является плавной функцией координаты на масштабах λ , её можно разложить в ряд до линейного слагаемого (предлагаем читателю самостоятельно проверить, при каких условиях вклад в ответ от остальных членов разложения будет мал):

$$n(x) \simeq n(0) + x \cdot \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0} \quad \text{при } |x| \lesssim \lambda.$$

Вклад от первого слагаемого (константа $n(0)$) сокращается. Второе даёт

$$j = -\frac{\partial n}{\partial x} \cdot \frac{1}{2\tau} \left(\int_{-\infty}^0 + \int_0^{\infty} \right) |x|W(|x|)dx = -\frac{\partial n}{\partial x} \cdot \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} xW(x)dx.$$

Интегрируя по частям с учётом $\frac{dW}{dx} = -w$ окончательно получаем

$$j = -\frac{1}{\tau} \left(W(x) \frac{x^2}{2} \Big|_0^{\infty} + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} x^2 w(x) dx \right) \frac{\partial n}{\partial x} = -\underbrace{\frac{\langle \lambda^2 \rangle}{2\tau}}_D \frac{\partial n}{\partial x},$$

что и даёт обобщение формулы (4.3) для одномерных блужданий со случайной величиной шагов.

Отметим, что для справедливости полученного результата необходимо, чтобы выписанные интегралы сходились и существовало конечное значение $\langle \lambda^2 \rangle$. Это возможно, если функция $w(\ell)$ достаточно быстро убывает при $\ell \rightarrow \infty$, то есть вероятность совершать большие скачки мала. В противном случае закон Фика не выполняется, и коэффициент диффузии не определён (см. §7.2).

§ 4.3. Закон движения диффундирующих частиц

Используя полученные выше результаты, найдём закон смещения во времени отдельной случайно блуждающей частицы. За время t частица совершит $N = t/\tau$ скачков. Согласно (4.1) средний квадрат отклонения от исходного положения составит $\langle \Delta x^2 \rangle = \langle \lambda^2 \rangle t/\tau$, или с учётом (4.3) получаем соотношение

$$\boxed{\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt}, \quad (4.4)$$

называемое *законом Эйнштейна–Смолуховского*.

Таким образом, несмотря на то, что среднее значение смещения равно нулю, $\langle \Delta x \rangle = 0$, случайно блуждающая частица проводит большую часть

времени вдали от исходного положения, причем характерный размер области, в которой можно обнаружить частицу, растёт пропорционально корню из времени.

Формула (4.4) без труда обобщается на многомерный случай. Рассматривая диффузию в пространстве как независимое наложение одномерных случайных блужданий по каждой оси, найдём: на плоскости $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = \langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle = 2 \langle \Delta x^2 \rangle$ и, значит,

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = 4Dt; \quad (4.5)$$

в трёхмерном пространстве $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = 3 \langle \Delta x^2 \rangle$, и

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = 6Dt. \quad (4.6)$$

Подчеркнём, что найденные соотношения имеют вероятностный характер: для отдельной частицы они задают среднеквадратичное смещение частицы, где усреднение проводится либо по многократным опытам с одной частицей («усреднение по реализациям»), либо по большому количеству независимо диффундирующих частиц («усреднение по ансамблю»). Следовательно, для группы невзаимодействующих частиц, начинающих движение из одной точки, формулы (4.4)–(4.6) описывают изменение во времени среднеквадратичного размера получающегося «облака».

Задача 34. Под кроватью у студента лежит гнилая картошка. Оценить, через какое время студент почувствует запах, если конвективные потоки воздуха под кроватью отсутствуют.

Переход к стационару. Если диффузия происходит в ограниченной области размером R , то за время $t_p \gg R^2/D$ облако заполнит почти весь объём, и концентрация распределится в нём практически равномерно. Если в объёме есть источники или стоки диффундирующих частиц, то за указанное время система придёт в *стационарное* состояние — не зависящее от времени распределение потоков и концентраций. Таким образом, формулы (4.4)–(4.6) дают также и оценку для времени перехода системы с диффузией к равновесному (или стационарному) состоянию.

Общее выражение для коэффициента диффузии. Отметим интересную связь формул (4.3) и (4.4):

$$D = \frac{\langle \lambda^2 \rangle}{2\tau} \quad \leftrightarrow \quad D = \frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{2t}.$$

Они с точностью до обозначений одинаковы, однако исходный смысл, вкладываемый в них, различен: первая формула даёт значение коэффициента диффузии при известной длине и времени *одного* свободного пробега, а вторая устанавливает его связь со среднеквадратичным смещением частицы в результате *большого числа* свободных пробегов за известное

время. Однако буквенное совпадение позволяет объединить их в единое выражение:

$$D = \frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{2t} \quad (4.7)$$

(или $D = \langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle / (2st)$ в s -мерном случае). Здесь под $\langle \Delta x^2 \rangle$ теперь понимается среднее значение квадрата смещения частицы за некоторое произвольно выбранное время t , вплоть до времени между соударениями τ .

Формула (4.7) годится не только для расчёта среднеквадратичного смещения диффундирующей частицы (или расплывания облака частиц) при известном D , но и позволяет рассчитывать коэффициенты диффузии в более сложных моделях случайных блужданий.

Пример. Убедимся, что полученные выражения дают правильный результат для диффузии в газах. Разберём случай диффузии лёгкой примеси (см. §6) — для неё средний пробег не зависит от скорости частиц и равен $\lambda = 1/(n_0\sigma)$. Используя распределение по длинам пробега в газе $w(\ell) = e^{-\ell/\lambda}/\lambda$, найдём средний квадрат пробега:

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = \int_0^\infty \ell^2 e^{-\ell/\lambda} \frac{d\ell}{\lambda} = 2\lambda^2.$$

Пользуясь (4.7) в 3-мерном случае и усредняя $D = 2\lambda^2/6\tau = \frac{1}{3}\lambda v$ по скоростям, получаем

$$D = \frac{1}{3}\lambda \bar{v}. \quad (4.8)$$

что в точности совпадает с коэффициентом диффузии в модели Лоренца.

Задача 35. Найти коэффициент диффузии в двумерной модели Лоренца — диффузии на плоскости частиц радиуса r , массы m при поверхностной концентрации точечных рассеивающих центров n_0 и температуре системы T .

Задача 36. Оценить коэффициент диффузии D_\perp электронов в нейтральном газе поперёк сильного однородного магнитного поля $\mathbf{B} = \text{const}$. В отсутствие поля коэффициент диффузии равен D_0 . Температура электронов T .

Задача 37. Получить оценку коэффициента диффузии в жидкости в зависимости от температуры T . Использовать следующую модель: молекула примеси, окружённая молекулами растворителя, колеблется в параболической потенциальной яме с частотой ω_0 до тех пор, пока её кинетическая энергия из-за случайных флуктуаций не превысит пороговую величину E_A (энергия активации), после чего она совершает скачок в соседнюю «ячейку» на расстояние a . Квантовые эффекты не учитывать ($\hbar\omega_0 \ll k_B T \ll E_A$).

«Медленность» диффузии. При диффузии в газах частица от столкновения до столкновения движется со средней тепловой скоростью, однако её индивидуальное движение на масштабах значительно больших длины пробега невозможно описать какой-либо средней скоростью, поскольку траектория частицы хаотична. Тем не менее можно определить скорость «расплывания» облака частиц как

$$v_d \equiv \frac{d}{dt} \sqrt{\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle} = \sqrt{s \frac{D}{t}},$$

где $s = 1, 2, 3$ — размерность пространства.

Видно, что скорость диффузии замедляется по корневому закону. В газах максимальная скорость переноса вещества за счет диффузии не может превышать среднюю тепловую скорость молекул. Поскольку $D_{\text{газ}} \sim \lambda \bar{v}$, она достигается лишь на масштабах времени порядка времени свободного пробега $t \lesssim \tau$: $v_d \sim \bar{v}$. Отсюда имеем важное следствие: поскольку возмущения давления распространяются в газах со скоростью звука, которая, в свою очередь, совпадает по порядку величины со средней тепловой скоростью молекул, $c_{\text{зв}} \sim \bar{v}$), можно утверждать, что как правило *давление в газах выравнивается быстрее, чем осуществляется диффузия*. Этот факт служит обоснованием тому, что при взаимной диффузии газов в закрытом сосуде суммарное давление смеси следует считать постоянным.

Аналогичное утверждение справедливо и для теплопроводности в газах (см. §2.4) — давление выравнивается быстрее, чем температура, поэтому процессы теплопроводности можно рассматривать при $P = \text{const}$.

§ 4.4. Расплывание облака при диффузии

Пусть в некоторой точке пространства «вырыснута» небольшое количество примеси. Мы уже выяснили, что характерный размер облака будет увеличиваться во времени по корневому закону. Попробуем определить также и форму расплывающегося облака.

Ответ даёт *центральная предельная теорема* (ЦПТ) — один из ключевых результатов теории вероятностей, утверждающий, что сумма большого числа *независимых* и *одинаково* распределённых случайных величин подчиняется нормальному распределению (распределению Гаусса). Студентам, изучающим термодинамику, нормальное распределение должно быть хорошо знакомо по распределению Максвелла проекций скоростей — аналогия тут не удивительна, поскольку скорость каждой частицы также обрывается в результате множества хаотичных толчков.

Нормальный закон распределение в общем виде:

$$dW \equiv w(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right) dx,$$

где \bar{x} — среднее значение случайной величины x , $\sigma = \sqrt{(x - \bar{x})^2}$ — среднеквадратичное отклонение (максвелловское распределение по проекциям скоростей получается подстановкой $x \rightarrow v_x$, $\bar{v}_x = 0$, $\sigma = \sqrt{k_B T/m}$).

Если в системе нет направленных течений, блуждания симметричны, поэтому $\bar{x} = 0$. Тогда, воспользовавшись (4.4), запишем плотность вероятности того, что по прошествии времени t блуждающая по прямой частица

окажется в точке x :

$$w(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (4.9)$$

Вывод формулы (4.9) из модели случайных блужданий с постоянным шагом λ см. ниже. За более общим рассмотрением отсылаем к руководствам по теории вероятностей.

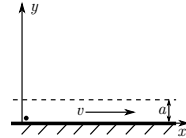
Рассмотрим облако *невзаимодействующих*¹⁾ частиц, диффундирующих независимо друг от друга. Тогда функция (4.9) даст долю частиц, попавших в область $[x, x + dx]$. Иными словами, эта функция пропорциональна искомой концентрации частиц в облаке, расплывающемся из точки $x = 0$:

$$\tilde{n}(x,t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (4.10)$$

где N — полное число частиц. Нетрудно убедиться, что \tilde{n} в (4.10) нормирована так, что $\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{n} dx = N$ в любой момент времени t .

Задача 38. В пространстве помещают точечный источник, испускающий ν частиц в секунду, коэффициент диффузии которых равен D . Определить предельную концентрацию $n_{\infty}(r)$ на расстоянии r от источника, а также время, через которое концентрация достигнет 1) 5% предельной, 2) 95% предельной.

Задача 39. Частицы диффундируют над плоской поверхностью с коэффициентом D . Непосредственно вблизи поверхности имеется направленный по горизонтали поток ветра толщиной a , имеющий скорость v . Оценить среднее и среднеквадратичное смещение частицы по направлению потока в зависимости от времени.



Вероятность смещения при случайном блуждании. Найдём вероятность $W_N(m)$ того, что частица, сделав в сумме $N \gg 1$ шагов вправо или влево с вероятностью $1/2$, оказалась смещённой на m шагов от исходного положения. Обозначим число сделанных шагов вправо и влево как N_+ и N_- соответственно. Тогда $N = N_+ + N_-$, $m = N_+ - N_-$, откуда $N_{\pm} = \frac{1}{2}(N \pm m)$.

Поскольку шаги делаются независимо, задача эквивалентна подсчёту числа способов, которым можно разложить N шаров по двум ящикам так, чтобы в итоге в них оказалось по N_+ и N_- шаров соответственно. Так как порядок шагов не важен, результат есть полное число перестановок $N!$, делённое на число перестановок внутри каждого ящика $N_+!N_-!$ (то есть число сочетаний из N по N_+ или по N_-). Разделив результат на полное число способов размещения N шаров по двум ящикам — 2^N , получим искомую вероятность:

$$W_N = \frac{N!}{N_+!N_-!} \frac{1}{2^N}$$

¹⁾Если диффундирующие частицы взаимодействуют между собой, то коэффициент диффузии будет зависеть от их концентрации. В таком случае говорят о *нелинейной* диффузии. Нелинейная задача сильно усложняется, поскольку нарушается принцип суперпозиции. Нелинейные диффузионные явления переноса крайне важны на практике, однако круг их слишком широк и мы не имеем возможности на них останавливаться в этом пособии.

— частный случай *распределения Бернулли*.

Далее воспользуемся формулой Стирлинга для приближенного представления факториала больших чисел:

$$\ln N! = \ln(1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot N) = \sum_{k=1}^N \ln k \simeq \int_1^N \ln x \, dx = N(\ln N - 1).$$

Тогда

$$\ln W_N \simeq N \ln \frac{N}{2} - \frac{N+m}{2} \ln \frac{N+m}{2} - \frac{N-m}{2} \ln \frac{N-m}{2}.$$

Исследуем полученный логарифм вероятности как функцию m . Продифференцируем по m :

$$\frac{d(\ln W_N)}{dm} = \frac{1}{2} \ln \frac{N-m}{N+m}.$$

Видно, что функция $W_N(m)$ в точке $m = 0$ имеет максимум. Вторая производная при $m = 0$ равна

$$\frac{d^2}{dm^2} (\ln W) |_{m=0} = \left[-\frac{1}{2(N+m)} - \frac{1}{2(N-m)} \right]_{m=0} = -\frac{1}{N}.$$

Следовательно, $\ln W_N(m) \simeq -\frac{m^2}{2N} + o(m^2)$, откуда получаем, что искомая вероятность при $N \gg 1$ есть нормальное распределение

$$W_N(m) \propto e^{-\frac{m^2}{2N}}$$

с дисперсией $\sigma^2 = N$.

Переходя к непрерывному пределу и пользуясь тем, что при случайных скачках на расстояние λ за время τ имеют место соотношения $m = \Delta x / \lambda$, $N = t / \tau$ и $D = \lambda^2 / 2\tau$, выразим плотность вероятности смещения частицы на расстояние Δx от исходного положения:

$$dW \propto \exp\left(-\frac{\Delta x^2}{4Dt}\right) dx.$$

С учётом требования нормировки $\int_{-\infty}^{\infty} dW = 1$ получаем окончательно формулу (4.9) плотности вероятности оказаться в точке $[x; x + dx]$ в момент времени t :

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

— нормальное распределение, растягивающееся во времени по корневому закону. Заметим, что нормировочный коэффициент $\frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}$ мог бы быть получен автоматически, если бы мы использовали следующий член асимптотического разложения по формуле Стирлинга:

$$\ln N! \sim N(\ln N - 1) + \frac{1}{2} \ln(2\pi N).$$

§ 4.5. Диффузия в пространстве скоростей

Рассмотрим, как отдельная тяжёлая частица массы M приобретает среднеквадратичную тепловую скорость в результате «бомбардировки» лёгкими частицами ($m \ll M$), имеющими температуру T .

