

## Часть II. Диффузия, теплопроводность, вязкость

### **Глава 9. Перенос вещества, тепла, макроскопической скорости.**

Принцип локального равновесия. Диффузия, закон Фика. Теплопроводность, закон Фурье. Вязкость, закон вязкости Ньютона. Уточнение расчетов для диффузии в газе. Замечания о взаимосвязи коэффициентов диффузии, теплопроводности и вязкости.

### **Глава 10. Разреженный газ.**

Теплопроводность разреженного газа. Переход от обычного газа к разреженному. Эффузия, разделение изотопов. Эффект Кнудсена.

### **Глава 11. Вязкие жидкости: механика движения.**

Ньютоновские жидкости. Движение пластины. Течение по трубе, формула Пуазейля. Движение шара, формула Стокса. Турбулентное течение.

### **Глава 12. Броуновское движение, связь с диффузией, подвижность.**

Броуновское движение. Модель одинаковых шагов для случайных блужданий. Связь с диффузией. Подвижность частиц. Соотношение Эйнштейна. Формула Стокса-Эйнштейна.

### **Глава 13. Временные зависимости для броуновского движения.**

Средний квадрат перемещения. Уравнение Ланжевена. О природе двух составляющих молекулярных сил. Соотношение Эйнштейна-Смолуховского. Распределение перемещений: модель одинаковых шагов. Обобщение на непрерывные блуждания. Центральная предельная теорема. Приложение: дельта-функция.

### **Глава 14. Некоторые дополнительные вопросы.**

Уравнения диффузии и теплопроводности. Химические диффузионные реакции в растворах. Диффузия в твердых телах. Термодиффузия.

## Глава 9. Перенос вещества, тепла, макроскопической скорости

### 9.1. Принцип локального равновесия

В веществе (газ, жидкость или твердое тело) может иметь место пространственная неоднородность концентрации составляющих вещество компонентов. Из-за этого возникает пространственный перенос вещества, этот перенос называется диффузией. Если имеется пространственная неоднородность температуры, то тогда возникает перенос энергии, этот процесс называется теплопроводностью. Для газов и жидкостей может быть пространственная неоднородность скорости перемещения макроскопических масс вещества. Тогда возникает перенос импульса, который приводит к явлению, называемому вязкостью. Все эти процессы возникают из-за движения молекул, которые могут перемещаться из одной части вещества в другие, они объединяются общим названием явлений переноса.

Явления переноса можно рассматривать на основе так называемого принципа локального равновесия, который состоит в следующем. Принимается, что в достаточно малом объеме вещества – по сравнению с размером упомянутых неоднородностей – устанавливается локальное равновесие с некоторой плотностью, температурой, скоростью перемещения макроскопических масс вещества. В соседнем подобном объеме также устанавливается равновесное состояние, но уже немного с другими значениями этих параметров. Таким образом, каждой точке пространства можно приписать свою плотность, температуру и т.д.

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

Сразу однако отметим приближенный характер такого представления. Действительно, объем газа размером  $\lambda^3$  макроскопическим не является и для него введение локальных концентрации, температуры и макроскопической скорости не представляется вполне обоснованным. Кроме того, размеры области локального равновесия могут немного различаться для переноса вещества, энергии и импульса. Действительно, при переносе энергии при соударениях молекул должна прийти к новому равновесию энергия молекул, а при переносе макроскопического импульса – соответственно этот импульс. Эффективность же соударений для установления равновесия в каждом из этих случаев может оказаться разной. Тем не менее опыт показывает, что если указанные параметры между соседними областями отличаются несильно (малы соответствующие градиенты), то принцип локального равновесия дает хорошее приближение.

### 9.2. Диффузия, закон Фика

Если в составе молекул вещества имеется примесь молекул другого типа, и эта примесь в объеме распределена неоднородно (например, примесь вводится искусственно в какой-то точке объема), то из-за хаотического движения молекул примесь начнет стремиться к

равномерному пространственному распределению. Возникнет перенос вещества примеси – его диффузия. Когда смешиваемые вещества близки (например, отличаются лишь изотопным составом), или когда можно следить за самими молекулами вещества (такие экспериментальные методы сейчас существуют), говорят о самодиффузии.

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

Будем считать, что конвекция отсутствует, давление и температура везде одинаковы, и рассмотрим в газе случай одномерной диффузии – когда примесь другого вещества распределена неравномерно вдоль некоторой оси  $x$ , с концентрацией  $n(x)$  – рис. 9.1. Далее, пусть имеет место стационарная ситуация, когда распределение  $n(x)$  от времени не зависит. Это означает, что справа имеется источник примесного вещества, а слева – его сток.

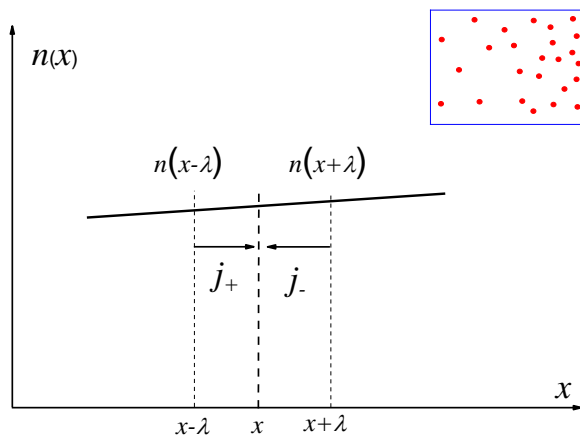


Рис. 9.1. Зависимость от координаты  $x$  концентрации примеси  $n(x)$ .