Для простоты будем считать, что движение происходит по прямой, а столкновения с молекулами являются лобовыми. Пусть скорость тяжёлой частицы равна u и на неё налетает лёгкая частица со скоростью v

относительно лабораторной системы отсчёта. При $m \ll M$ задача эквивалентна соударению частицы с бесконечно тяжёлой стенкой. Импульс, получаемый тяжёлой частицей от одного столкновения, равен

$$\Delta p = 2m(v - u). \quad (4.11)$$

Пока u мало, от каждого удара частица получает случайное приращение скорости порядка $\Delta u \sim \pm \frac{2m}{M}\bar{v}$, где $\bar{v} \sim \sqrt{k_B T/m}$, причём u может с равной вероятностью как уменьшаться, так и увеличиваться. Значит здесь применима формула (4.1), с той лишь разницей, что блуждания происходят в пространстве скоростей. Средний квадрат скорости тяжёлой частицы $\overline{u^2}$ будет расти пропорционально числу ударов о неё: количество ударов, необходимое для достижения тепловой скорости $u \sim \sqrt{k_B T/M}$ определяется из «закона \sqrt{N} », и по порядку величины оказывается равно отношению масс частиц:

$$N \sim \left(\frac{\sqrt{k_B T/M}}{2m\bar{v}/M} \right)^2 \sim \frac{M}{m}.$$

Неограниченному нарастанию энергии частицы во времени препятствует второе слагаемое (4.11) — оно отвечает силе трения, пропорциональной скорости. Равновесное состояние достигается при балансе между трением и случайными блужданиями.

Представим приращение скорости за один удар в виде

$$\Delta u_i = \alpha(v_i - u_i), \quad \text{где } \alpha = \frac{2m}{M} \ll 1, \quad i = 1 \dots \infty.$$

Выразим скорость, приобретённую в результате N ударов. Имеем $u_{i+1} = \alpha v_i + (1 - \alpha)u_i$, откуда при $u_1 = 0$

$$u_N = \sum_{i=1}^N \alpha(1 - \alpha)^{i-1} v_{N-i}.$$

Как обычно, возведём обе части в квадрат и усредним по большому количеству частиц. Учитывая, что в силу независимости ударов $\overline{v_i v_k} = 0$ при $i \neq k$, и пользуясь суммой бесконечной геометрической прогрессии, получим

$$\overline{u^2} = \overline{v^2} \sum_{i=1}^N \alpha^2 (1 - \alpha)^{2(i-1)} \xrightarrow{(N \rightarrow \infty)} \frac{\alpha}{2 - \alpha} \overline{v^2} \approx \frac{m}{M} \overline{v^2} = \frac{k_B T}{M}. \quad (4.12)$$

Таким образом, предельное значение среднеквадратичной скорости тяжёлой пробной частицы в точности равно $\sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{k_B T/M}$, как того и требует теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы при термодинамическом равновесии (в одномерном случае). Можно

утверждать, что равновесное значение её скорости достигается благодаря *диффузии в пространстве скоростей*. При этом неограниченному нарастанию среднеквадратичной скорости препятствует сила трения, стремящаяся остановить частицу — имеет место *дрейф* в пространстве скоростей в направлении к нулевой скорости (см. также § 5.3).

5. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Броуновской называют частицу макроскопического размера, совершающую случайные блуждания под действием хаотических толчков со стороны среды, в которую она помещена. Размер a такой частицы должен значительно превосходить длину свободного пробега молекул окружающей среды: $a \gg \lambda$, а масса частицы M должна быть много больше массы молекулы m : $M \gg m$. Взаимодействие броуновской частицы со средой двойное: во-первых, частица при движении со скоростью u испытывает силу сопротивления, в среднем равную $F_{\text{тр}} = -u/b$, где b — её подвижность (см. § 2.2), и во-вторых, частица находится под воздействием некоторой хаотической силы $F(t)$, возникающей из-за ударов молекул о неё.

§ 5.1. Подвижность броуновской частицы

Прежде, чем рассматривать случайные блуждания макроскопической частицы, остановимся на определении её подвижности. Поскольку $a \gg \lambda$, сила сопротивления среды — эффект макроскопический. Движение крупной частицы вызывает в среде течение, которое должно описываться законами гидродинамики (на масштабах порядка размера броуновской частицы окружающую среду можно считать *сплошной*). Таким образом, сопротивление движению броуновской частицы есть результат её «коллективного» взаимодействия с частицами среды. Значит, рассчитанные в первой части пособия (см. § 3.5) молекулярные коэффициенты подвижности в данном случае не годятся.

Не решая гидродинамических уравнений, функциональную зависимость искомой силы сопротивления от параметров среды можно определить из соображений размерности (или, иными словами, из *законов физического подобия*). Сила $F_{\text{тр}}$ может зависеть от скорости u , вязкости среды η , её плотности ρ и размера частицы a . Из приведённых пяти физических величин можно составить не более двух независимых безразмерных комбинаций, например:

$$\frac{F_{\text{тр}}}{\eta u a}, \quad \frac{\rho u a}{\eta}.$$

Вторая комбинация есть число Рейнольдса для броуновской частицы $Re = \frac{\rho u a}{\eta}$. Самый общий вид зависимости силы трения от параметров задачи, допускаемый теорией размерностей:

$$F_{\text{тр}} = \eta a u C(Re),$$

где $C(Re)$ — произвольная функция числа Рейнольдса.

Опыт показывает, что при малых скоростях движения ($Re \ll 1$) сила трения прямо пропорциональна скорости u , следовательно, в этих условиях $C(Re) = \text{const}$ и сила сопротивления должна быть равна

$$F_{\text{тр}} = C \eta a u,$$

а подвижность

$$b = \frac{1}{C a \eta}, \quad (5.1)$$

где константа C безразмерна, зависит только от формы частицы. Для сферической частицы имеется строгое решение гидродинамических уравнений, дающее известную *формулу Стокса*: $C = 6\pi$, и $b = 1/(6\pi a \eta)$. Для тел произвольной формы C может быть измерена экспериментально. Как правило, если частица не слишком ассиметрична, C не сильно отличается от 6π и по порядку величины $b \sim 1/(6\pi a \eta)$.

§ 5.2. Закон движения броуновской частицы

Рассмотрим теперь закон движения броуновской частицы под действием хаотической компоненты силы взаимодействия с частицами среды $\mathbf{F}(t)$ (среднее значение этой силы равно нулю, $\overline{\mathbf{F}} = 0$). Уравнение движения

$$M \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\frac{\mathbf{u}}{b} + \mathbf{F}(t) \quad (5.2)$$

называют *уравнением Ланжевена*. Мы не можем непосредственно записать его решение, поскольку входящая в него функция $\mathbf{F}(t)$ испытывает случайные флуктуации во времени. Уравнение (5.2) относится к классу *стохастических* дифференциальных уравнений и подробно изучается в теории случайных процессов. Мы попробуем разобраться в физике движения броуновской частицы, не прибегая к сложным математическим построениям.

Интуитивно ясно, что случайные толчки должны в конечном итоге приводить к хаотичному смещению броуновской частицы. Покажем, что её движение в самом деле можно описать некоторой моделью случайных блужданий.

Релаксация импульса. Рассмотрим движение частицы при $\mathbf{F} = 0$. Пусть благодаря случайному толчку в начальный момент частица приобрела скорость u_0 . Решая (5.2), найдём, что скорость убывает экспоненциально:

$$M \frac{du}{dt} = -\frac{u}{b} \quad \rightarrow \quad u = u_0 e^{-t/\tau_p}, \quad (5.3)$$

где

$$\tau_p = Mb \quad (5.4)$$

— характерное время, в течение которого частица останавливается и «забывает» о начальном толчке. Его можно назвать *временем релаксации импульса*.

Диффузия броуновских частиц. Численные оценки характерных времён процессов взаимодействия броуновской частицы со средой показывают (см. ниже), что её движение можно представить следующим образом. Практически не сдвигаясь с места, она под действием большого количества ударов молекул приобретает случайную скорость u , среднеквадратичное значение которой соответствует её тепловому равновесию со средой: $\bar{u} \sim \sqrt{k_B T/M}$. Затем за время τ_p частица из-за трения теряет импульс, полученный от каждого случайного удара, смещаясь при этом в случайном направлении на расстояние порядка $\lambda_p \sim \bar{u}\tau_p$. Следовательно, движение *облака* броуновских частиц подчиняется диффузионным законам. Оценку коэффициента диффузии получаем из (4.7):

$$D \sim \frac{\lambda_p^2}{\tau_p} \sim k_B T b. \quad (5.5)$$

Видно, что мы опять получили соотношение Эйнштейна между диффузией и подвижностью $D = k_B T b$ с точностью до численного множителя (более строгий расчёт см. далее в § 5.3), причём, что примечательно, вывод проведён из совсем иных соображений, чем ранее (ср. § 2.2).

Закон Эйнштейна–Смолуховского. Пользуясь (4.6), находим закон движения броуновской частицы:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2k_B T b t, \quad (5.6)$$

или в трехмерном случае

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = 6k_B T b t. \quad (5.7)$$

Как следует из проведённого вывода, эти формулы справедливы при $t \gg \tau_p = Mb$, т. е. на временах, значительно превосходящих время торможения частицы в среде.

Оценка характерных времён. Уравнение (5.2) содержит два существенно различных характерных масштаба времени: время флуктуации силы F (обозначим его τ_0), и время релаксации импульса τ_p . Оценим τ_0 как время между ударами молекул среды о броуновскую частицу. Поскольку последняя имеет макроскопические размеры, частота ударов молекул среды о неё найдётся как

$$z = j \cdot 4\pi a^2 = n\bar{v}\pi a^2, \quad \tau_0 = \frac{1}{z} \sim \frac{1}{n\bar{v}a^2},$$

где $j = \frac{1}{4}n\bar{v}$ — плотность потока частиц, ударяющихся о поверхность.

Оценку времени релаксации получим из (5.1) и известной оценки для вязкости: газов $\eta \sim m\bar{v}\lambda$, где λ — длина свободного пробега молекул газа относительно столкновений друг с другом. Тогда

$$\tau_p \sim \frac{M}{\eta a} \sim \frac{M a}{m \lambda} \tau_0 \gg \tau_0,$$

поскольку для макрочастицы и $M \gg m$, и $a \gg \lambda$. Таким образом, видно, что время релаксации импульса броуновской частицы практически всегда на много порядков превышает характерное время изменения хаотической компоненты силы, что и оправдывает построенную выше модель явления.

Задача 40. Оценить времена τ_0 и τ_p для пылинки диаметром 10 мкм в атмосфере при нормальных условиях.

Задача 41. Оценить по порядку величины отношение коэффициентов диффузии водяного пара и капель тумана ($R \sim 10$ мкм) в атмосфере.

§ 5.3. Связь флуктуаций и диссипации

Роль флуктуаций. Исследуем подробнее влияние на движение флуктуирующей силы \mathbf{F} . Предположим сначала, что сила сопротивления среды отсутствует. Пусть $\delta\mathbf{p}_i$ — импульс, переданный частице за одно i -е по счёту соударение. Полный импульс, полученный в результате N ударов за время $t = N\tau_0$, есть

$$\Delta\mathbf{p}_N = \sum_{i=1}^N \delta\mathbf{p}_i = \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \tau_0,$$

где \mathbf{F}_i — среднее значение флуктуационной силы за i -й интервал τ_0 . Величина переданного импульса случайна и складывается из множества «скачков» в импульсном пространстве, поэтому можно говорить, что действие хаотической силы на частицу приводит к *случайным блужданиям в пространстве импульсов* (см. § 4.5). Тогда согласно «закону \sqrt{N} » (4.1) запишем:

$$\langle \Delta\mathbf{p}^2 \rangle_t = \frac{t}{\tau_0} \langle \delta\mathbf{p}^2 \rangle_{\tau_0}, \quad (5.8)$$

где $\langle \Delta\mathbf{p}^2 \rangle_t$ — средний квадрат импульса, передаваемый броуновской частице благодаря *флуктуационной составляющей* силы взаимодействия

со средой за интервал времени t . Также можно определить средний квадрат флуктуационной силы как

$$\langle \mathbf{F}^2 \rangle_t = \frac{\langle \Delta \mathbf{p}^2 \rangle_t}{t^2} = \frac{\tau_0}{t} \langle \mathbf{F}^2 \rangle_{\tau_0}.$$

Замечание. Выражение (5.8) может оказаться весьма полезным при численном моделировании броуновского движения исходя из уравнения Ланжевена (5.2). Оно позволяет вместо чрезвычайно малого времени между ударами молекул о частицу τ_0 , брать в качестве времени дискретизации разумно малый шаг τ , такой что $\tau_0 \ll \tau \ll \tau_p$, например:

$$M \frac{\mathbf{u}^{(i+1)} - \mathbf{u}^{(i)}}{\tau} = -\frac{\mathbf{u}^{(i)}}{b} + \delta \mathbf{p}_\tau^{(i)}.$$

В таком случае (5.8) даёт правило перерасчёта (*перенормировки*) величины импульсов флуктуирующей силы при изменении временных масштабов: $\overline{\delta \mathbf{p}_\tau^2} = \frac{\tau}{\tau_0} \overline{\delta \mathbf{p}_{\tau_0}^2}$.

Роль диссипации. Из (5.8) видно, что в отсутствие трения средняя энергия под действием случайных толчков росла бы неограниченно. Такой рост противоречил бы второму началу термодинамики — подождав достаточное время мы могли бы извлечь из термостата любое количество энергии, не совершая работы. Этому росту должна препятствовать сила трения (причём эта сила *обязана* существовать независимо от того, каковы свойства среды или частицы). Поскольку частица, помещённая в среду, должна рано или поздно оказаться в тепловом равновесии с ней, оба фактора — рост энергии благодаря флуктуациям и её диссипация из-за трения — в конечном итоге скомпенсируют друг друга.

Если сила трения пропорциональна скорости частицы: $\mathbf{F}_{\text{тр}} = -\mathbf{u}/b$, то её средняя мощность равна

$$\dot{E}_{\text{тр}} = \langle \mathbf{F}_{\text{тр}} \cdot \mathbf{u} \rangle = -\frac{\langle \mathbf{u}^2 \rangle}{b}.$$

С другой стороны, мощность флуктуационной силы согласно (5.8) есть

$$\dot{E}_F = \frac{d}{dt} \frac{\langle \mathbf{p}^2 \rangle_t}{2M} = \frac{\langle \mathbf{p}^2 \rangle_t}{2Mt}.$$

Приравнивая суммарную мощность к нулю: $\dot{E}_{\text{тр}} + \dot{E}_F = 0$ и учитывая, что в термодинамическом равновесии согласно теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы $\langle \mathbf{u}^2 \rangle = 3k_B T/M$, найдём

$$\boxed{\langle \mathbf{p}^2 \rangle_t = \frac{6k_B T t}{b}}. \quad (5.9)$$

Этот результат представляет собой частный случай *флуктуационно-диссипационной теоремы* (ФДТ), устанавливающей универсальную связь

между диссипативными процессами (здесь — сила трения) и флуктуациями (здесь — сила \mathbf{F}). Для броуновской частицы полученная связь отражает тот простой факт, что и флуктуирующая сила, и сила сопротивления среды представляют собой проявления одного процесса — взаимодействия броуновской частицы со средой.

Задача 42. Рассматривая движение электрона в проводнике как результат баланса действия электрического поля и силы трения со стороны кристаллической решетки, получить выражение для среднеквадратичного значения тепловых флуктуаций напряжения $\langle U^2 \rangle$ за время измерения Δt (частный случай *формулы Найквиста*). Сопротивление проводника R , температура T .

Закон движения броуновской частицы (уточнение вывода)

Определим смещение броуновской частицы за время, значительно превышающее время релаксации импульса, $t \gg \tau_p = Mb$. Усредним уравнение Ланжевена по некоторому временному масштабу $\tau \gg \tau_p$, т. е. проинтегрируем (5.2) в интервале $[t; t + \tau]$. Результат можно представить в виде

$$\tau_p \frac{\Delta \mathbf{u}}{\tau} = -\frac{\Delta \mathbf{r}}{\tau} + \frac{b}{\tau} \int_t^{t+\tau} \mathbf{F} dt.$$

Воспользуемся тем, что скорость частицы не может значительно отклониться от среднего теплового значения ($u \sim \sqrt{k_B T/M}$), поэтому левая часть полученного соотношения будет мала при $\tau \gg \tau_p$. Отбрасывая её и полагая, что τ всё же мало по сравнению с временем наблюдения $t \gg \tau$, получим уравнение Ланжевена *без инерции*:

$$0 = -\frac{d\mathbf{r}}{dt} + b\mathbf{F}. \quad (5.10)$$

Приближение (5.10) согласуется с тем экспериментальным фактом, что в достаточно вязкой среде тела движутся только пока к ним приложена сила, а эффекты инерции (ускорение при приложении внешней силы или замедление при её выключении) заметны лишь кратковременно на масштабах времени релаксации $t \lesssim \tau_p$. Образно говоря, в вязкой среде движение тел подчиняется законам «механики Аристотеля».

Разобьём время наблюдения t на малые интервалы τ и из (5.10) запишем смещение частицы как

$$\Delta \mathbf{r} = b \int_0^t \mathbf{F} dt = b \sum_{i=1}^{t/\tau} \delta \mathbf{p}_i,$$

где $\delta \mathbf{p}_i$ — импульс флуктуационной силы на интервале $t \in [i\tau; (i+1)\tau]$. Видно, что каждый толчок приводит к смещению частицы на расстояние

$\delta \mathbf{r}_i = b \delta \mathbf{p}_i$. Возводя в квадрат и проводя усреднение по большому количеству частиц с учётом (5.9), найдём статистический закон смещения броуновской частицы:

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = b^2 \frac{t}{\tau} \langle \mathbf{p}^2 \rangle_{\tau} = 6k_{\text{B}} T b t,$$

в полном соответствии с законом Эйнштейна–Смолуховского (5.6).

§ 5.4. Некоторые особенности броуновской траектории

Итак, хаотичное движение молекул при диффузии и движение броуновских частиц может быть описано единой моделью случайных блужданий. На масштабах порядка длины пробега физические детали процессов различны. Однако при рассмотрении на больших масштабах, когда скачки при случайных блужданиях становятся пренебрежимо малыми, соответствующие траектории оказываются неотличимы. Будем называть траектории случайно блуждающих частиц *броуновскими*.

Частота столкновений броуновских частиц

Если содержащиеся в системе частицы, участвующие в броуновском движении, могут вступать в реакцию между собой, то представляет интерес их время пробега относительно столкновений друг с другом. К примеру, в коллоидном растворе частицы при столкновении могут слипаться в более крупные, и время пробега определяет скорость коагуляции частиц в растворе. Поскольку законы случайных блужданий для броуновских частиц и молекул совпадают, то эти же результаты относятся и к взаимодействию молекул примеси (в газе или в растворе) *между собой*.

Важно, что траектория каждой частицы испытывает большое число изломов между двумя последовательными столкновениями с другими броуновскими частицами, поэтому стандартная формула длины свободного пробега, выведенная в случае прямолинейной траектории ($\lambda = 1/n\sigma$), здесь не годится.

Рассмотрим для простоты отдельную броуновскую частицу, движущуюся среди случайно разбросанных в пространстве неподвижных центров. Оценим время пробега между двумя последовательными столкновениями с этими рассеивающими центрами. Для этого рассчитаем объём, замечаемый в единицу времени броуновской частицей с поперечным сечением $\sigma \sim a^2$, где a — размер частицы. Относительно своего исходного положения частица смещается на расстояние порядка её размера a за время $\tau_a \sim a^2/D$ (в течение этого времени частица практически «топчется» на месте). При этом она замечает объём порядка собственного $V_a \sim a\sigma \sim a^3$. Скорость заметания

$$\dot{V} \sim \frac{V_a}{\tau_a} = \frac{\sigma D}{a} \sim aD. \quad (5.11)$$

Приравняв к единице количество «рассеивающих центров», попавших в заметённый за время $\tau \gg \tau_a$ объём, $nV \sim n\sigma D\tau/a \sim 1$, получим оценку среднего времени пробега броуновской частицы между столкновениями с другими такими же частицами:

$$\tau \sim \frac{1}{n\sigma} \cdot \frac{a}{D} \sim \frac{1}{naD}. \quad (5.12)$$

Пример. Вычислим число парных столкновений частиц, происходящих в единице объёма среды в секунду:

$$Z = \frac{n}{2\tau} \sim \frac{n^2}{2aD}.$$

Например, если броуновские частицы вступают при взаимодействии в реакцию коагуляции $A + A \rightarrow A_2$, то число реакций в единице объёма пропорционально квадрату их концентрации. С термодинамической точки зрения это есть проявление *закона действующих масс*: равновесная скорость реакции должна быть пропорциональна концентрациям реагентов в степени, равной стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Задача 43. Показать, что частота соударений макроскопических броуновских частиц друг с другом не зависит от их размеров.

Задача 44. Найти зависимость частоты столкновений броуновских частиц друг с другом от их концентрации при диффузии в тонком поверхностном слое. Останется ли справедлив «закон действующих масс»?

Длина броуновской траектории

Рассмотрим траекторию, «нарисованную» точечной диффундирующей частицей за некоторое время t . Попробуем измерить её длину (т. е. путь, пройденный частицей) в условиях, когда длина шага случайных блужданий λ столь мала, что она не доступна для измерения.

Измерения длины траектории можно построить следующим образом: покроем её сферами некоторого диаметра a так, чтобы количество N сфер в покрытии было минимальным.

Объём построенной «сосиски» (см. рис. 5.1) равен $V \sim Na^3$, площадь сечения $\sigma \sim a^2$, и измеренная этим способом длина траектории составит $L \sim V/\sigma \sim Na$.

Число сфер покрытия N можно оценить, воспользовавшись рассуждениями из предыдущего раздела. Суммарный объём сфер диаметра a , покрывающих броуновскую траекторию, должен по порядку величины быть равен объёму, заметённому за время t частицей диаметра a . Тогда

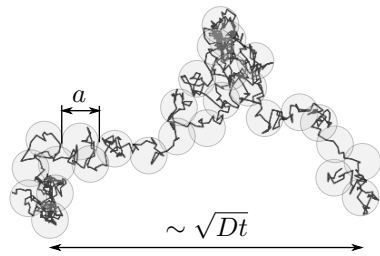


Рис. 5.1. Измерение длины броуновской траектории

из (5.11) имеем

$$N \sim \frac{V}{a^3} \sim \frac{aDt}{a^3} = \frac{Dt}{a^2} = \left(\frac{R}{a}\right)^2, \quad (5.13)$$

где $R \sim \sqrt{Dt}$ — размер всей траектории, откуда

$$L(a) \sim \frac{R^2}{a}. \quad (5.14)$$

Таким образом, приходим к несколько парадоксальному результату: длина броуновской кривой зависит от масштаба «линейки» a , которой мы пытаемся её измерять, причём она возрастает обратно пропорционально a и стремится к бесконечности при $a \rightarrow 0$.

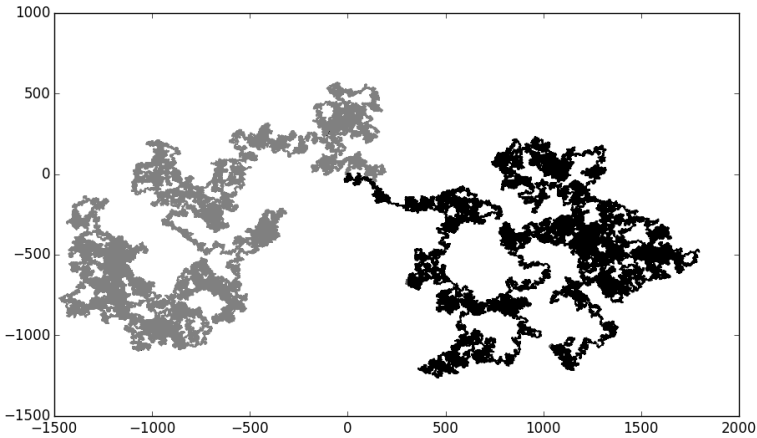


Рис. 5.2. Численно смоделированные двумерные броуновские траектории (две реализации). Длина шага $\lambda = 1$, число шагов $N = 10^6$

Посмотрим внимательно на (5.13): число сфер, полностью покрывающих рассматриваемое множество, обратно пропорционально квадрату их размера. Так обычно ведут себя множества на плоскости: например, круг или многоугольник. Таким образом, броуновская траектория, хоть и является одномерным объектом, в некотором смысле ведёт себя как объект размерности $d = 2$. На рис. 5.2 видно, как двумерная броуновская траектория плотно «заштриховывает» целые области на плоскости. Такое необычное свойство относит броуновскую траекторию к классу так называемых *фракталов*. Подробнее о фракталах и их приложениях к физике см., например, в [6, 7].

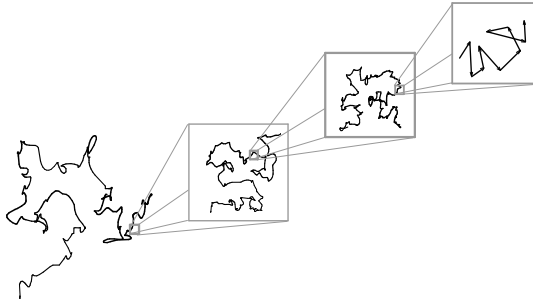


Рис. 5.3

Самоподобие броуновской траектории

С понятием фрактальности непосредственно связано свойство *самоподобия* множеств. Рассмотрим, например, плоскую броуновскую траекторию с длиной пробега λ и временем пробега τ . Коэффициент диффузии равен $D = \lambda^2/4\tau$. Пусть частица сделала $N \gg 1$ шагов за время $t = N\tau$. В результате её смещение от исходного положения будет случайным по модулю и направлению, а среднеквадратичная величина смещения составит

$$L = \sqrt{N}\lambda = \sqrt{\frac{t}{\tau}}\lambda = \sqrt{4Dt}.$$

Это означает, что исходную броуновскую траекторию с мелким шагом λ можно заменить траекторией случайных блужданий с более крупным шагом $L = \sqrt{N}\lambda$, при этом её статистические свойства при рассмотрении на достаточно большом масштабе останутся неизменными. Можно сказать, что броуновская траектория на каждом масштабе статистически повторяет сама себя вплоть до масштабов порядка длины пробега (см. рис. 5.3) — в этом проявляется её *самоподобие*.

Пример. Свойствами статистического самоподобия могут обладать самые разнообразные объекты, не имеющие на первый взгляд никакого отношения к диффузии, — например, графики курсов валют и биржевых котировок. На рис. 5.4 приведены реальные графики курса рубля относительно доллара за последние годы на различных

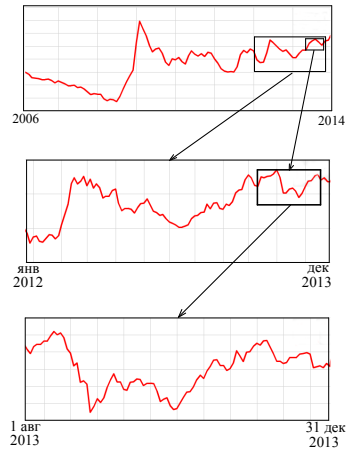


Рис. 5.4

временных масштабах: от десятков лет (верхний график) до десятков недель (нижний). Налицо все признаки того, что колебания курса могли бы быть описаны некоторой моделью случайных блужданий (и эта модель почти наверняка не будет классическим броуновским движением, см. п. 7).

6. МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

§ 6.1. Диффузия и энтропия

Многокомпонентная среда находится в состоянии термодинамического равновесия, если выполнены условия постоянства в пределах всей системы 1) давления (механическое равновесие), 2) температуры (тепловое равновесие), 3) и, наконец, концентраций всех компонентов¹⁾. Диффузия, таким образом, обеспечивает переход системы к состоянию термодинамического равновесия. Ясно, что этот процесс *неравновесный* и, следовательно, *необратимый*. Согласно второму началу термодинамики энтропия замкнутой системы в процессе диффузии возрастает.

Парадокс Гиббса

Рассмотрим в качестве примера смешение двух идеальных газов. Пусть закрытый теплоизолированный сосуд разделён перегородкой на две части, по обе стороны которой содержатся *различные* газы, число частиц которых равно N_1 и N_2 соответственно. Давления и температуры по обе стороны примем одинаковыми: $P_1 = P_2$, $T_1 = T_2$, тогда объёмы газов относятся как $V_1/V_2 = N_1/N_2$. Убрав перегородку, мы инициируем процесс диффузии в системе, который прекратится, когда концентрации компонентов выравняются по всему сосуду (температура и суммарное давление в системе при этом не изменятся). Диффузия идёт внутри изолированной оболочки самопроизвольно. Вернуть систему в исходное состояние без изменения в окружающих телах невозможно — это и означает, что процесс необратим.

Рассчитаем разность энтропий ΔS между конечным (равновесным) и исходным (неравновесным) состояниями. Возьмём для этого две полупроницаемые перегородки, каждая из которых пропускает только один сорт газа (см. рис. 6.1), и сожмём изотермически каждый газ до исходного состояния. Для простоты положим $N_1 = N_2$. Тогда суммарная работа,

¹⁾Более строго, необходимо постоянство *химических потенциалов*. Эти условия эквивалентны, только если в системе нет химических реакций или фазовых переходов.

совершаемая над газами, равна

$$A = -Nk_B T \int_V^{V/2} \frac{dV}{V} = Nk_B T \ln 2,$$

где $N = N_1 + N_2$. Поскольку при $T = \text{const}$ внутренняя энергия идеального газа не изменяется, от системы необходимо отвести тепло $|Q| = A$. Пользуясь тем, что энтропия — функция состояния, не зависящая от пути перехода, получим, что разность энтропий равновесного (газы перемешаны) и неравновесного (газы разделены) равна

$$\Delta S_{\text{пер}} = \frac{|Q|}{T} = Nk \ln 2 > 0.$$

Эту величину можно назвать энтропией перемешивания различных газов.

Задача 45. Получить энтропию перемешивания $\Delta S_{\text{пер}}$ разных газов в общем сосуде для произвольного значения их числа частиц N_1 и N_2 .

С другой стороны, если слева и справа от перегородки содержатся *одинаковые* газы, то ещё до удаления перегородки система находится в состоянии термодинамического равновесия и, соответственно, для разделения газов не нужно совершать никакой работы, поэтому изменения энтропии не происходит:

$$\Delta S_{\text{пер}} = 0.$$

Этот результат можно считать проявлением того, что самодиффузия не меняет макросостояния системы (см. §13).

Таким образом, при переходе от полностью тождественных к незначительно различающимся частицам энтропия перемешивания меняется скачком на величину $Nk_B T \ln 2$. Тот факт, что смешение одинаковых газов нельзя рассматривать как предельный переход от смешения разных газов, получил название *парадокса Гиббса*.

Замечание. Иногда под парадоксом Гиббса в литературе имеют в виду нечто иное (см., разбор разных пониманий и объяснений парадокса в [4]). А именно, если пользоваться известной формулой для энтропии идеального газа: $S = N [c_V \ln T + k \ln V + s_0]$, то, как нетрудно убедиться, энтропия смешения одинаковых газов оказывается *не* равной нулю. Как впервые показал сам Гиббс, если частицы одного сорта в газе не различимы, то микросостояния, возникающие при перестановке частиц местами (число перестановок равно $N!$), нужно считать за одно состояние, и, как следствие, для вычисления энтропии необходимо использовать формулу

$$S = N \left[c_V \ln T + k_B \ln \frac{V}{N} + s_0 \right]. \quad (6.1)$$

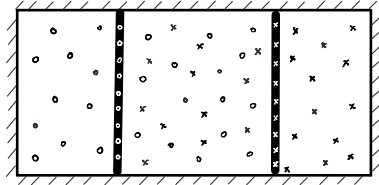


Рис. 6.1

Задача 46. Пользуясь формулой (6.1), показать, что энтропия при смешении тождественных газов не изменяется.