Выделим перпендикулярную оси  $x$  единичную площадку с некоторой координатой  $x$ . Найдём поток молекул через эту площадку. Как уже отмечалось, для газа размер области локального равновесия порядка длины свободного пробега  $\lambda$ . Тогда можно говорить о локальных плотностях примеси в точках с координатами  $x - \lambda$  и  $x + \lambda$ : соответственно о  $n(x - \lambda)$  и  $n(x + \lambda)$ . Поток через площадку в газе определяется произведением средней скорости  $\bar{v}$  и локальной плотности (см. (3.4)), потоки  $j_+$  слева в положительном направлении оси  $x$  и справа  $j_-$  в отрицательном направлении этой оси соответственно будут (для потоков используем обозначения в виде строчных букв, чтобы подчеркнуть, что речь идет о движении молекул малых примесей):

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

Здесь мы пренебрегаем численным коэффициентом порядка единицы, возникающим из-за того, что молекулы могут достигать площадку под разными углами – см. п. 3.1. Это связано с тем, что для разных углов будет разное значение локальной плотности; более точный расчет будет представлен ниже в п. 9.5. Результирующий поток  $j$  в направлении оси  $x$  есть сумма этих двух потоков:

$$j = j_+ + j_- \approx \bar{v}n(x - \lambda) - \bar{v}n(x + \lambda) \approx \bar{v}(n(x) - \frac{dn(x)}{dx}\lambda - n(x) + \frac{dn(x)}{dx}\lambda) \approx -\bar{v}\lambda \frac{dn(x)}{dx}. \quad (9.1)$$

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

$$j = -D \frac{dn}{dx}, \quad (9.2)$$

где  $D \approx \bar{v}\lambda$  есть коэффициент пропорциональности. Это коэффициент называется коэффициентом диффузии. Его размерность  $\text{см}^2/\text{с}$ . Знак минус в (9.2) означает, что поток возникает в направлении убывания концентрации.

Многочисленные экспериментальные исследования и различные теоретические модели (см., например, ниже п. 12.3) показывают, что пропорциональность диффузионного потока градиенту концентрации вида (9.2) оказывается общим законом, справедливым как для газов, так и для жидкостей и для твердых тел. Закон (9.2) называется законом Фика.

Коэффициент диффузии  $D$  в газе можно представить также как

$$D \approx \bar{v}\lambda \approx \lambda^2 / \tau, \quad (9.3)$$

где  $\tau$  - среднее время между столкновениями.

Отметим, что малая концентрация диффундирующей примеси предполагает, что процесс действительно происходит в стационарных условиях, так как при больших концентрациях кроме градиента концентрации возник бы еще и градиент давления. Однако в случае самодиффузии диффундирующие молекулы могут присутствовать не в виде примеси, а в полностью гомогенной среде.

Закон диффузии Фика (9.2) используется в многочисленных приложениях при расчетах транспорта вещества – в физико-химии полимеров и биополимеров, в фармацевтике, при допировании полупроводников и др.

### 9.3. Теплопроводность, закон Фурье

Если между двумя стенками, имеющими разные температуры, находится слой вещества, то через него осуществляется перенос тепла от горячей стенки к холодной (рис. 9.2, здесь  $T_2 > T_1$ ). Будем считать, что здесь также применима гипотеза локального равновесия. Для газа это означает, что длина свободного пробега  $\lambda$  много меньше расстояния  $l$  между стенками. Найдем поток тепла  $q$  через единичную площадку с координатой  $x$  в сечении, параллельном стенкам.

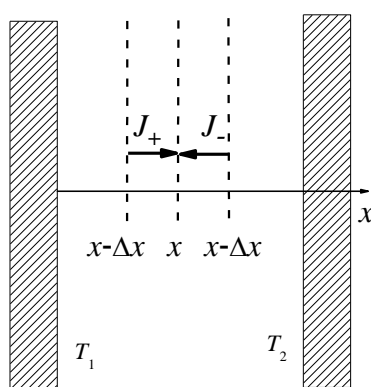


Рис. 9.2. Вещество между двумя стенками с разными температурами.

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

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

Частицы, пересекающие сечение справа, имеют более высокую температуру, чем частицы, пересекающие сечение слева, в результате чего через сечение осуществляется перенос энергии справа налево.

Для одномерной задачи, как и в предыдущем случае, будем считать размер области локального равновесия порядка длины свободного пробега  $\lambda$ . Тогда можно говорить о локальной температуре на расстояниях  $x \pm \lambda$ :

$$T(x \pm \lambda) \cong T(x) \pm \frac{dT}{dx} \lambda.$$

Каждая молекула переносит среднее количество энергии, равное величине  $\bar{\varepsilon} = \frac{c_V}{N_A} T(x)$ ,

где  $c_V$  есть введенная в 6.5 теплоемкость при постоянном объеме (рассматриваемые здесь объемы не меняются). Напомним, что для одноатомного газа  $c_V = \frac{3}{2} N_A k = \frac{3}{2} R$ .

Количество переносимой кинетической энергии в направлении оси  $x$  через единицу площади сечения за единицу времени – то есть поток энергии – по аналогии с (9.1) для координаты  $x$  равен

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

Так как  $J \approx \bar{v} n$  (опять пренебрегая тем, что молекулы могут достигать площадку под разными углами), то

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (9.4)$$

где вводится коэффициент теплопроводности:

$$\kappa \approx \bar{v} \lambda n \frac{c_V}{N_A}. \quad (9.5)$$

Поток тепла в (9.4) положительный в направлении уменьшения температуры.

Отметим, что в условиях равновесия в замкнутом объеме давление вдоль оси  $x$  является постоянным, так что плотность газа также зависит от  $x$  вследствие уравнения

состояния  $p = nkT$ . Однако это обстоятельство здесь несущественно, так как  $\lambda \sim \frac{1}{n\sigma}$ , и коэффициент  $\kappa$  в (9.5) от  $x$  не зависит.

Как и в случае с диффузией, эксперимент показывает, что формула (9.4) для потока тепла оказывается справедливой для самых разных сред (газы, жидкости, твердые тела). Коэффициент теплопроводности  $\kappa$  в этих случаях измеряется экспериментально. Формула (9.4) называется законом Фурье. Она используется в самых разных ситуациях, для которых важны расчеты теплопроводности материалов.

Изменение температуры тела в каком-либо участке тела равно количеству получаемого тепла, деленному на теплоемкость этого участка. Поэтому скорость выравнивания температур в разных участках тела определяется коэффициентом теплопроводности, деленным на теплоемкость единицы объема тела, равной  $n \frac{c_V}{N_A}$ .

Полученный новый коэффициент

$$\chi = \kappa \frac{1}{n} \frac{N_A}{c_V}$$

называется коэффициентом температуропроводности. Из (9.4) получается тогда уравнение

$$q \frac{N_A}{nc_V} = -\kappa \frac{1}{n} \frac{N_A}{c_V} \frac{dT}{dx} = -\chi \frac{dT}{dx}, \quad (9.6)$$

которое называется уравнением температуропроводности.