Обсуждение парадокса. С одной стороны, нетрудно видеть, что энтропии смешения тождественных и не тождественных частиц должны отличаться друг от друга: ведь при смешении разных газов идет процесс установления равновесия, а при смешении одинаковых — нет. Однако можно представить себе плавный переход к сколь угодно малым различиям между частицами — в таком случае не понятно, в какой именно момент возникает скачок энтропии?

Один из путей решения парадокса даёт квантовая механика — в ней состояния частиц дискретны, поэтому указанный плавный переход не возможен в принципе. Можно, однако, обойтись и без привлечения квантовой теории. Посмотрим на проблему с «позитивистской» точки зрения. Для экспериментатора частицы различны, если он обладает возможностью их различать. При устремлении различий между частицами «к нулю» в какой-то момент такая возможность теряется, и частицы становятся *практически* не различимы, пусть даже «на самом деле» различия между ними ещё сохраняются.

Далее заметим, что перемешивание как одинаковых, так и различных газов в изолированном сосуде не ведёт ни к каким изменениям во внешних телах. В таком случае, чем с практической точки зрения отличаются ситуации $\Delta S_{\text{пер}} = 0$ и $\Delta S_{\text{пер}} \neq 0$? Принципиально, что система разных газов ($\Delta S_{\text{пер}} \neq 0$) находится исходно в неравновесном состоянии, а одинаковых ($\Delta S_{\text{пер}} = 0$) — в термодинамическом равновесии. Как известно, *из неравновесной системы можно извлекать работу* (и наоборот, для выведения системы из равновесия нужно совершить работу). Однако для того, чтобы иметь возможность извлечь работу из смешения газов, нужно иметь практическую возможность различать частицы по сортам. Если же такой возможностью мы не обладаем, то можно просто *принять*, что газы являются тождественными, и *положить* энтропию их перемешивания равной нулю.

Почти в том же ключе объяснение парадокса было дано ещё самим Гиббсом: после смешения различных газов мы можем осуществить возврат системы в исходное состояние — распределить частицы по их исходным объёмам, однако при смешении неразличимых частиц возврат в исходное микросостояние не возможен *в принципе* — ведь мы не сможем сказать, какая из частиц должна вернуться в левую половину сосуда, а какая — в правую.

Задача 47. Изолированный сосуд разделён перегородкой на две равные части, в которых находится по $\nu = 0,5$ моль различных одноатомных газов. Найти максимальную работу, которую можно извлечь из перемешивания этих газов. Начальная температура газов $T_0 = 300$ К.

Задача 48. Решить предыдущую задачу, если сосуд помещён в термостат с температурой T_0 .

Необратимость диффузии и потеря информации

Важной особенностью диффузионных процессов оказывается «потеря информации» — забывание начального состояния. Это одно из проявлений необратимости диффузии. Рассмотрим данное явление на примере расплывания облака произвольной формы.

В § 4.4 был получен закон (4.10) расплывания «точечной» примеси в неограниченном пространстве — исходно локализованное в малой области пространства вещество при диффузии превращается в облако «гауссовой» формы с характерной шириной $r \sim \sqrt{Dt}$. Для перехода к облаку произвольной формы примем, что коэффициент диффузии постоянен, а значит, уравнение диффузии линейно и для него справедлив принцип суперпозиции. Тогда начальное распределение произвольной формы можно представить как совокупность точечных источников, каждый из которых расплывается во времени по гауссову закону²⁾. Процесс схематично представлен на рис. 6.2. По прошествии достаточно большого времени любое начальное распределение концентрации $n_0(x)$ потеряет свои исходные особенности и размоется, превратившись в одно большое гауссово пятно.

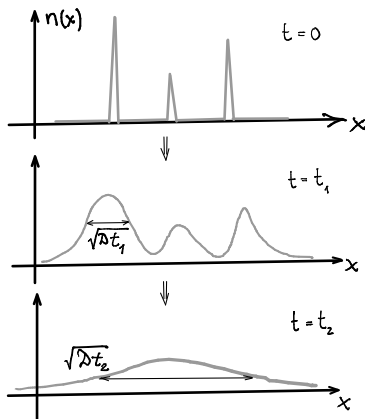


Рис. 6.2

Если диффузия происходит в ограниченном пространстве, то через какое-то время ($t \sim L^2/D$, где L — размер области) установится стационарное состояние $n = \text{const}$, в котором, опять-таки, будут утеряны все особенности начального распределения.

Обсуждение необратимости. В рамках модели случайных блужданий причина потери «памяти» вполне понятна: мы предполагаем, что каждый последующий скачок частицы не зависит от предыдущего, а значит, каждая частица в отдельности за время её свободного пробега «забывает» то, что с ней происходило в прошлом. Однако эта случайность введена в модель искусственным образом, а не вследствие каких-то фундаментальных законов. Как хорошо известно, законы механики не содержат никакой случайной составляющей и они *обратимы* во времени: если изменить скорости движения всех частиц в точности на противоположные, система пройдёт весь путь в

²⁾Вывод о необратимости диффузии сохраняется и для нелинейной диффузии — только форма «облаков» не будет гауссовой, а результат их наложения не будет простой суммой.

обратном направлении и вернётся в исходное состояние. Однако проверенные на опыте законы диффузии и статистической физики в целом утверждают, что, даже если удастся развернуть движение всех частиц, облако рано или поздно опять расплывётся в гауссово пятно, «забыв» в конечном итоге о том, что мы когда-то разворачивали скорости частиц.

Вопрос необратимости и потери информации — одна из ключевых проблем обоснования статистической физики. Сколь-нибудь подробное обсуждение завело бы нас сильно в сторону, причём «окончательного решения вопроса» пока, судя по всему, не предложено. Ключом к пониманию, по-видимому, служит понятие *динамического хаоса*. В последние десятилетия было найдено множество примеров динамических систем, в которых траектория даже одной частицы, полностью подчиняясь законам Ньютона, проявляет определённые признаки хаотичности. В частности, траектории могут равномерно заполнять пространство (координатное или фазовое), а траектории с близкими начальными данными со временем быстро расходятся друг от друга, перемешиваясь между собой. Как следствие, при попытке обратить движение системы, малейшая неточность в начальных данных приведёт к тому, что траектории не вернутся в начальное состояние, а вновь через короткое время (порядка времени между столкновениями) перемешаются.

§ 6.2. Уравнение диффузии

Наличие потоков вещества в системе приводит к перераспределению его концентрации как в пространстве, так и во времени. Получим уравнения, описывающие этот процесс с макроскопической точки зрения.

Интегральное уравнение переноса

Основное уравнение, описывающее перенос вещества и связывающее потоки, источники и распределение частиц в пространстве, представляет собой просто *закон сохранения числа частиц*. В самом абстрактном виде он гласит:

$$\frac{dN}{dt} + J = Q, \quad (6.2)$$

где N — полное число частиц в некотором фиксированном замкнутом объёме V , J — полный поток частиц, вытекающих через его границы, Q — число частиц, рождающихся внутри V в секунду. Отметим, что уравнение (6.2) универсально и годится для переноса *любой* скалярной сохраняющейся величины (проекции импульса, энергии и т. п.).

В интегральном виде:

$$N = \int_V n dV, \quad J = \oint_S (\mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}), \quad Q = \int_V q dV,$$

где n — концентрация, \mathbf{j} — плотность потока, q — объёмная плотность источников, S — граница объёма V .

Стационарный и квазистационарный случай. Если система имеет ограниченные размеры, а интенсивность источников частиц не меняется во

времени, то рано или поздно она придёт в *стационарное* состояние, в котором концентрация не будет изменяться во времени: $\frac{dN}{dt} = 0$ в любом объёме V .

Отдельный интерес представляет так называемое *квазистационарное* приближение. Оно предполагает, что концентрация и потоки в системе могут зависеть от времени, но тем не менее число частиц в системе меняется медленно, и слагаемым $\frac{dN}{dt}$ в уравнении баланса частиц (6.2) можно пренебречь. В этих случаях имеет место простой баланс потоков и рождения (или гибели) частиц:

$$J(t) = Q(t) \quad \text{или} \quad \int_S j_{\perp} dS = \int_V q dV \quad (6.3)$$

(см. также обсуждение теоремы Гаусса в § 1.3).

Простейшие геометрии. Рассмотрим три случая — плоский, цилиндрический и сферический. Предположим, что в силу симметрии системы диффузия одномерна, то есть осуществляется в одном направлении: вдоль некоторой оси системы в плоском случае, либо вдоль радиуса в цилиндрическом и сферическом случаях. Диффузионная плотность потока:

$$\mathbf{j} = -D\nabla n = -D \frac{\partial n}{\partial r} \mathbf{e}_r,$$

где \mathbf{e}_r — единичный вектор в радиальном направлении.

Выберем две поверхности на малом расстоянии dr друг от друга (две параллельные плоскости либо два концентрических цилиндра/сферы). Уравнение баланса можно записать

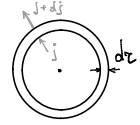


Рис. 6.3

как $d(jS) = qS dr$, где в плоском случае $S = \text{const}$, в цилиндрическом $S = 2\pi r h$ — боковая поверхность цилиндра, в сферическом $S = 4\pi r^2$ — площадь сферы. Поделив на dr , получаем три дифференциальных уравнения для соответствующих геометрий:

плоскость : $\frac{dj}{dx} = q, \quad (6.4)$

цилиндр : $\frac{1}{2\pi r} \frac{d}{dr} (2\pi r \cdot j) = q, \quad (6.5)$

сфера : $\frac{1}{4\pi r^2} \frac{d}{dr} (4\pi r^2 \cdot j) = q. \quad (6.6)$

Полученные уравнения при задании граничных условий полностью решают задачу о стационарном (или квазистационарном) распределении частиц в системах простейших геометрий.

Замечание. Формулы (6.5) и (6.6) есть не что иное, как выражения для радиальной части оператора Лапласа (квадрата оператора градиента) в цилиндрических: $\nabla^2 n(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n}{\partial r} \right)$ и сферических: $\nabla^2 n(r) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \right)$ координатах.

Задача 49. В тонкую трубку длиной L и площадью сечения S поступает ν частиц примеси в секунду. На другом конце трубки поддерживается нулевая концентрация. Найти стационарное распределение концентрации примеси по трубке. Коэффициент диффузии D .

Задача 50. Точечный источник частиц примеси равномерно испускает ν частиц в секунду, коэффициент диффузии D . Найти предельную (при $t \rightarrow \infty$) концентрацию, которая установится на расстоянии r от источника. Рассмотреть источники на плоскости и в трехмерном пространстве.

Дифференциальное уравнение переноса

Интегральные законы мало практичны при решении конкретных задач. В общем случае интерес представляет предел при $V \rightarrow 0$, когда (6.2) переходит в дифференциальное уравнение в частных производных.

Рассмотрим плоский одномерный случай, когда все потоки направлены по оси x . Двумя плоскостями единичной площади, перпендикулярными оси x , выделим область $[x, x + \delta x]$ и запишем для неё уравнение баланса частиц. В пределе $\delta x \rightarrow 0$ число частиц N в нём равно произведению концентрации в точке x на объём δx :

$$N \rightarrow n \cdot \delta x.$$

Аналогично $Q \rightarrow q \cdot \delta x$, где q — объёмная плотность источников. Полный поток складывается из двух слагаемых — потоков на границах x и $x + \delta x$, — разность которых в пределе стремится к производной по x :

$$J = j \Big|_x^{x+\delta x} \rightarrow \frac{\partial j}{\partial x} \cdot \delta x.$$

Таким образом, получим общее *одномерное уравнение переноса* в дифференциальном виде:

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = q.} \quad (6.7)$$

Уравнение (6.7) называют также *уравнением непрерывности*. Оно применимо для описания переноса (не обязательно диффузионного) *любой* непрерывной скалярной физической величины, для которой можно определить объёмную плотность n , плотность потока j и плотность источников q .

Замечание. Можно обобщить (6.7) на пространственный случай. Тогда вклад от потоков по каждой оси будет суммироваться независимо. Уравнение непрерывности будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{j}) = q,$$

где $(\nabla \cdot \mathbf{j}) \equiv \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}$ — скалярное произведение оператора градиента $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$ и вектора плотности потока \mathbf{j} , называемое *дивергенцией* потока.

При наличии диффузии используем закон Фика и запишем одномерное уравнение диффузии:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} \right) + q. \quad (6.8)$$

Это одно из фундаментальных уравнений в частных производных, встречающееся в различных областях знаний. Аналитические и численные методы его решения широко освещены в литературе по математической и вычислительной физике.

Задача 51. Для защиты от радиоактивного газа радона-220, выделяемого ториевыми отходами ядерного производства, их засыпают песком. Найти, во сколько раз в стационаре ослабляется поток радиоактивных частиц благодаря слою песка толщиной h . Коэффициент диффузии газа в песке D . Период полураспада радона T .

Функция Грина уравнения диффузии

Рассмотрим функцию (4.10), описывающую расплывание облака частиц из одной точки. Нормируем её на одну частицу, что обозначим как

$$G(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (6.9)$$

Покажем, как с её помощью определить эволюцию в безграничном пространстве облака частиц произвольной формы. Пусть $n_0(x)$ — начальное распределение концентрации. Представим исходное облако в виде совокупности точечных скоплений примеси, расположенных в точках x_i вдоль прямой. Начальное число частиц в каждой точке x_i равно $n_0(x_i) \Delta x_i$, где $\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$. Через время t каждая такая точка расплывётся в «пятно», определяемое функцией G . Результирующая концентрация $n(x, t)$ в некоторой точке x на прямой найдётся как сумма по всем «пятнам»:

$$n(x, t) = \sum_i n_0(x_i) \Delta x_i \cdot G(x - x_i, t).$$

При переходе к непрерывному пределу $\Delta x \rightarrow 0$ сумма превратится в интеграл типа *свёртки*:

$$n(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} n_0(x') \cdot G(x - x', t) dx', \quad (6.10)$$

который и даёт решение поставленной задачи.

Примечательно, что мы получили решение уравнения диффузии (6.8) (в чем можно убедиться прямой подстановкой при $D = \text{const}$ и $q = 0$), никак не используя само уравнение.

В математической физике функцию G — решение точечного «импульса» — называют *функцией Грина* уравнения диффузии в безграничном пространстве.³⁾ Такие функции широко используются для решения линейных уравнений в частных производных, для которых справедлив принцип суперпозиции: к примеру, в электростатике аналогичный смысл имеет потенциал точечного заряда. Дальнейшие подробности можно найти в учебниках по уравнениям математической физики.

Задача 52. В начале полубесконечной набережной расположен бар, на расстоянии h от которого находятся N_0 пьяных матросов. Считая известным их коэффициент диффузии D , найти зависимость от времени потока $J(t)$ матросов, заходящих в бар (из бара матросы не возвращаются). Рассмотреть предел $t \gg h^2/D$.

Теплопроводность

Соотношения (6.4)–(6.6) без изменений переносятся на расчёт переноса тепла, где поток энергии j_q [$\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}$] по закону Фурье (см. §9) равен $\mathbf{j}_q = -\kappa \nabla T$; величина q [$\frac{\text{Вт}}{\text{м}^3}$] будет иметь смысл объёмной плотности источников тепла.

Поскольку процесс теплопередачи есть диффузия тепловой энергии, уравнение переноса температуры будет выглядеть совершенно аналогичным образом:

$$nC_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + q, \quad (6.11)$$

где C_p — теплоёмкость при постоянном давлении в расчёте на одну частицу вещества (nC_p — теплоёмкость единицы объёма). Здесь мы воспользовались тем, что при передаче единичному объёму теплоты δQ его температура меняется на $dT = \delta Q/nC_p$ (напомним, что в газах механическое равновесие, как правило, устанавливается быстрее теплового, поэтому при теплопередаче можно считать, что $P = \text{const}$). Коэффициент $\chi = \kappa/nC_p$, являющийся аналогом коэффициента диффузии, называют *температуропроводностью*.

Задача 53. Длинный тонкий стержень длиной L и площадью сечения S равномерно по всей длине нагревается внешним источником. Суммарная мощность нагрева равна Q [Вт]. При этом концы стержня поддерживаются при низких температурах. Найти температуру в центре стержня, если его теплопроводность равна κ .

Задача 54. По длинному цилиндрическому проводу радиуса r течёт ток, распределённый равномерно по сечению. На единицу длины провода выделяется тепло q .

³⁾ В общем случае функция Грина зависит как от формы области, так и от граничных условий, но она всё равно тесным образом связана с (6.9).

Найти, на сколько температура в центре провода больше температуры на поверхности. Теплопроводность провода κ .

§ 6.3. Квазистационарное приближение

Рассмотрим подробно несколько задач, иллюстрирующих идею квазистационарного приближения.

Время испарения капли

Исследуем задачу об испарении капли воды в закрытом сосуде с нулевой влажностью.

В отсутствие конвекции процесс испарения будет контролироваться диффузией паров. испарении. Выясним, каково должно быть граничное условие на поверхности капли. Поскольку в равновесии с поверхности жидкости испаряется столько же молекул, сколько молекул насыщенного пара ударяется о неё, максимальная плотность потока, которую капля способна «выдать» при испарении, равна $j_{\max} = \frac{1}{4}n_n\bar{v}$, где n_n — концентрация насыщенных паров при заданной температуре⁴⁾. Если диффузионный поток у поверхности капли значительно меньше максимального, то можно считать, что на границе капли частицы скапливаются до тех пор, пока не устанавливается максимально возможная концентрация n_n .

Проверим эту гипотезу, для чего найдём стационарное распределение концентрации паров в сферической геометрии при граничных условиях $n(R) = n_n$, $n(\infty) = 0$:

$$-D4\pi r^2 \frac{dn}{dr} = \text{const}, \quad \rightarrow \quad n(r) = n_n \frac{R}{r}. \quad (6.12)$$

В таком случае плотность потока на поверхности капли равна

$$j_0 = -D \left. \frac{dn}{dr} \right|_{r=R} = \frac{Dn_n}{R}. \quad (6.13)$$

Пользуясь оценкой коэффициента диффузии $D \sim \lambda\bar{v}$, получим $j_0 \sim \frac{\lambda}{R}n_n\bar{v}$. Видно, что $j_0 \ll j_{\max}$ при условии, что радиус капли много больше длины свободного пробега паров воды в воздухе, $R \gg \lambda$ (в атмосфере $\lambda \sim 10^{-5}$ см).

Вдали от критической точки плотность паров много меньше плотности воды, $\rho_n \ll \rho_{\text{ж}}$, поэтому разумно предположить, что испарение капли будет медленным. Если характерное время испарения капли $t_{\text{исп}}$ много больше времени диффузии на расстояние порядка нескольких радиусов капли $t_R \sim R^2/D$, то можно считать, что в каждый момент времени

⁴⁾Для простоты каплю будем считать достаточно большой, чтобы можно было пренебречь зависимостью давления насыщенных паров от кривизны поверхности.

устанавливается стационарное распределение (6.12) паров в пространстве. Тогда для расчёта скорости испарения капли будем считать её радиус R медленно меняющейся функцией времени.

Составим дифференциальное уравнение, определяющее размер капли $R(t)$. Масса частиц, испаряющихся в секунду с капли, в нашем предположении получается из формулы (6.13) и равна $\frac{dm}{dt} = -\frac{D\rho_{\text{п}}}{R} \cdot 4\pi R^2$, где $\rho_{\text{п}}$ — плотность пара. С другой стороны, масса капли $m = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{\text{ж}}$, поэтому

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4}{3}\pi\rho_{\text{ж}}\frac{d}{dt}R^3 = -4\pi D\rho_{\text{п}} \cdot R, \quad \rightarrow \quad \frac{dR}{dt} = -\frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}}}\frac{D}{R}.$$

Решение уравнения:

$$R(t) = R_0 - \sqrt{\frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}}}} 2Dt.$$

Таким образом, время испарения равно

$$t_{\text{исп}} = \frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{п}}} \frac{R_0^2}{2D}.$$

Оно действительно много больше времени диффузии t_R при $\rho_{\text{ж}} \gg \rho_{\text{п}}$, так что наше предположение оказалось верным.

Последнее, что осталось проверить, не заполнят ли пары испаряющейся капли весь сосуд, в котором она содержится. Когда пары достигнут до границы, мы уже не будем иметь права пользоваться условием $n(\infty) = 0$. Если размер сосуда L , то соответствующее время диффузии паров $t_L \sim L^2/D$. Чтобы полученное значение для $t_{\text{исп}}$ было правильным, необходимо выполнение условия $t_L \gg t_{\text{исп}}$, то есть $L \gg \sqrt{\frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{п}}}} R_0$ (для водяной капли $L \gg 30R_0$).

Задача 55. На улице установилась морозная погода со средней температурой -10°C . Оценить время промерзания озера на 30-сантиметровую глубину. Суточными колебаниями температуры и отличием плотностей воды и льда пренебречь.

Измерение коэффициента диффузии

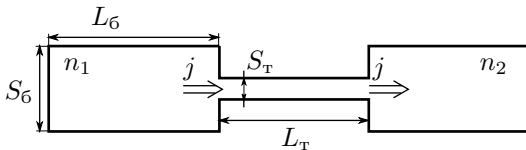


Рис. 6.4

В одном из вариантов эксперимента по измерению коэффициента диффузии бинарной смеси установка представляет собой два баллона, соединённые тонкой трубкой. В баллонах находятся

датчики концентрации примеси⁵⁾. Геометрия установки изображена на

⁵⁾ В практикуме МФТИ они реализованы как термопарные датчики теплопроводности.

рис. 6.4. При приготовлении начального состояния в один из сосудов помещают смесь двух газов, а в другом — чистый газ, при этом во всём сосуде обеспечивают постоянство давления и температуры.

Диффузия между баллонами определяется «узким местом» — соединительной трубкой, имеющей сечение $S_T \ll S_6$. При определённых условиях (см. ниже) концентрацию в пределах каждого баллона можно считать почти не зависящей от координаты. Найдём в квазистационарном приближении скорость изменения числа частиц в баллонах, считая что диффузионный поток по трубке в каждый момент времени постоянен в каждом сечении и является медленно меняющейся функцией времени:

$$J = -DS_T \frac{\partial n}{\partial x} = \text{const} \quad \rightarrow \quad J(t) = -DS_T \frac{\Delta n(t)}{L_T}.$$

Тогда

$$\frac{dN_1}{dt} = -J, \quad \frac{dN_2}{dt} = J,$$

где $N_{1,2} = V_6 n_{1,2}$ — полное число частиц в баллонах, $V_6 = S_6 L_6$. Вычитая из первого уравнения второе, получим $\frac{d}{dt}(\Delta n) = -D \frac{S_T}{L_T V_6} \Delta n$, откуда

$$\Delta n = \Delta n_0 \cdot e^{-t/\tau}, \quad (6.14)$$

где

$$\tau = \frac{1}{D} \frac{L_T}{S_T} V_6 = \frac{L_T^2}{D} \frac{V_6}{V_T} \quad (6.15)$$

— характерное время выравнивания концентраций между баллонами. Экспериментальное определение времени τ по зависимости $\Delta n(t)$ и позволяет измерять коэффициент диффузии в системе.

Замечание. Проверим применимость квазистационарного приближения. Необходимо убедиться, что время диффузии одной частицы вдоль трубки L_T^2/D (оно же есть время перехода к стационарному режиму) много меньше, чем τ , то есть $V_T \ll V_6$.

Кроме того, необходимо обеспечить малость перепада концентраций в пределах одного баллона по сравнению с Δn . В квазистационарном режиме в каждый момент времени полный поток через любое поперечное сечение установки одинаков: $J = jS \approx \text{const}$, поэтому градиент концентрации $\left| \frac{\partial n}{\partial x} \right| = j/D = J/(DS)$

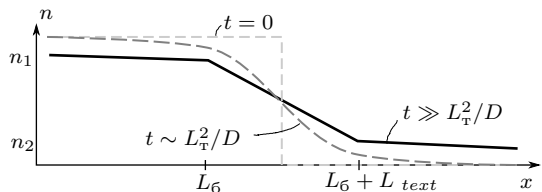


Рис. 6.5

обратно пропорционален площади сечения. Максимальный перепад концентраций в пределах баллона $\Delta n_6 \simeq JL_6/(DS_6)$ должен быть много меньше, чем $\Delta n = n_1 - n_2 = JL_T/(DS_T)$, то есть

$$\frac{L_T}{S_T} \gg \frac{L_6}{S_6}.$$

Окончательно условие применимости использованной модели можно записать как

$$\frac{S_T}{S_6} \ll \frac{L_T}{L_6} \ll \frac{S_6}{S_T}, \quad (6.16)$$

то есть соединительная трубка должна быть тонкой и иметь примерно ту же длину, что и сосуды. На рис. 6.5 представлена зависимость концентрации примеси от координаты $n(x)$ в разные моменты времени при условии, что (6.16) выполнено.

Течение разреженного газа

Рассмотрим истечение газа из некоторого объёма в вакуум через трубку радиуса r и длины ℓ . В первую очередь классифицируем различные режимы истечения в зависимости от размеров трубки и давления в объёме. Характер течения будет определяться соотношением между r , ℓ и длиной свободного пробега в газе $\lambda = 1/n\sigma$. Можно выделить следующие качественно различные случаи:

1) $\lambda \ll \ell \ll r$ (плотный газ, короткая трубка или отверстие) — адиабатическое истечение в вакуум, описываемое уравнением Бернулли;

2) $\lambda \ll r \ll \ell$ (плотный газ, длинная трубка) — вязкое ламинарное течение, описываемое формулой Пуазейля; либо (при больших числах Рейнольдаса) — турбулентное течение;

3) $\ell \ll r \ll \lambda$ (разреженный газ, малое отверстие) — молекулярное истечение газа из отверстия (эффузия), поток определяется формулой $j = \frac{1}{4}n\bar{v}$;

4) $r \ll \lambda$ и $\ell \ll r$ (разреженный газ, длинная трубка) — течение разреженного газа по трубе, которое мы и рассмотрим в данном параграфе.

Пусть газ разрежен настолько, что длина пробега относительно столкновений молекул друг с другом много больше размеров системы: $\frac{1}{n\sigma} \gg r$ (это состояние также называют *высоким вакуумом*). Молекулы в длинной трубке в своём движении сталкиваются в основном со стенками трубки, но не друг с другом, а при ударах о стенку они рассеиваются на некоторый случайный угол, случайно изменяя проекцию скорости на ось x вдоль трубы⁶. Значит, движение отдельной молекулы можно рассматривать как процесс случайных блужданий, а аналогом свободного пробега будет служить величина порядка поперечного размера трубы. Как показывает довольно громоздкий строгий расчёт, средний пробег в таком случае нужно взять равным диаметру трубы $2r$. Перенос вещества по трубке будет описываться уравнением диффузии с коэффициентом $D = \frac{1}{3}2r \cdot \bar{v}$. Таким образом, плотность потока по трубе в условиях высокого вакуума

⁶Стенки обычно имеют существенные на молекулярных масштабах шероховатости. Если представить себе идеально гладкую трубку, от стенок которой молекулы отражаются зеркально, то поток через такую трубку будет таким же, как и поток через отверстие (каждая частица, попавшая в такую трубку с одного конца, выйдет с другого).

равна

$$j = -\frac{2}{3}r\bar{v}\frac{\partial n}{\partial x}, \quad (6.17)$$

что принято называть *формулой Кнудсена*. Соответствующий режим течения называют *кнудсеновским*.

Заметим, что в данном случае имеет место диффузия чистого (однокомпонентного) газа, однако противоречия не возникает, поскольку «фон» по-прежнему присутствует — здесь в его роли выступают стенки трубки.

Для рассмотрения динамики истечения из некоторого сосуда опять применим квазистационарное приближение: будем считать, что в каждый момент времени установился стационарный поток, не зависящий от координаты: $j = \text{const}$. Тогда $\partial n/\partial x = n/\ell$, где n — концентрация газа в «откачиваемом» объеме, и $j = -\frac{2}{3}\frac{r}{\ell}\bar{v}n$. Интересно, что этот поток примерно в r/ℓ раз меньше, чем плотность потока частиц, падающих на отверстие радиуса r , то есть длинная трубка эквивалентна ℓ/r последовательно расположенным отверстиям того же радиуса.

Приравняв изменение числа частиц в сосуде объема V к полному потоку частиц из него через отверстие, найдём

$$V\frac{dn}{dt} = j \cdot \pi r^2 = -\frac{2\pi}{3}\frac{r^3}{\ell}\bar{v}n, \quad \rightarrow \quad n = n_0 e^{-t/\tau}, \quad \text{где } \tau = \frac{3V\ell}{2\pi r^3\bar{v}}.$$

Задача 56. Получить условие на объём откачиваемого сосуда, необходимое для применимости квазистационарного приближения.

7. НЕДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ СЛУЧАЙНОГО ПЕРЕНОСА

Универсальность диффузионных законов весьма широка. Уравнение диффузии и его модификации находят применения в самых разных областях, таких как: собственно диффузия, теплопроводность, вязкость в различных средах, проникновение магнитного поля в проводник (скин-эффект), а также при описании широкого класса случайных процессов в физике, химии, биологии, генетике, экономике и т.п. Как уже обсуждалось, в основе этой универсальности лежит центральная предельная теорема теории вероятностей (точнее, целый класс таких теорем), утверждающая, что сумма большого количества независимых случайных величин, имеющих конечную дисперсию, стремится к нормальному распределению.

Существует, однако, класс явлений, обусловленных случайными процессами, в которых нарушаются некоторые условия применимости ЦПТ.

Процессы случайного переноса, не подчиняющиеся классическим диффузионным законам (иногда их называют «аномальной диффузией»), начали активно исследоваться лишь в последней четверти прошлого века, причём проблема остаётся актуальной и по настоящее время. Отметим, что к настоящему времени обнаружено множество физических примеров «аномальной диффузии», так что нарушение центральной предельной теоремы можно наблюдать не только «на бумаге».

Итак, дабы не сложилось впечатление, что диффузия — единственный вариант случайного переноса (а после ознакомления с классическими учебниками физики такое впечатление почти наверняка складывается), в этом разделе мы кратко затронем некоторые примеры, в которых классические диффузионные законы нарушаются. Более подробное знакомство с этой бурно развивающейся в настоящее время областью науки можно начать с обзора [9].