Отметим, что

$$\chi \approx \bar{v} \lambda,$$

что совпадает с оценкой для коэффициента диффузии  $D$  (ср. (9.3)). Сходство двух коэффициентов естественно, так как (9.6) формально есть как бы уравнение для «диффузии энергии» – слева стоит величина потока энергии, а справа ее градиент.

#### 9.4. Вязкость, закон вязкости Ньютона

При движении твердого тела в газе или жидкости, или при обтекании тела газом или жидкостью возникают макроскопические градиенты скорости, обусловленные наличием взаимодействия с твердыми поверхностями. На рис. 9.3 показан пример такого течения. Газ или жидкость здесь находится между двумя пластинами, нижняя пластина покоится, а верхняя движется под действием силы  $F$  с некоторой скоростью. Из-за сил молекулярного взаимодействия между веществом и пластинами в непосредственной близости от нижней пластины вещество тоже не движется (имеется в виду макроскопическое перемещение, а не тепловое молекулярное движение), в то время как вблизи верхней пластины оно перемещается со скоростью пластины.

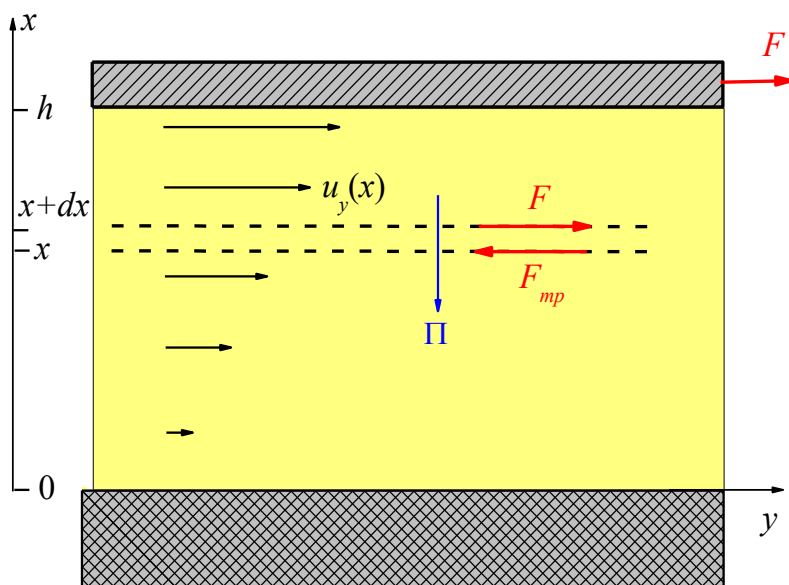


Рис. 9.3. Газ или жидкость между движущейся и неподвижной пластинами.

Введем скорость  $u_y(x)$  макроскопического течения слоя с координатой  $x$ . Между движущимися с различными скоростями слоями вещества из-за молекулярного теплового движения происходит перенос направленного вдоль оси  $y$  макроскопического импульса, для молекул массы  $m$  равного  $mu_y(x)$ . Тогда через всякую параллельную пластинам воображаемой плоскости возникает поток импульса  $\Pi$ , который по определению есть поток молекул через эту плоскость, умноженный на переносимый каждой молекулой импульс  $mu_y(x)$ .

Для газов можно провести рассуждения, полностью аналогичные представленным выше для диффузионного потока и потока тепла. Вместо плотности  $n(x)$  в первом случае и энергии единицы объема  $\frac{c_V}{N_A} nT(x)$  во втором теперь надо использовать импульс единицы объема  $mu_y(x)$ . Тогда получим, что поток импульса пропорционален градиенту скорости  $u_y(x)/dx$ :

$$\Pi = -\eta \frac{du_y(x)}{dx}, \quad (9.7)$$

где вводится коэффициент вязкости:

$$\eta \approx mn\bar{v}\lambda. \quad (9.8)$$

Коэффициент вязкости  $\eta$  называется еще динамической вязкостью.

Если разделить уравнение (9.7) на плотность вещества  $mn$ , то получится уравнение для «потока скорости», точнее, потока молекул, приносящих изменение скорости  $u_y(x)$ :

$$\Pi / mn = -\nu \frac{du_y(x)}{dx}, \quad (9.9)$$

где  $\nu$  есть кинематический коэффициент вязкости:

$$\nu = \eta/mn \approx \bar{v}\lambda. \quad (9.10)$$

Коэффициент  $\nu$  оказывается примерно равным коэффициенту диффузии  $D$ . Это неудивительно, так как можно говорить, что уравнение (9.9) определяет как бы «диффузию скорости» – или диффузию молекул, «помеченных» макроскопической скоростью  $u_y(x)$ . Для газов уравнение (9.9) полностью аналогично уравнению (9.2) для диффузии вещества и уравнению (9.5) для «диффузии температуры». Взаимосвязь уравнений переноса еще раз иллюстрируется в Табл. 9.1.

Табл. 9.1. Взаимосвязь уравнений переноса

Процесс	Диффузия	Теплопроводность	Вязкость
Что переносится (в единице объема)	Плотность $n(x)$	Энергия $\frac{c_V}{N_A} nT(x)$	Импульс $mn u_y(x)$
Уравнение переноса	$j = -D \frac{dn}{dx}$	$q = -\kappa \frac{dT}{dx}$	$\Pi = -\eta \frac{du_y(x)}{dx}$
Коэффициенты в уравнениях	$D$	$\kappa = n \frac{c_V}{N_A} D$	$\eta = mnD$

Поток импульса приводит к появлению касательных к поверхности сил. Действительно, всякое изменение импульса вызывается действием силы, в данном случае это сила сцепления между движущимися слоями газа. В нижний слой жидкости на рис. 9.3 за единицу времени через единицу площади переходят сверху молекулы с большим импульсом  $mn u_y(x)$ ; за время  $dt$  они создают для этого слоя избыток импульса  $dp$ . По второму закону Ньютона тогда этот избыток импульса при площади соприкосновения  $S$  приводит к появлению силы  $F$ , увлекающей его в направлении  $y$ :

$$dp = Fdt = \tau Sdt.$$

где  $\tau = F/S$ . (Для силы трения  $F_{mp}$  на рис. 9.3 знак противоположный,  $F_{mp} = -F$ .) Появившаяся здесь новая величина  $\tau$  называется вязким касательным напряжением. Это напряжение имеет такую же размерность, что и давление. (Давление тоже является силой в расчете на единицу площади, но только эта сила перпендикулярна поверхности соприкосновения.)

Так как

$$\frac{dp}{Sdt} = \Pi,$$

то получается, что  $\tau = -\Pi$ . Тогда

$$\tau = \eta \frac{du_y(x)}{dx}. \quad (9.11)$$



Формула (9.11) называется законом вязкости Ньютона. Эксперимент показывает, что этот закон справедлив также и для реальных газов, и для большинства жидкостей. Только в этих случаях коэффициент вязкости  $\eta$  находится из эксперимента.

### 9.5. Уточнение расчетов для диффузии в газе

Для идеального газа возможен также и более точный расчет коэффициента диффузии. Для удобства перехода в сферическую систему координат будем использовать систему координат с осью  $z$  вдоль градиента концентрации. Выберем в газе некоторое перпендикулярное этой оси сечение – см. рис. 9.4. Из общего потока молекул, пролетающих сквозь это сечение, выделим те, которые движутся к нему с абсолютной скоростью  $v$  и в заданном углами  $\theta$  и  $\varphi$  направлениями, согласно (3.5) это есть дифференциальный поток

$$dj(\mathbf{v}) = v n \cos \theta dW(v) \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi}.$$

Из этих молекул выделим дополнительно только такие, которые испытали последнее столкновение на расстоянии  $r$  от начала координат, вероятность чего есть  $h(r)dr$ , где  $h(r)$  – распределение по длинам пробега (7.7):

$$h(r) = \frac{1}{\lambda} \exp(-r / \lambda).$$

Плотность молекул в точке последнего столкновения при этом есть  $n(z - r \cos \theta)$ . Дифференциальную плотность потока выбранных таким образом молекул обозначим как  $dj(\mathbf{v}, r)$ :

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

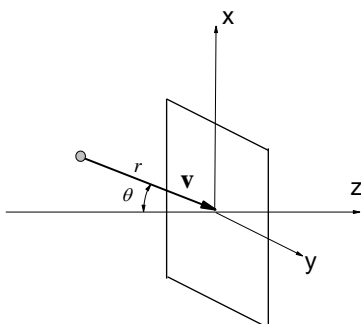


Рис. 9.4. К расчету коэффициента диффузии.

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

$$n(z - r \cos \theta) = n(z) - \frac{dn}{dz} r \cos \theta,$$

то тогда имеем:

$$dj(\mathbf{v}, r) = v \cos \theta dW(v) \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi} \left[ n(z) - \frac{dn}{dz} \cos \theta r \right] h(r) dr.$$

Для вычисления полного потока необходимо теперь провести все необходимые интегрирования – по распределению  $W(v)$ , углам  $\theta$  и  $\varphi$ , расстояниям  $r$ . Так как

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

то после всех вычислений в итоге получаем:

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

Отсюда видим, что поток определяется выражением вида (9.2) с коэффициентом диффузии

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda. \quad (9.12)$$

От сделанной выше приближительной оценки (9.3) точный результат (9.12) отличается множителем 1/3.

Сделаем численные оценки коэффициента диффузии для азота при нормальных условиях. Здесь длина свободного пробега  $0,6 \cdot 10^{-5}$  см, средняя скорость  $4,5 \cdot 10^4$  см/с. Отсюда  $D = 0,09$  см<sup>2</sup>/с. Эта величина близка к определенной экспериментально.

Для коэффициента теплопроводности идеального газа из соотношения (9.6) тогда получим

$$\kappa = \frac{nc_V}{N_A} D = \frac{1}{3} \frac{nc_V}{N_A} \bar{v} \lambda. \quad (9.13)$$

При этом коэффициент температуропроводности

$$\chi = \kappa \frac{1}{n} \frac{N_A}{c} = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$$

совпадает с коэффициентом диффузии  $D$ .

Для вязкости в идеальном газе из (9.10) тогда имеем:

$$\eta = \frac{1}{3} mn\bar{v}\lambda. \quad (9.14)$$

При этом динамическая вязкость есть

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

### 9.6. Замечания о взаимосвязи диффузии, теплопроводности и вязкости

Найденное здесь для идеального газа соответствие коэффициентов диффузии, температуропроводности и кинематической вязкости объясняется тем, что в основе всех этих явлений лежит тепловое перемещение молекул, из-за которого молекулы переносят либо самих себя (диффузия), либо тепло и температуру (теплопроводность), либо макроскопическую скорость (вязкость). Эксперименты в газах целом подтверждает это соответствие. Например, для воздуха при 0°C температуропроводность  $\chi = 0,19 \text{ см}^2/\text{с}$ , кинематическая вязкость  $\nu = 0,13 \text{ см}^2/\text{с}$ , а коэффициент самодиффузии азота и кислорода  $D = 0,18 \text{ см}^2/\text{с}$ . С учетом сделанных в расчетах приближений все это довольно близкие между собой величины.

В некоторых случаях однако расхождение с теорией могут быть больше. Например, эксперимент для благородных газов показывает, что отношение  $\chi/\nu$  может достигать 2.5. Причинами такого расхождения является различие размеров области установления локального равновесия для процессов теплопроводности и вязкости. Таким образом, точность полученных формул (9.12) – (9.14) переоценивать не надо.

Точными остаются законы Фика для диффузии, Фурье для теплопроводности и Ньютона для вязкости. Эти законы оказываются справедливыми не только для идеальных газов – первые два также для реальных газов, жидкостей и твердых тел, последний для реальных газов и жидкостей. Фигурирующие в этих законах коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости измеряются экспериментально.

Отметим, что в жидкостях такой простой взаимосвязи между коэффициентами диффузии, теплопроводности и вязкости нет. Кинематическая вязкость, например, может для разных жидкостей сильно отличаться: при 20°C для воды  $\nu = 0,010 \text{ см}^2/\text{с}$ , а для глицерина  $12,0 \text{ см}^2/\text{с}$ . Причина таких значительных различий состоит в том, что явления переноса в жидкостях (и в твердых телах) определяются наличием для молекул некоторого потенциального барьера, появление которого связано со взаимодействием с молекулами ближайшего окружения. В результате зависимости коэффициентов диффузии, теплопроводности и вязкости от температуры здесь близки к аррениусовскому закону (ср. п. 8.2). О диффузии в твердом теле подробнее речь пойдет ниже, в п. 14.3.