§ 7.1. Случайные блуждания с памятью

Разберём ситуацию, когда смещения частицы не являются независимыми друг от друга и каждый последующий шаг зависит от совокупности предыдущих (говорят, что процесс обладает «памятью»). В качестве примера рассмотрим одномерное движение броуновской частицы, не испытывающей трение о среду. Пусть для простоты она испытывает случайные толчки со стороны среды, меняющие скорость на $\delta v = \pm u$ через интервалы времени τ . Результирующая скорость на N -м шаге

$$v_N = \sum_{i=0}^N \delta v_i, \quad \delta v_i = \pm u.$$

Результирующее смещение частицы от начального положения

$$\Delta x_N = \tau \sum_{i=0}^N v_i. \quad (7.1)$$

Для получения среднеквадратичного смещения $\langle \Delta x_N^2 \rangle$ (среднее смещение, конечно, равно нулю $\langle \Delta x_N \rangle = 0$) перегруппируем слагаемые в (7.1):

$$\Delta x_N = \tau [N\delta v_0 + (N-1)\delta v_1 + \dots + \delta v_N].$$

Возведём результат в квадрат и, воспользовавшись независимостью *приращений* скоростей на разных шагах ($\langle \delta v_i \delta v_k \rangle = 0$ при $i \neq k$), проведём усреднение по большому числу частиц:

$$\langle \Delta x_N^2 \rangle = u^2 \tau^2 \sum_{k=0}^N (N-k)^2.$$

Пользуясь известной формулой для суммы квадратов целых чисел

$$\sum_{k=0}^N k^2 = \frac{1}{3}N \left(N + \frac{1}{2} \right) (N + 1) \approx \frac{1}{3}N^3 \quad \left(\approx \int_0^N k^2 dk \right),$$

найдем: $\langle \Delta x_N^2 \rangle \simeq \frac{1}{3}v^2\tau^2N^3$ при $N \gg 1$, или, выражая время через число шагов $t = N\tau$,

$$\langle \Delta x^2 \rangle \simeq \frac{u^2}{3\tau}t^3.$$

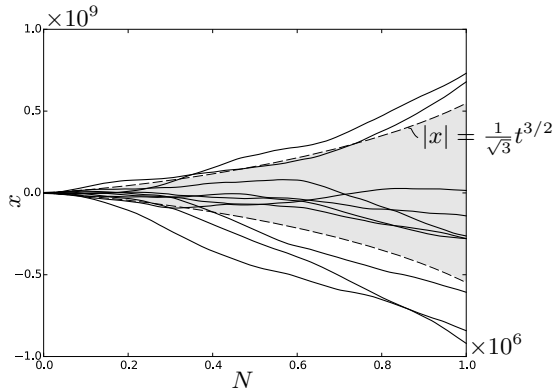


Рис. 7.1. Примеры зависимостей смещения x от номера шага N при одномерном броуновском движении с памятью ($u = 1$, $\tau = 1$, $N_{\max} = 10^6$)

Мы получили *недиффузионный* закон случайных блужданий $\langle \Delta x^2 \rangle \propto t^3$. Коэффициент диффузии D в данном случае не определен. Отклонение от диффузионной зависимости $\langle \Delta x^2 \rangle \propto t$ возникло ввиду того, что частица из-за отсутствия трения «помнит» всю предысторию своего движения, так что нарушается условие независимости последовательных шагов. Примеры расчётных траекторий, полученных с помощью генератора псевдослучайных чисел, приведены на рис. 7.1 (ср. рис. 1.3 в первой части пособия).

Как уже обсуждалось в §5.3, в пределе $t \rightarrow \infty$ существование такого движения запрещено вторым началом термодинамики. При приближении скорости частицы к средней тепловой, трение о среду *не может* оставаться пренебрежимо малым. Однако, если время релаксации импульса τ_p велико по сравнению с временем между соударениями τ_0 (что для реальных броуновских частиц выполняется с большим запасом), эта модель случайных блужданий должна адекватно описывать движение исходно покоящихся броуновских частиц на промежуточных временах $\tau_0 \ll t \ll \tau_p$

(классические законы броуновского движения, напомним, справедливы при $t \gg \tau_p$).

§ 7.2. Супердиффузия. Полеты Леви

Рассмотрим случайные блуждания, при которых частицы могут иногда совершать достаточно длинные прыжки, так что средний квадрат смещения будет бесконечен. Такие процессы принято называть *полётами Леви* (Lévy flight или Lévy walk).

Пусть вероятность прыгнуть на расстояние ℓ представляет собой функцию с медленно убывающим при $\ell \rightarrow \infty$ степенным «хвостом». В качестве примера рассмотрим распределение

$$w(\ell) = \frac{\beta}{\ell^{\beta+1}} \quad (\ell \geq 1, 0 < \beta \leq 2). \quad (7.2)$$

Ключевой особенностью распределений вида (7.2) является расходимость среднего квадрата смещения:

$$\langle \ell^2 \rangle \equiv \lim_{L \rightarrow \infty} \int_1^L \ell^2 w(\ell) d\ell = \infty \quad \text{при} \quad 0 < \beta \leq 2,$$

и даже бесконечность среднего $\langle \ell \rangle \equiv \lim_{L \rightarrow \infty} \int_1^L \ell w(\ell) d\ell = \infty$ при $0 < \beta \leq 1$.

Отметим, что указанные расходимости не являются препятствием для реализации распределений на практике (необходимо, однако, чтобы сходился интеграл $\int_1^\infty w(\ell) d\ell$, что выполняется при $\beta > 0$). На рис. 7.2 представлены смоделированные численно двумерные траектория случайных блужданий для разных β . Видно, что она качественно отличается от классической броуновской траектории (см. рис. 5.2). Частица не стремится зарисовать всю плоскость, а «потоптавшись» какое-то время на месте, изредка совершает прыжки на довольно большие расстояния. В результате «рисунок» блуждания состоит из плотно заштрихованных *кластеров*, связанных редкими дальними скачками.

Замечание. Распределения (7.2) даже при $0 < \beta \leq 1$ всё же имеют конечную *медиану* ℓ_m :

$$\int_1^{\ell_m} w(\ell) d\ell = \frac{1}{2} \quad \rightarrow \quad \ell_m = 2^{1/\beta},$$

то есть половина прыжков совершается на расстояние не более чем ℓ_m , что и определяет их характерную величину. Однако, в отличие от нормального распределения, вероятность совершить прыжок, многократно превосходящий ℓ_m , не оказывается исчезающе малой.

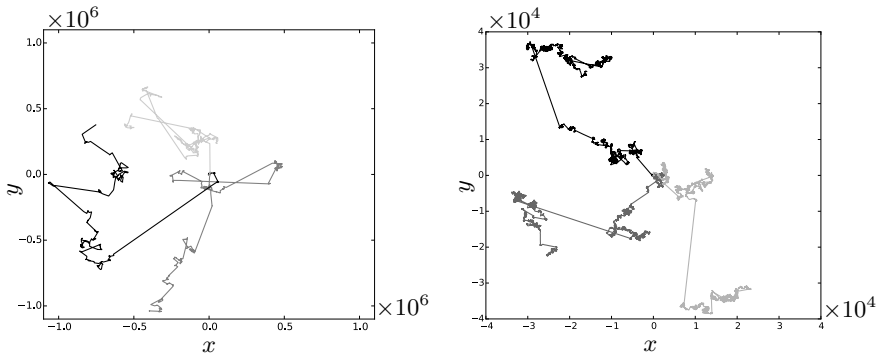


Рис. 7.2. Примеры траекторий случайных блужданий при супердиффузии для $\beta = 1$ (слева) и $\beta = 3/2$ (справа). Число шагов в каждой реализации $N = 10^6$

Распределения с «тяжёлыми хвостами» при больших ℓ , такие как (7.2), имеют широкую область приложения в физике и других областях знаний. Например, $\beta = 1$ соответствует «хвосту» $w \propto 1/\ell^2$ так называемого *распределения Коши*, встречающегося при описании разного рода резонансных явлений, в частности: при описании резонансной кривой гармонического осциллятора или формы контура спектральной линии (*распределение Лоренца*), а также в теории резонансных ядерных реакций (*формула Брейта-Вигнера*). Ещё одним примечательным примером является распределение людей по доходам, которое хорошо описывается кривой вида (7.2) (*распределение Парето*). С этим же классом распределений связано известное эмпирическое правило 20/80 («20% людей выпивают 80% пива»), применимое к самым разнообразным аспектам человеческой деятельности.

Уклоняясь ещё в сторону, хочется также отметить, что ввиду упомянутой связи распределений с тяжёлыми хвостами с распределением людей по доходам, именно медианное значение дохода (а не среднее) является адекватной характеристикой, отражающей благосостояние граждан (для нахождения медианного дохода нужно отсортировать список людей по доходам и взять доход в середине списка). Величина же среднего дохода зачастую оказывается сильно преувеличенной из-за наличия даже небольшого количества сверхбогатых людей, так что число людей, зарабатывающих «больше среднего», может оказаться весьма мало.

Для получения количественных характеристик рассмотрим квадрат смещения частицы за время t (то есть за $N = t/\tau$ шагов) при одномерном случайном блуждании. Как обычно, мы можем записать

$$\Delta x^2 = \sum_i^N \lambda_i^2 + 2 \sum_{i>j} \lambda_i \lambda_j \simeq \sum_i^N \lambda_i^2, \quad (7.3)$$

где λ_i — смещение на i -м шаге, а сумма $\sum_{i>j} \lambda_i \lambda_j$ в среднем мала ввиду того, что положительные и отрицательные значения λ равновероятны, а последовательные шаги независимы. Заметим, однако, что теперь непосредственное усреднение по большому числу частиц или траекторий не

работает, поскольку средний квадрат смещения отдельного шага не существует, $\overline{\lambda^2} = \infty$.

Чтобы избавиться от расходимости, «инвертируем» задачу: оценим по порядку величины среднее время \bar{t} , необходимое для того, чтобы квадрат смещения достиг некоторого значения L^2 ($L \gg 1$). Задача сводится к нахождению среднего числа \bar{N} слагаемых суммы (7.3), необходимых для того, чтобы она достигла величины

$$\sum_{i=1}^N \lambda_i^2 = L^2.$$

В такой постановке проблема расходимости из-за ненулевой вероятности слишком длинных прыжков не возникает. Действительно, вероятность преодолеть расстояние L сразу за один прыжок ($N = 1$) равна $\int_L^\infty w(\ell) d\ell = L^{-\beta}$ и стремится к нулю при $L \rightarrow \infty$, поэтому такие события дают малый вклад в искомое \bar{N} . Таким образом, для оценки можно рассмотреть только прыжки, не превышающие L . Среднее значение квадрата таких прыжков равно

$$\langle \lambda^2 \rangle_{\lambda < L} = \int_0^L \ell^2 w(\ell) d\ell = \frac{\beta}{2-\beta} (L^{2-\beta} - 1) \xrightarrow{(L \rightarrow \infty)} \frac{\beta}{2-\beta} L^{2-\beta},$$

при $0 < \beta < 2$. Тогда искомое среднее число слагаемых есть

$$\bar{N} \sim \frac{L^2}{\langle \lambda^2 \rangle_{\lambda < L}} = \frac{2-\beta}{\beta} L^\beta,$$

так что среднее время ожидания равно

$$\bar{t} \sim \frac{2-\beta}{\beta} \tau L^\beta. \quad (7.4)$$

Из полученного выражения видно, что мы имеем дело с процессом случайных блужданий, в котором характерное смещение (точнее, его медианное значение, см. замечание выше) частиц асимптотически определяется законом

$$x \propto t^{1/\beta}, \quad 0 < \beta \leq 2, \quad (7.5)$$

что отличается от диффузионного $x \propto \sqrt{t}$. Зависимость (7.5) также характеризует и расплывание облака частиц (здесь $x \propto t^{1/\beta}$ задаёт медианный размер облака). Такие процессы называют *супердиффузией*. Стоит отметить, что мы не можем приписать супердиффузии какой-либо коэффициент диффузии D , и, соответственно, движение облака таких частиц

также не будет описываться законом Фика или уравнением диффузии. Только при $\beta > 2$ среднеквадратичное смещение конечно, и мы возвращаемся к классической диффузии.

Пример. Одним из приложений супердиффузионных случайных блужданий оказалось описание процессов миграции животных. До недавнего времени по умолчанию считалось, что животные ведут себя подобно классическим броуновским частицам. Однако поиск пищи посредством равномерного «заметания» ареала обитания едва ли можно назвать рациональной стратегией выживания. Многочисленные данные последних лет подтверждают, что большинство относительно «разумных» животных используют стратегию поиска, хорошо описываемую полетами Леви с характерной локализацией поиска, чередуемой редкими длинными прыжками.

Известно и множество других приложений, в частности диффузия в среде с развитой турбулентностью, распространение излучения в разреженной плазме, перенос космических лучей и т. д.

§ 7.3. Субдиффузия

Рассмотрим теперь другой вариант нарушения классических диффузионных законов, при котором частицы в процессе случайных блужданий могут на длительное время застревать в «ловушках». Отклонение от диффузионных законов будет наблюдаться, если вероятность застрять на достаточно долгое время не является исчезающе малой, так что среднее время застревания *бесконечно*.

Пусть, как обычно, частица может совершать шаги по прямой на расстояние $\Delta x = \pm 1$ через единичные интервалы времени ($\tau = 1$). И пусть при этом в каждой точке y частицы есть вероятность застрять на некоторое время T (то есть пропустить T «ходов»). Для примера рассмотрим плотность вероятности застрять на время T , аналогичную (7.2):

$$w(T) = \frac{\gamma}{T^{\gamma+1}}, \quad 0 < \gamma < 1.$$

Найдём средний квадрат смещения частицы за большое время t ($t \gg 1$). Это время можно разбить на интервалы T_i , в течение которых частица была захвачена ловушкой, $t = \sum_{i=1}^N T_i$, причём число слагаемых N в этом разбиении и будет суммарным числом шагов, совершенных частицей. Усредняя по большому числу частиц или траекторий, получим с виду обычный закон смещения:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \bar{N},$$

где, однако, \bar{N} не пропорционально t , в отличие от обычной диффузии.

Задача о нахождении среднего числа \bar{N} случайных интервалов времени T_i , необходимых для заполнения интервала t , полностью аналогична задаче, рассмотренной в предыдущем разделе (с заменой $t \leftrightarrow L^2$,

$T_i \leftrightarrow \lambda_i^2$). По аналогии находим

$$\bar{N} \sim \frac{t}{\int_1^t Tw(T) dT} = \frac{1-\gamma}{\gamma} \frac{t}{t^{-\gamma+1} - 1} \xrightarrow{(t \rightarrow \infty)} \frac{1-\gamma}{\gamma} t^\gamma.$$

Отсюда видно, что и здесь мы имеем дело с процессом случайных блужданий, в которых характерное смещение (а также и закон расплывания облака частиц) определяется соотношением

$$x \propto t^{\gamma/2}, \quad 0 < \gamma < 1, \quad (7.6)$$

опять-таки отличающимся от диффузионного. Процесс перемешивания частиц, надолго застревающих в «ловушках», называют *субдиффузией*.

Пример. В качестве физического примера можно рассмотреть диффузию в пористой среде вблизи так называемого *порога просачивания* (или *перколяции*), когда имеется один основной канал, соединяющий начальную и конечную точки («хребет») с множеством длинных «тупиковых» ответвлений (так называемая «гребешковая структура», см. рис. 7.3). Пусть как на хребте, так и в ответвлениях имеет место классическая одномерная диффузия с одним и тем же коэффициентом. Ответвления играют роль ловушек, в которых частица «застревает» до тех пор, пока благодаря случайным блужданиям не вернется в точку соединения с хребтом, где она может продолжить движение по основному пути.

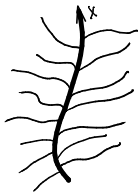


Рис. 7.3

Подзадача о диффузии в отростке может быть сформулирована следующим образом: «пьяный матрос выходит из бара; найти вероятность того, что по прошествии времени T он всё ещё не вернется в бар». Пользуясь результатом задачи 52, нетрудно получить, что для бесконечных отростков асимптотически при $T \rightarrow \infty$ ответ на эту задачу даётся соотношением

$$w(T) \propto \frac{1}{T^{3/2}},$$

т. е. здесь $\gamma = 1/2$. Примечательно, что «пьяница» с единичной вероятностью (рано или поздно) вернется в «бар» (т. е. на хребет), однако среднее время его блужданий бесконечно.