## Глава 10. Разреженный газ

### 10.1. Теплопроводность разреженного газа

Как было отмечено, коэффициент теплопроводности не зависит от плотности газа, так как уменьшение плотности при понижении давления компенсируется увеличением длины свободного пробега молекул. В результате поток тепла в газе не должен зависеть от его давления. Однако ясно, что при полном отсутствии газа между стенками потока тепла не будет. Это противоречие объясняется неприменимостью используемой модели, основным предположением которой было существование локального равновесия в объемах газа размерами порядка длины свободного пробега  $\lambda$ . Такое возможно лишь при выполнении условия  $\lambda \ll l$ , где  $l$  – характерный линейный размер системы. В сильно разреженном же газе, определяемом как раз условием  $\lambda \gg l$ , это условие выполняться уже не будет, молекулы будут сталкиваться в основном со стенками сосуда, а не друг с другом.

Для сильно разреженного газа будем использовать модель, в которой равновесие достигается именно при отражении от стенок, а столкновения молекул друг с другом полностью отсутствуют – см. рис. 10.1. В рамках этой модели пусть молекулы обладают средними энергиями, соответствующими температурам стенок, от которых они отскочили. Такое возможно, если отражение от стенок проходит в три этапа – сначала захват молекулы стенкой (адсорбция), затем установление равновесия с атомами стенки с температурой  $T$  и, наконец последующий вылет молекулы (десорбция). На рис. 10.1 слева вверху показаны эти три этапа, зеленым цветом обозначен пристеночный слой адсорбированных молекул.

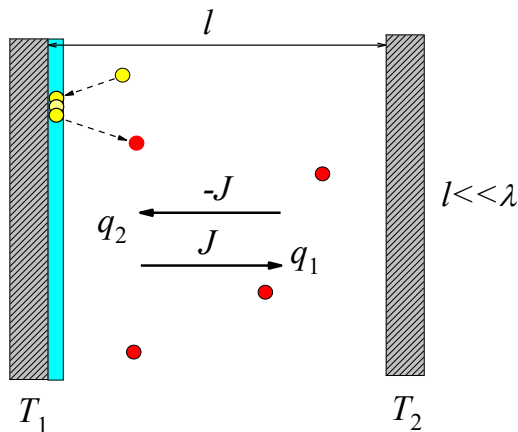


Рис. 10.1. Разреженный газ между двумя стенками с разными температурами.

В нашей модели десорбированные с поверхности стенок молекулы обладают средней энергией, равной

$$\bar{\varepsilon} = \left( \frac{c_v}{N_A} + \frac{1}{2}k \right) T,$$

где  $c_v$  – молярная теплоемкость газа (при постоянном объеме). Здесь использован полученный п. 3.2 результат о том, что для средняя энергия вылетающих в вакуум

молекул на величину  $kT/2$  больше средней энергии молекул в газе, который они покинули. Сразу отметим, что здесь идет речь лишь об одной из возможных теоретических моделей реального явления – молекулы, например, могут не захватываться стенкой, а упруго от нее отражаться, и тогда средняя их энергия будет лишь примерно определяться температурой стенки. Возможность упругого отражения или захвата молекул стенкой определяется конкретным материалом стенок и типом молекул газа. Или же можно придумать модель, для которой увеличение средней энергии на величину  $kT/2$  места не имеет. Для наших целей здесь точного описания возникающих эффектов однако не требуется, основной задачей является объяснение наблюдаемого на эксперименте уменьшения теплопроводности при уменьшении давления газа.

Разность температур на рис. 10.1 будем считать небольшой,  $|T_1 - T_2| \ll (T_1 + T_2) / 2$ . В стационарных условиях поток молекул вправо в равновесии должен равняться потоку влево, абсолютную величину потока обозначим  $J$ . Тогда для потока энергии  $q_1$  и  $q_2$  от первой стенки ко второй и соответственно наоборот можно написать равенства:

$$q_1 = J \left( \frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2} k \right) T_1$$

$$q_2 = -J \left( \frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2} k \right) T_2$$

Тогда на поверхность 2 в единицу времени на единицу площади попадает энергия

$$q = q_1 + q_2 = J \left( \frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2} k \right) (T_1 - T_2) \approx -\frac{1}{4} n \bar{v} \left( \frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2} k \right) (T_2 - T_1) \quad (10.1)$$

Здесь использовано выражение для общего потока  $J = \frac{1}{4} n \bar{v}$ . При этом мы пренебрегаем отличием в средних скоростях молекул, движущихся направо и налево, – соответственно и отличием их плотностей. То есть скорость  $\bar{v}$  в (10.1) определяется средней температурой  $(T_1 + T_2) / 2$ ,  $\bar{v} \approx \sqrt{\frac{4k(T_1 + T_2)}{\pi m}}$ , а плотность  $n$  соответственно есть просто полная плотность молекул. Так можно поступать в силу указанной выше малой разности температур: учет этих отличий приведет к поправкам второго порядка малости по этой разности.

Для поверхности 1 все то же самое, только меняются индексы. Из (10.1) видно, что поток тепла в сильно разреженном газе линейным образом зависит от плотности газа. Таким образом, указанное выше противоречие полностью снимается: при малой плотности теплопередача от стенки к стенке прекращается.

## 10.2. Переход от обычного газа к разреженному

Теперь рассмотрим вопрос о «сшивке» результатов двух теорий – для обычного (плотного) и для разреженного газа. Для малой разницы температур в (10.1) можно приближенно написать:

$$T_2 - T_1 = \frac{T_2 - T_1}{l} l \approx \frac{dT}{dx} l.$$

и затем (10.1) представить в виде

$$q_{\text{разреж}} = \kappa_{\text{разреж}} \frac{dT}{dx},$$

где

$$\kappa_{\text{разреж}} \approx \frac{1}{4} n \bar{v} \left( \frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2} k \right) l.$$

Сравним эту формулу с формулой (9.13) для обычного газа:

$$\kappa_{\text{обычн}} = \frac{1}{3} \frac{n c_V}{N_A} \bar{v} \lambda$$

Для определенности будем рассматривать одноатомный газ; для него  $c_V/N_A = 3k/2$ . Тогда  $\kappa_{\text{разреж}}$  и  $\kappa_{\text{обычн}}$  в точности совпадают при  $l = \lambda$ .