Таким образом, закон случайных блужданий на такой разветвленной структуре есть

$$\langle \Delta x^2 \rangle \propto t^{1/2},$$

что также называют законом «двойной диффузии». Если средняя длина ответвлений равна ℓ_1 , то рассмотренная модель работает на временах, меньших времени диффузии вдоль отростков, $t \ll \ell_1^2/D$, то есть пока частицы не «почувствуют» их границы. На больших временах всё возвращается к классической диффузии.

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. ~ 19 оборотов.

2. ~ 8 тыс. шагов.

3. $j = \frac{\nu}{2\pi r}$. Результат не зависит от того, испускаются ли частицы перпендикулярно проволоке, или каждый участок проволоки является точечным источником, излучающим частицы во всех направлениях.

4. Источник испускает в секунду $\delta\nu = \nu f(v) dv$ частиц, имеющих скорость $[v; v + dv]$, где $f(v)$ — распределение по скоростям. Их вклад в поток: $\delta j = \frac{\delta\nu}{4\pi r^2}$, концентрация этих частиц: $\delta n = \delta j/v$. Суммируя по всем скоростям, найдём

$$n = \int \delta n = \frac{\nu}{4\pi r^2} \left\langle \frac{1}{v} \right\rangle,$$

где для максвелловского распределения

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \int_0^\infty \frac{f(v)}{v} dv = \sqrt{\frac{m}{k_B T}} \int_0^\infty \frac{4\pi\xi}{(2\pi)^{3/2}} e^{-\xi^2/2} d\xi = \sqrt{\frac{2m}{\pi k_B T}} = \frac{4}{\pi \bar{v}}.$$

$$5. \overline{|v_x|} = \int_{-\infty}^\infty \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/2k_B T} |v_x| dv_x = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} = \frac{1}{2} \bar{v}.$$

$$6. \overline{|v_x|} = \bar{v} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos \alpha \frac{d\alpha}{\pi} = \frac{2}{\pi} \bar{v}.$$

$$7. \nu = 3,7 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}.$$

8. $j_+ = \frac{1}{\pi} n \bar{v}_{(2)} = n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$, где $\bar{v}_{(2)} = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2m}}$ — средняя скорость в двумерном случае. Примечательно, что ответ для j_+ , выраженный через T , m и n , не зависит от размерности задачи (что следует непосредственно из (1.13)).

$$9. P = \frac{n}{2} \langle 2p_x v_x \rangle_+ = \langle \cos^2 \alpha \rangle_+ n \bar{p} c = \frac{1}{3} n \bar{p} c = \frac{1}{3} n \bar{\varepsilon}.$$

$$10. \bar{\varepsilon}_{\text{выл}} = \bar{\varepsilon}.$$

$$11. \bar{\varepsilon} = \varepsilon_0 + k_B T \frac{\varepsilon_0 + 2k_B T}{\varepsilon_0 + k_B T} \simeq \begin{cases} \varepsilon_0, & \varepsilon_0 \gg k_B T, \\ 2k_B T, & \varepsilon_0 \ll k_B T. \end{cases}$$

12. Поскольку среднее сечение может зависеть только от массы (приведённой), средней относительной скорости и константы A потенциала $U = A/r^n$, ищем решение в виде $\sigma = \text{const} \cdot m^x v^y A^z$. Исходя из того, что $[v] = LT^{-1}$, $[A] = ML^{2+n}T^{-2}$ и $[\sigma] = L^2$, нетрудно получить $x = -2/n$, $y = -4/n$, $z = 2/n$, то есть

$$\sigma = \text{const} \left(\frac{A}{m\bar{v}^2} \right)^{2/n}.$$

Так как $\bar{v} \propto \sqrt{T}$, находим $\sigma_{\text{эфф}} \propto T^{-2/n}$. Твёрдым шарикам соответствует предел $n \rightarrow \infty$, $\sigma = \text{const}$.

13. Среднее расстояние оценим как $a \sim \frac{1}{n^{1/3}}$, откуда $\frac{\lambda}{a} \sim \frac{1}{na\sigma} \sim \frac{a^2}{r^2} \gg 1$ (в идеальном газе расстояния между молекулами должны быть много больше их размеров).

14. $\bar{\tau} = \langle \frac{1}{z} \rangle = \frac{1}{n\sigma} \langle \frac{1}{v} \rangle$, где $\langle \frac{1}{v} \rangle = \sqrt{\frac{2m}{\pi k_B T}}$ (см. зад. 4), откуда $\bar{v} \cdot \bar{\tau} = \frac{4}{\pi} \frac{1}{n\sigma} \simeq \frac{1,27}{n\sigma}$.

15. $\sqrt{\bar{\ell}^2} = \int_0^\infty \ell^2 e^{-\ell/\lambda} \frac{d\ell}{\lambda} = \sqrt{2}\lambda$.

16. Для средних квадратов смещения ввиду изотропности пространства $\bar{\ell}^2 = \bar{\ell}_x^2 + \bar{\ell}_y^2 + \bar{\ell}_z^2 = 3\bar{\ell}_x^2$, откуда $\bar{\ell}_x^2 = \frac{1}{3}\bar{\ell}^2 = \frac{2}{3}\lambda^2$. Задача о нахождении $|\bar{\ell}_x|$ полностью эквивалентна задаче о средней проекции скорости в заданном направлении, т.е. $|\bar{\ell}_x| = \frac{1}{2}\lambda$ по аналогии с (1.11). Эти соотношения справедливы для любого изотропного распределения частиц по длинам пробега.

17. Концентрация нейтронов $n \sim 3 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$, длина свободного пробега нейтрона в веществе земного ядра $\lambda \sim 3,3 \cdot 10^{13} \text{ км}$, относительное ослабление потока $\Delta j/j \sim 2 \cdot 10^{-10}$.

18. Обратная длина свободного пробега $1/\lambda = n\sigma$ есть вероятность испытать столкновение в расчёте на единицу длины. Вероятность столкнуться на некотором участке с частицей хотя бы одного из сортов равна сумме соответствующих вероятностей, поэтому для длины пробега частицы «1» в двухкомпонентной смеси газов имеем

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda_{11}} + \frac{1}{\lambda_{12}},$$

где $\lambda_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}n_1\sigma_{11}}$ и $\lambda_{12} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}} \frac{1}{n_2\sigma_{12}}$ — длины пробега относительно столкновений с частицами своего и противоположного сортов соответственно (согласно (1.22) и (1.23)). Таким образом:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{2}n_1\sigma_{11} + \sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}} n_2\sigma_{12}}.$$

Отметим, что эта величина не имеет отношения к коэффициенту диффузии в смеси, где необходимо учитывать только столкновения частиц разных сортов (см. § 3.2).

19. $\lambda \sim 10^{-5} \text{ см}$, $\tau \sim 0,2 \text{ нс}$.

20. Пренебрегая зависимостью сечения столкновений от температуры, получим зависимость D от температуры и давления:

$$D \sim \lambda \bar{v} \sim \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \propto \frac{T^{3/2}}{P}.$$

($n = P/k_B T$). Для малых приращений получаем $\frac{\delta D}{D} \simeq \frac{3}{2} \frac{\delta T}{T} - \frac{\delta P}{P}$. Следовательно, при увеличении температуры на 10% и уменьшении давления на 5% коэффициенты диффузии возрастают на ~20%.

21. Пренебречь силой тяжести можно, если $\frac{1}{n} \frac{dn}{dx} \gg \frac{mg}{k_B T}$. В частном случае, когда справедлива оценка $\frac{dn}{dx} \sim \frac{n}{h}$ (что выполняется для достаточно плавных функций), силой тяжести можно пренебречь, если перепад потенциальной энергии мал по сравнению со средней кинетической: $mgh \ll k_B T$. Тогда для комнатной температуры и $h \sim 1 \text{ м}$ влияние силы тяжести начинает сказываться только для частиц массой $m \gtrsim 10^{-22} \text{ кг} \sim 10^5 \text{ а.е.м.}$ (такие массы характерны для белковых молекул). Для газовой диффузии в земных условиях гравитация может сказаться лишь на расстояниях в десятки километров.

22. Найдём связь удельного сопротивления ρ с подвижностью электронов b . Электроны под действием силы $F = eE$ приобретают среднюю скорость $u = bF = eEb$. При

этом полный ток через сечение провода S равен $I = neuS$, т. е. $u = \frac{I}{neS}$. С другой стороны: $I = U/R = E\ell/R$, где ℓ — длина провода. Пользуясь выражением для удельного сопротивления: $R = \rho\ell/S$, получим: $b = \frac{1}{\rho ne^2}$, откуда $D = \frac{k_B T}{\rho ne^2}$.

23. Двухатомные ($C_v = \frac{5}{2}k_B$):

$$\kappa_2 = \frac{5}{4}\lambda\bar{v}n\frac{3}{2}k_B + \frac{1}{2}\lambda\bar{v}n\frac{2}{2}k_B = \frac{19}{10} \cdot \frac{1}{2}\lambda\bar{v}nC_v.$$

Многоатомные ($C_v = 3k_B$):

$$\kappa_3 = \frac{5}{4}\lambda\bar{v}n\frac{3}{2}k_B + \frac{1}{2}\lambda\bar{v}n\frac{3}{2}k_B = \frac{7}{4} \cdot \frac{1}{2}\lambda\bar{v}nC_v.$$

Используя формулу для вязкости (2.17), находим $\frac{m\kappa_2}{C_v\eta} \approx 1,9$, и $\frac{m\kappa_3}{C_v\eta} \approx 1,7$, что прекрасно согласуется с опытом.

24. Заметим в первую очередь, что торможение быстрой α -частицы отличается от динамики хаотичного движения частицы в тепловом равновесии. Из условия следует, что высокоэнергичная α -частица испытывает соударения с практически покоящимися электронами, которые можно считать не связанными с атомами. Быстрая тяжёлая α -частица при соударении с неподвижной лёгкой частицей теряет импульс $\delta p_\alpha \sim -m_e v_\alpha = -\frac{m_e}{m_\alpha} p_\alpha$, так что для полного торможения необходимо $\sim m_\alpha/m_e \simeq 7500$ ударов. Значит, длина её пробега между соударениями равна $\lambda \sim \frac{m_e}{m_\alpha} \ell$. Сечение:

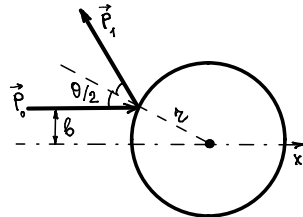
$$\sigma = \frac{1}{n\lambda} \sim \frac{m_\alpha}{m_e n \ell} \simeq 3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2.$$

25. Нет, нельзя. Формулы раздела применимы, если взаимодействие лёгкой частицы с тяжёлой носит индивидуальный характер. Для этого необходимо, чтобы размер пылинки был, по крайней мере, много меньше длины свободного пробега молекул воздуха. При нормальных условиях $\lambda \sim 0,1$ мкм (см. зад. 19).

26. $b \sim \frac{\tau}{m_e} \frac{\theta^2}{T^2} \frac{\varepsilon_F}{k_B T}$.

27. Рассмотрим частицы, летящие по направлению к сфере на прицельном расстоянии b от оси пучка x , проходящей через центр сферы. Они отразятся от неё под углом θ к оси, где $\sin \frac{\theta}{2} = b/r$, и передадут ей горизонтальный импульс

$$\Delta p_x = \mu u (1 + \cos \theta) = 2\mu u \left(1 - \frac{b^2}{r^2}\right).$$



Поток таких частиц в тонкостенном цилиндре толщиной db с площадью сечения $d\sigma = 2\pi b db$ равен $dJ = nu d\sigma$ и, соответственно, оказываемое частицами давление равно

$$P = \int \Delta p_x dJ = n\mu u^2 \int_0^r \left(1 - \frac{b^2}{r^2}\right) 4\pi b db = n\mu u^2 \sigma.$$

Средний передаваемый импульс

$$\overline{\delta p_x} = \frac{P}{n\mu\sigma} = \mu u.$$

28. В безграничной среде (или в невесомом незакреплённом сосуде) центр масс смеси неподвижен, а значит, поток массы равен нулю: $\rho_1 \mathbf{u}_1 + \rho_2 \mathbf{u}_2 = 0$, где $\rho_i = m_i n_i$ — плотности компонентов. Используя это вместо (3.6) (условие $\nabla n_1 = -\nabla n_2$ сохраняется), по аналогии находим плотность потока частиц 1-го компонента:

$$\mathbf{j}_1 = -\frac{n_1 u_1'}{1 + \frac{\rho_1}{\rho_2}} = -\frac{\rho_2}{\rho_1 + \rho_2} D_1' \nabla n_1 = -\frac{m_2 n}{\rho} D \nabla n_1,$$

где D определён согласно (3.7). Для второго компонента: $\mathbf{j}_2 = -\frac{m_1 n}{m_2} \mathbf{j}_1 = -\frac{m_1 n}{\rho} D \nabla n_2$.

29. $\mathbf{j}_M = m_1 \mathbf{j}_1 + m_2 \mathbf{j}_2 = (m_2 - m_1) D \nabla n_1$.

30. $\sigma \propto v^{-1/3}$, $D \propto T^{11/6}$, $D_T/D = -\frac{1}{6}c$.

31. $\eta, \kappa \propto T^{2/3}$.

32. $\langle \lambda_i \rangle = \frac{1}{3}\lambda$, $\langle \Delta x_N^2 \rangle = N\lambda^2 + N(N-1)\frac{1}{9}\lambda^2 = (\frac{1}{9}N^2 + \frac{8}{9}N)\lambda^2$.

33. $W_N(m) = 2^{-N} C_N^m$, где $C_N^m = \frac{N!}{m!(N-m)!}$ — биномиальный коэффициент (это частный случай *биномиального распределения* или *распределения Бернулли*).

34. Рассмотрим самый лёгкий (а значит, и быстрее всех диффундирующий) продукт гниения, имеющий запах, — аммиак NH_3 . Для радиуса молекулы $r \sim 0,2$ нм при комнатной температуре найдём: $\lambda \sim 1/(4\pi r^2 n) \sim 0,8 \cdot 10^{-5}$ см = 80 нм, $D \sim \frac{1}{3}\lambda \bar{v} \sim \sim 0,17$ см²/с, $L \sim 1$ м, откуда время диффузии $t \sim L^2/6D \sim 3$ часа. На практике картошка, как правило, лежит в пакете, так что процесс её обнаружения может сильно затянуться.

35. $D = \frac{1}{2}\lambda \bar{v}$, где $\lambda = 1/(n_0 \sigma)$, $\sigma = r$ — сечение столкновения «твёрдых окружностей» с точками на плоскости, $\bar{v} = \sqrt{\pi k_B T/2m}$ — средняя скорость в двумерном случае.