Разумеется, формула (10.1) справедлива только при  $\lambda \gg l$  (то есть малых концентраций газа), а формула (9.13) – только в противоположном случае  $\lambda \ll l$ . В переходной области  $\lambda \approx l$  обе они, конечно, уже не работают.

Безразмерное отношение  $\lambda / l$  называется числом Кнудсена (обозначается  $\text{Kn}$ ).

### 10.3. Эффузия, разделение изотопов,

Выше, в п. 3.2, мы рассматривали молекулярный пучок, возникающий при истечении газа из сосуда в вакуум через малое отверстие. Отверстие считается малым, когда его диаметр мал по сравнению с длиной свободного пробега, – так что молекулы между собой при прохождении отверстия не сталкиваются. В более общем случае истечение газа через перегородку, содержащую набор малых отверстий, называют эффузией. Причем эффузия может происходить не обязательно в вакуум. Эффузия на практике реализуется при протекании газа через пористые материалы, с размером пор меньшим длины свободного пробега (напомним, что в воздухе  $\lambda \approx 6 \cdot 10^{-6}$  см).

Скорость эффузии через одно отверстие определяется произведением определяемого формулой (3.4) потока на площадь отверстия  $S$ :

$$Q_{\text{effusion}} = J \cdot S = \frac{1}{4} n \bar{v} \cdot S = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} S \quad (10.3)$$

Эффузионный поток называют еще кнудсеновским потоком.

Из (10.3) видно, что величина эффузионного потока обратно пропорциональна массе молекулы. Если есть смесь газов с разными массами молекул,  $m_1$  и  $m_2$ , тогда будут разными и эффузионные потоки каждого из них:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Данное соотношение известно как закон Грэма (Graham) для эффузии. На основе использования этого закона возможно разделение изотопов. Материалом для пористых перегородок в этих процессах может служить порошок какого-нибудь электроосажденного металлов (например, никеля).

#### 10.4. Эффект Кнудсена

Теперь рассмотрим опыт, в котором два сосуда с разными температурами в каждом,  $T_1$  и  $T_2$ , разделены каналом диаметром  $d$  – см. рис. 10.2, – и пусть реализуются две ситуации, когда канал является широким,  $d \gg \lambda$  (на рис. 10.2 слева), и когда он узкий,  $d \ll \lambda$  (на рис. 10.2 справа). В первом случае в канале происходят столкновения молекул и условием равновесия является одинаковость давления везде – в канале и в сосудах. То есть  $p_1 = p_2$ , что при разных температурах обеспечивается соответствующей разницей в плотностях газа  $n_1$  и  $n_2$  (вблизи отверстия при этом будет градиент температуры и плотности). Во втором же случае в канале столкновений не происходит, и условием равновесия является равенство молекулярных (эффузионных) потоков из левого сосуда в правый и наоборот.

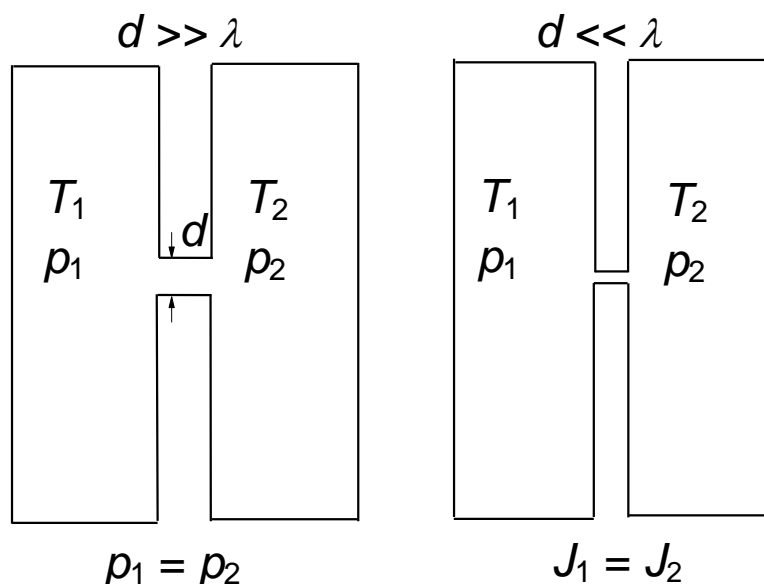


Рис. 10.2. Равновесие между двумя сосудами с газом, соединенными широким (слева) и узким (справа) каналами.

Так как из (10.3) следует, что

$$J_{1,2} = n_{1,2} \sqrt{\frac{kT_{1,2}}{2\pi m}} = \frac{p_{1,2}}{\sqrt{2\pi mkT_{1,2}}},$$

то из равенства  $J_1 = J_2$  следует, что

$$p_1/p_2 = \sqrt{T_1/T_2}.$$

То есть давление в сосудах в равновесии теперь оказывается разным.

Теперь рассмотрим, что произойдет, если слева и справа давления поддерживаются одинаковыми,  $p_1 = p_2 \equiv p$  (а температуры разные), - см. рис. 10.3. Эта ситуация неравновесная, потоки слева и справа будут разные. Из (10.3) сразу следует, что из холодного сосуда в горячий поток больше, чем в обратном направлении.

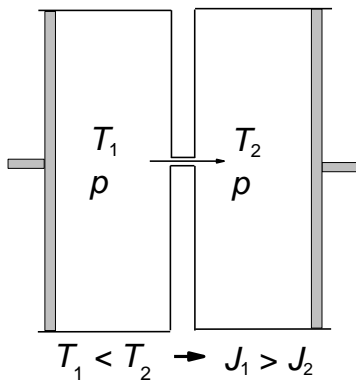


Рис. 10.3. Возникающий при одинаковых давлениях в сосудах эффект Кнудсена.

Явление перетекания газа через малые поры при равенстве давлений из холодного объема к горячему называется эффектом Кнудсена.

Эффект Кнудсена демонстрируется в следующем лабораторном опыте (рис. 10.4). Берется стакан из пористого материала (например, из необожженной глины); размеры отдельных пор в таком материале существенно меньше длины свободного пробега молекул в воздухе. Внутри стакана помещается электрический нагреватель. Воздух из стакана может выходить через стеклянную трубку, конец которой опущен в воду. При нагреве воздуха в стакане его температура становится выше, чем в атмосфере. Из-за эффекта Кнудсена воздух начнет поступать внутрь стакана через его поры и затем выходить через стеклянную трубку и воду в виде пузырьков. Процесс становится стационарным и может продолжаться сколь угодно долго. При этом происходит постоянное обновление воздуха в стакане.



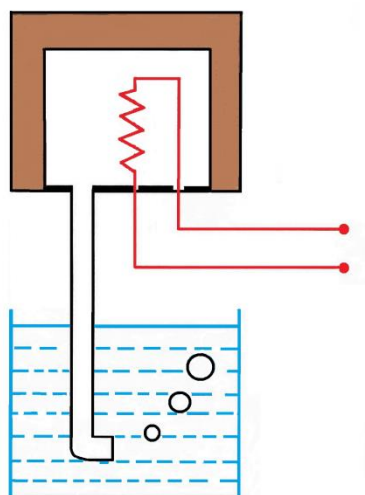


Рис. 10.4. Демонстрационный опыт для иллюстрации эффекта Кнудсена

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

## Глава 11. Вязкие жидкости: механика движения

### 11.1. Ньютоновские жидкости

Для понимания закономерностей движения молекул в вязких жидкостях необходимо обратиться к механике движения в таких жидкостях макроскопических тел. Ниже рассмотрены разные конкретные случаи такого движения. Будем рассматривать жидкости, для которых касательное вязкое напряжение между соседними движущимися слоями пропорционально градиенту скорости – см. (9.11).

$$\tau = \eta \frac{du_y(x)}{dx} \quad (11.1)$$

Это условие проверяется экспериментально, такие жидкости называются ньютоновскими. Формула (11.1) означает, что жидкость будет течь, сколь малые силы к ней бы не прикладывались. Также данное определение подразумевает, что вязкость  $\eta$  от приложенных сил не зависит.

Ньютоновскими жидкостями являются вода, легкие моторные масла и многие другие жидкости, обычно состоящие из легких молекул. Примерами неньютоновских жидкостей являются высоковязкие вещества (тяжелые моторные масла, полимеры, концентрированные растворы солей и др.). Из хорошо знакомых в быту таковыми являются загустевший мед, зубная паста, заварной крем и т.д.

### 11.2. Движение пластины

Пусть между двумя параллельными твердыми пластинами с расстоянием  $h$  находится жидкость с вязкостью  $\eta$  (рис. 11.1, см. также п. 9.3), причем нижняя пластина покоится, а верхняя движется со скоростью  $u_0$ . Примыкающая к стенкам жидкость движется вместе с пластинами, так что скорость течения жидкости у нижней и верхней стенок равна соответственно нулю и  $u_0$ .

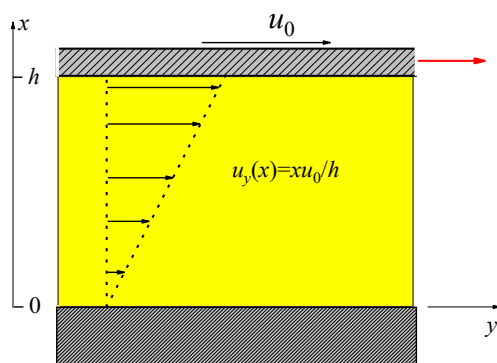


Рис. 11.1. Вязкая жидкость между покоящейся и движущейся пластинами.

В равновесии силы, действующие на любой выбранный слой сверху и снизу, равны. Это означает, что напряжение  $\tau$  является постоянной величиной – то есть от  $x$  не зависит. Тогда из (11.1) следует, что

$$\frac{du_y(x)}{dx} = \text{const.} \quad (11.2)$$

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

$$u_y(x) = \frac{u_0}{h} x. \quad (11.3)$$

При этом

$$\tau = \frac{\eta u_0}{h}.$$

Отсюда следует, что сила  $F$ , с которой надо тянуть верхнюю пластину площадью  $S$  есть

$$F = \tau S = \eta \frac{S}{h} u_0. \quad (11.4)$$

И обратно, скорость, с которой под действием силы  $F$  (невесомая) пластина будет скользить по поверхности жидкости есть:

$$u_0 = \frac{h}{S\eta} F. \quad (11.5)$$

Пластина предполагается невесомой с тем, чтобы под действием силы тяжести она не погружалась в жидкость.

Формулы (11.4) и (11.5) применимы также к случаю движения тонкой пластины в окружающей ее с обеих сторон вязкой жидкости – при этом значение силы в (11.4) надо удвоить, а значение скорости в (11.4) уменьшить в 2 раза. Отметим, что при таком движении скорость пропорциональна силе и обратно пропорциональна вязкости.

### 11.3. Течение по трубе, формула Пуазейля

Рассмотрим течение вязкой жидкости по цилиндрической трубе радиусом  $R$  и длиной  $L$  (рис. 11.2). На концах трубы поддерживаются различные давления  $p_1$  и  $p_2$ , за счет перепада которых  $\Delta p = p_2 - p_1$  и происходит движение жидкости. Скорость  $u(r)$  течения жидкости направлена везде вдоль оси трубы и зависит от расстояния  $r$  от оси. Напряжение движущей силы  $\tau$  здесь в соответствии с (11.1) определяется как

$$\tau = -\eta \frac{du(r)}{dr}. \quad (11.6)$$

Появление знака минус связано с тем, что, в противоположность предыдущему случаю движения пластины, координата – в данном случае это  $r$  – отсчитывается в сторону уменьшения скорости движения.

Рассмотрим воображаемый объем жидкости, ограниченный проведенной внутри трубы коаксиальной с ней цилиндрической поверхностью некоторого радиуса  $r$  (рис. 11.2, указанный воображаемый объем показан пунктиром).

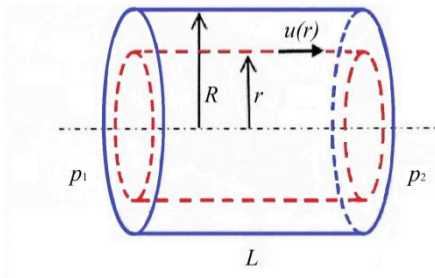


Рис. 11.2. Течение жидкости по трубе.