36. В поперечном к \mathbf{B} направлении траектория электрона есть окружность, радиус которой находится из соотношения $\frac{mv_{\perp}^2}{R} = eBv_{\perp}$ и равен $R = \frac{mv_{\perp}}{eB}$ (в единицах СИ). Средний циклотронный радиус: $\bar{R} = \frac{m\bar{v}_{\perp}}{eB}$ (выражение для \bar{v}_{\perp} найдено в предыдущей задаче). Из-за столкновений, происходящих с интервалом времени $\tau \sim \lambda/\bar{v}_{\perp}$, где λ — длина пробега без поля, частица смещается на расстояние порядка \bar{R} , поэтому $D_{\perp} \sim \bar{R}^2/4\tau$. Пользуясь тем, что в отсутствие поля $D_0 \sim \lambda \bar{v}_{\perp}$, получаем оценку для коэффициента поперечной диффузии «замагниченных» электронов:

$$D_{\perp} \sim \frac{\bar{R}^2}{\tau} \sim \frac{m^2 \bar{v}_{\perp}^4}{e^2 B^2 D_0} \sim \left(\frac{k_B T}{eB D_0} \right)^2 D_0.$$

Формула применима в достаточно сильных магнитных полях, когда $\lambda \gg \bar{R}$, то есть $B \gg \frac{k_B T}{eD_0}$ — при этом видно, что диффузия поперёк сильного поля заметно ослабляется. В слабых полях имеет место обычная диффузия с коэффициентом $D \sim \lambda \bar{v}$.

37. Вероятность того, что энергия частицы окажется в интервале $[\varepsilon; \varepsilon + d\varepsilon]$, равна $dW = w(\varepsilon)d\varepsilon$, где $w(\varepsilon) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$ — *распределение Больцмана*. Вероятность того, что энергия превысит порог E_A , равна

$$W|_{\varepsilon > E_A} = \int_{E_A}^{\infty} w(\varepsilon)d\varepsilon / \int_0^{\infty} w(\varepsilon)d\varepsilon = \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right).$$

Значит, при частоте колебаний ω_0 среднее время ожидания между прыжками составит $\tau = \frac{T}{W} = \frac{2\pi}{\omega_0} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right)$. Отсюда коэффициент диффузии

$$D = \frac{a^2}{6\tau} \sim \frac{a^2 \omega_0}{12\pi} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right).$$

Использованная модель весьма груба и не годится для количественных расчётов коэффициента диффузии. В частности, величина a не является межатомным расстоянием, как это может показаться на первый взгляд. Частица с большой энергией может совершить несколько «перескоков» подряд, прежде чем потеряет свою энергию и снова застрянет в потенциальной яме. Однако экспоненциальная зависимость D от $1/T$ в жидкостях и твёрдых телах — проверенный экспериментальный факт. Интересно, что поскольку многие процессы в живых клетках определяются диффузией, столь резкая зависимость является одной из причин того, что живые организмы способны нормально функционировать, как правило, лишь в довольно узком диапазоне температур.

38. Пусть за интервал dt испускается $dN = \nu dt$ частиц. Через время t после этого они расплывутся в облако плотностью

$$dn = \frac{dN}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right).$$

Для нахождения концентрации на расстоянии r в момент t проинтегрируем вклады за всё время, пока излучал источник:

$$n(r, t) = \int_0^t \frac{\nu d\tau}{(4\pi D\tau)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4D\tau}\right).$$

Произведём замену переменных $\xi^2 = r^2/(2D\tau)$. В результате интеграл сведётся к *интегралу ошибок*:

$$n(r, t) = \frac{\nu}{4\pi Dr} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{r/\sqrt{2Dt}}^{\infty} e^{-\xi^2/2} d\xi.$$

Предельное при $t \rightarrow \infty$ ($r/\sqrt{2Dt} \rightarrow 0$) значение равно

$$n_{\infty}(r) = \frac{\nu}{4\pi Dr}.$$

Одно из известных свойств интеграла ошибок (знакомое студентам, например, по лабораторному практикуму) заключается в том, что площадь под графиком функции $e^{-\xi^2/2\sigma}$ в пределах $[0, 2\sigma]$, где σ — среднеквадратичное отклонение, составляет $\approx 95\%$ от полной площади $[0, \infty]$. Следовательно, концентрация достигнет величины $n = 0,05n_{\infty}$ при $r/\sqrt{2Dt} \approx 2$, т. е. в момент $t_1 \approx r^2/8D$.

В обратном пределе на больших временах ($t \gg r^2/2D$) можно положить

$$\int_{r/\sqrt{2Dt}}^{\infty} e^{-\xi^2/2} d\xi = \sqrt{\frac{\pi}{2}} - \int_0^{r/\sqrt{2Dt}} e^{-\xi^2/2} d\xi \approx \sqrt{\frac{\pi}{2}} - \frac{r}{\sqrt{2Dt}}.$$

Следовательно, время выхода на концентрацию $n = 0,95n_{\infty}$ можно определить из соотношения $\frac{r}{\sqrt{2Dt_2}} = 0,05\sqrt{\frac{\pi}{2}}$, откуда $t_2 \approx 127r^2/D$.

39. Смещение складывается из диффузии Δx_d и сноса потоком Δx_n :

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \langle (\Delta x_d + \Delta x_n)^2 \rangle = \langle \Delta x_d^2 \rangle + \langle \Delta x_n^2 \rangle = 2Dt + \langle \tau^2 \rangle v^2,$$

где τ — время, проведённое в потоке. Оценка последнего $\tau \sim \frac{a}{y} t$, где $y \sim \sqrt{Dt}$ — характерный размер области по y , в котором может оказаться частица к моменту t .

Таким образом, по порядку величины $\langle \Delta x \rangle \sim \frac{av}{\sqrt{D}} \sqrt{t}$, и $\langle \Delta x^2 \rangle \sim \left(D + \frac{a^2 v^2}{D}\right) t$.

40. При плотности $\rho \sim 2 \text{ г/см}^3$ масса пылинки $M \sim 10^{-9} \text{ г}$. Средняя тепловая скорость: $\bar{v} = \sqrt{8k_B T / \pi M} \sim 0,1 \text{ мм/с}$. Тогда $\tau_0 \sim 1 / (\frac{1}{4} n_B \bar{v} \cdot 4\pi r^2) \sim 5 \cdot 10^{-12} \text{ с}$, где $n_B \sim 2,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Вязкость воздуха $\eta \sim 0,35 \frac{m_B \bar{v}_B}{\sigma_B} \sim 18 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$, подвижность пылинки $b \sim \frac{1}{6\pi\eta r} \sim 6 \cdot 10^8 \text{ с/кг}$, откуда $\tau_p = mb \sim 6 \cdot 10^{-4} \text{ с} \gg \tau_0$.

41.
$$\frac{D_{\text{п}}}{D_{\text{т}}} \sim \frac{\lambda \bar{v}}{k_B T b} \sim \frac{\lambda \bar{v} \cdot \lambda \bar{v} \rho R}{k_B T} \sim \lambda^2 R n \sim 10^6.$$

42. Пусть единственным элементом цепи является провод с сопротивлением $R = \rho \frac{\ell}{S}$, где ρ — удельное сопротивление, ℓ — длина, S — сечение. Сила, действующая на электрон, равна $F = eU/\ell$. Тогда ФДТ для электрона в одномерном случае:

$$\frac{e^2}{\ell^2} \langle U^2 \rangle_{\Delta t} = \frac{2k_B T}{b \Delta t},$$

где b — подвижность электронов в металле. Остаётся связать b с ρ . Для одного электрона, движущегося со средней скоростью u ,

$$I = \frac{eu}{\ell} = \frac{U}{R} \quad \rightarrow \quad b = \frac{u}{F} = \frac{U\ell / (e\rho\ell/S)}{eU/\ell} = \frac{\ell S}{\rho e^2}.$$

Это соотношение между подвижностью и удельным сопротивлением называют *формулой Друде-Лоренца*. Окончательно выражаем

$$\frac{e^2 \langle U^2 \rangle}{\ell^2} = \frac{2k_B T \rho e^2}{\ell S} \quad \rightarrow \quad \langle U^2 \rangle_{\Delta t} = \frac{2Rk_B T}{\Delta t}.$$

Примечание: «настоящая» формула Найквиста имеет дело со *спектральной плотностью* квадрата тепловых флуктуаций напряжения, равной $U_{\omega}^2 = 2Rk_B T$.

43. Из (5.12) и соотношения Эйнштейна имеем $z \sim nak_B T b \sim \frac{nk_B T}{\eta}$.

44. Частица на плоскости замечает «собственную» площадь $S \sim a^2$ за время $\tau_a \sim a^2/D = S/D$. Тогда $\dot{S} \sim S/\tau_a \sim D$, время «свободного» пробега одной частицы $n\dot{S}\tau \sim 1$, $\tau \sim 1/(nD)$. Частота парных столкновений на единицу площади $Z = n/2\tau = n^2 D$. Закон действующих масс выполняется.

45.
$$\Delta S = N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}.$$

46.
$$\Delta S = N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} + N_2 \ln \frac{V_2}{N_2} - (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = 0 \text{ при } V_1/N_1 = V_2/N_2.$$

47. Поскольку $Q = 0$, имеем: $A = -\Delta U = 2\nu C_V (T_0 - T_1)$, где $C_V = \frac{3}{2}R$, T_1 — конечная температура. Изменение энтропии может складываться из охлаждения газов и их перемешивания: $\Delta S = 2\nu C_V \ln \frac{T_1}{T_0} + \Delta S_{\text{пер}}$, где $\Delta S_{\text{пер}} = 2\nu R \ln 2$. Наименьшее значение T_1 определяется вторым началом термодинамики: $\Delta S \geq 0$. Отсюда $T_1 \geq T_0 \cdot 2^{-R/C_V}$, и $A \leq 3\nu RT_0 \left(1 - \frac{1}{2^{2/3}}\right) \approx 1,4 \text{ кДж}$. Максимум достигается при $\Delta S = 0$, то есть в равновесном (квазистатическом) процессе.

48. Первое и второе начало термодинамики: $A = Q - \Delta U$, $\Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$. При $T = \text{const}$ для идеальных газов $\Delta U = 0$ и $\Delta S = \Delta S_{\text{пер}} = 2\nu R \ln 2$. Тогда максимальная работа определяется энтропией перемешивания: $A \leq T_0 \Delta S_{\text{пер}} \approx 1,7 \text{ кДж}$. Заметим, что ответ не зависит от теплоёмкости газов.

49.
$$n = \frac{J_0}{D} (L - x).$$

50. В трехмерном пространстве $j = \frac{\nu}{4\pi r^2} = -D \frac{dn}{dr}$. Используя условие отсутствия частиц на бесконечности, $n|_{r \rightarrow \infty} = 0$, имеем $n(r) = \frac{\nu}{4\pi D} \frac{1}{r}$. Таким образом, точечный источник не может заполнить частицами всё пространство.

На плоскости $j = \frac{\nu}{2\pi r} = -D \frac{dn}{dr}$, откуда $n(r) = \frac{\nu}{2\pi D} \ln r + \text{const}$. Однако решения, удовлетворяющего условию $n|_{r \rightarrow \infty} = 0$, не существует. Таким образом, при наличии точечного источника на безграничной плоскости частицы со временем заполняют всю плоскость, а стационарное распределение концентрации не установится никогда!

51. Оценка из закона Эйнштейна–Смолуховского: за время полураспада частицы проникают на глубину $\ell \sim \sqrt{2DT}$. Предполагая, что ослабление потока происходит в геометрической прогрессии, запишем: $j/j_0 \sim 2^{-x/\ell} = e^{-x \ln 2 / \sqrt{2DT}}$.

Для более строгого результата необходимо решить уравнение диффузии, учитывая убывание частиц из-за их распада. В стационаре имеем $\frac{dj}{dx} = q$, где q — число частиц, распадающихся в секунду в единице объёма. Из закона радиоактивного распада находим: $N = N_0 2^{-t/T}$, $\frac{dN}{dt} = -\frac{\ln 2}{T} N$, $q = -\frac{\ln 2}{T} n$. Таким образом

$$\frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{\ln 2}{DT} n = 0 \quad \rightarrow \quad n(x) = n_0 \exp\left(-x \sqrt{\frac{\ln 2}{DT}}\right).$$

Отношение потоков: $j/j_0 = n/n_0 = e^{-x \sqrt{\ln 2 / \sqrt{DT}}}$.

52. По условию в точке $x = 0$ концентрация частиц поддерживается равной нулю: $n|_{x=0} = 0$ (поглощающая граница). Обозначим решение уравнения диффузии для точечного источника в безграничном пространстве (6.9) как $G_0(x, t)$. Решение задачи ищем в виде линейной комбинации функций (6.9), удовлетворяющей этому граничному условию. Пользуясь чётностью G_0 относительно x , $G_0(x, t) = G_0(-x, t)$, запишем

$$G(x, t) = G_0(x - h, t) - G_0(x + h, t).$$

Нетрудно видеть, что эта функция, представляющая собой сумму двух симметричных относительно начала координат «импульсов», удовлетворяет также и начальному условию задачи в области $x \geq 0$.

Тогда полное число матросов, остающихся на набережной к моменту t :

$$N = N_0 \int_0^{\infty} G(x, t) dx = \frac{2N_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{h}{2\sqrt{Dt}}} e^{-x^2} dx$$

(последний интеграл, называемый «интегралом ошибок», в элементарных функциях, как известно, не выражается). Отсюда находим поток частиц через границу (поток матросов через двери бара):

$$J(t) = -\frac{dN}{dt} = \frac{N_0 h}{\sqrt{4\pi D} t^{3/2}} \exp\left(-\frac{h^2}{4Dt}\right) \xrightarrow{(t \gg h^2/D)} \frac{N_0 h}{\sqrt{4\pi D} t^{3/2}}.$$

53. $T(x) = \frac{Q}{L S \kappa} \left(\frac{L^2}{4} - x^2\right)$, $T_0 = \frac{QL}{4S\kappa}$.

54. $\kappa \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr}\right) = qr \rightarrow \frac{dT}{dr} = \frac{qr}{2\kappa} + \frac{\text{const}}{r} \rightarrow T(r) = T_0 + \frac{qr^2}{4\kappa}$.

55. В квазистационарном одномерном приближении распределение температуры в толще h льда есть линейная функция: $T(x) = \frac{\Delta T}{h} x$, а тепловой поток равен $j_q = -\kappa \frac{\Delta T}{h}$, где ΔT — разность температурой на улице и температурой плавления 0°C . Для промерзания льда на толщину dh нужно отвести тепло $\delta Q = \Lambda \rho S dh$, где Λ — удельная теплота плавления. Отсюда получаем уравнение теплового баланса и его решение:

$$\delta Q = -j_q S dt \quad \rightarrow \quad \Lambda \rho \frac{dh}{dt} = \kappa \frac{\Delta T}{h} \quad \rightarrow \quad h(t) = \sqrt{\frac{2\kappa \Delta T}{\Lambda \rho} t}.$$

Ответ можно переписать как $h(t) = \sqrt{2\chi t \frac{C_{уд}\Delta T}{\Lambda}}$, где χ — температуропроводность льда, $C_{уд}$ — удельная теплоёмкость. Время промерзания $t = h^2 \rho \Lambda / (2\kappa \Delta T)$. Используя табличные данные $\kappa = 2,25$ Вт/(м · К), $\Lambda = 335$ кДж/кг находим $t \approx 7,5$ сут.

56. Объём трубки должен быть много меньше объёма сосуда.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шёголев И.Ф.* Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики. — М.: Интеллект, 2008.
2. *Кириченко Н.А.* Термодинамика, статистическая молекулярная физика. — М.: Физматкнига, 2012.
3. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. — М.: Физматлит, 2006.
4. *Базаров И.П.* Заблуждения и ошибки в термодинамике. — М.: УРСС, 2003.
5. * *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Теоретическая физика. Т. X. Физическая кинетика. — М.: Физматлит, 2007.
6. * *Мандельброт Б.* Фрактальная геометрия природы. — М.: Институт компьютерных исследований, 2002.
7. * *Шредер М.* Фракталы, хаос, степенные законы. Миниатюры из бесконечного рая. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001.
8. ** *Силлин В.П.* Введение в кинетическую теорию газов. — М.: Изд-во Физического института им. Лебедева РАН, 1998.
9. ** *Зеленый Л.М., Милованов А.М.* Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики // УФН, 2004. — Т. 174.