Сила трения, действующая на рассматриваемый объем жидкости, равна  $-S\tau$ , где площадь поверхности  $S = 2\pi rL$ :

$$F_{тр} = -2\pi rL\tau = 2\pi rL\eta \frac{du(r)}{dr}. \quad (11.7)$$

На этот объем действует также возникающая из-за перепада давлений внешняя сила:

$$F_{внешн} = \pi r^2 \Delta p.$$

В равновесии  $F_{внешн} + F_{тр} = 0$ , откуда получаем уравнение

$$\frac{du(r)}{dr} = -\frac{r}{2\eta} \frac{\Delta p}{L}.$$

Интегрируя, получаем:

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

Постоянная в этом решении определяется из условия равенства нулю скорости на поверхности трубы,  $u(R) = 0$ . Отсюда получаем

$$u(r) = \frac{\Delta p}{4L\eta} (R^2 - r^2). \quad (11.8)$$

Как видно из этого ответа, скорость меняется по квадратичному закону от нуля на стенке до максимального значения  $u(0) = \frac{\Delta p}{L} \frac{R^2}{4\eta}$  на оси трубы (говорят о параболическом

профиле скоростей). Отметим, что скорость  $u(r)$  согласно (11.8) пропорциональна градиенту скорости  $\frac{\Delta p}{L}$  и обратно пропорциональна вязкости  $\eta$ .

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

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

Отсюда и из (11.8) следует, что вытекающий в единицу времени объем есть

$$V(R)/t = \int_0^R 2\pi r u(r) dr = \frac{\pi}{2\eta} \frac{\Delta p}{L} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr = \frac{\pi}{8\eta} \frac{\Delta p}{L} R^4 \quad (11.9)$$

Эта формула называется формулой Пуазейля.

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

Отметим, что из (11.8) следует, что скорость течения в центре трубы  $u(0)$  и действующая со стороны трубы сила сопротивления течению  $F$  связаны между собой линейной зависимостью:

$$u(0) = \frac{\pi R^2 \Delta p}{4\pi \eta L} = \frac{1}{4\pi \eta L} F. \quad (11.10)$$

То есть скорость  $u(0)$  пропорциональна силе и обратно пропорциональна вязкости (ср. (11.5)).

#### 11.4. Движение шара, формула Стокса

В двух изложенных выше задачах (течение в плоском канале и в цилиндрической трубе) удается сравнительно легко получить точное решение. В более сложных ситуациях расчеты становятся намного сложнее. Но для решения задач вязкого течения существует довольно простой физический подход, который основан лишь на соображениях размерности. Этот подход заключается в том, что ответ с точностью до безразмерного коэффициента можно получить, исходя из размерности физических величин, от которых он может зависеть.

Методом размерностей можно рассматривать задачу о движении шара в вязкой жидкости – см. рис. 11.3. Нужно определить силу сопротивления  $F$ , испытываемую этим шаром. (Эта задача обратна задаче обтекания неподвижного шара потоком жидкости со скоростью  $u$ , обе задачи эквивалентны.)

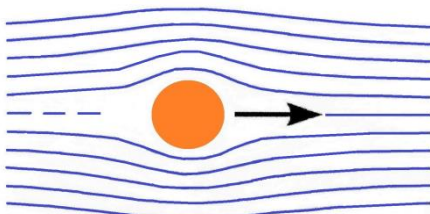


Рис. 11.3. Движение шара в вязкой жидкости.

Пусть шар движется с некоторой скоростью  $u$ . В задаче есть всего четыре параметра: скорость движения шара  $u$  ( $\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$ ), радиус шара  $a$  (размерность  $\text{см}$ ), плотность жидкости  $\rho$  ( $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ ), вязкость  $\eta$  ( $\text{г}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Подсказкой в решении для силы  $F$  (размерность  $\text{г}\cdot\text{см}\cdot\text{с}^{-2}$ ) являются выражения (11.4) и (11.10), из которых следует, что эта сила пропорциональна вязкости, параметру размерности длины и величине скорости. Тогда можно написать:

$$F = \text{const} \cdot \eta a u, \quad (11.11)$$

где множитель  $\text{const}$  является просто безразмерным числом. Причем путем перебора всех возможных вариантов легко убедиться, что формула (11.11) представляет собой единственный способ комбинации указанных размерностей (плотность жидкости сюда не входит).

Коэффициент пропорциональности в (11.11) требует отдельных вычислений, которые основаны уже на строгом рассмотрении задачи. Приводим здесь только ответ:  $\text{const} = 6\pi$ . Т. е.

$$F = 6\pi\eta a u. \quad (11.12)$$

Эта формула называется формулой Стокса (закон Стокса).

Если помещенный в жидкость шар начинает в ней падать под влиянием действующей на него силы  $P$ , определяемой силой тяжести и выталкивающей силой, то увеличение скорости в ходе падения будет происходить до тех пор, пока сила сопротивления (11.12) не скомпенсирует силу  $P$ . Тогда скорость падения станет постоянной; из условия  $P = F$  она находится как

$$u = \frac{1}{6\pi a \eta} P. \quad (11.13)$$

Видно, что скорость падения пропорциональна силе и обратно пропорциональна вязкости. Измерение скорости падения шарика можно использовать для определения вязкости жидкости (так называемый вискозиметр с падающим шариком).

Отметим, что для скольжения плоской пластины по поверхности вязкой жидкости из (11.5) следует, что скорость ее движения

$$u_0 = \frac{h}{\eta S} F. \quad (11.14)$$

То есть и здесь скорость движения пропорциональна силе и обратно пропорциональна вязкости.

## 11.5. Турбулентное течение

Рассмотренные случаи течения жидкости между двумя пластинами, в трубе и при обтекании шара соответствуют случаю так называемого ламинарного (слоистого) течения, когда разные слои жидкости стационарным образом перемещаются друг относительно друга без макроскопического их перемешивания. Из опыта известно, однако, что такая картина наблюдается только при относительно небольших скоростях течения. При увеличении скорости движение жидкости становится неупорядоченным, разные слои начинают перемешиваться между собой, вся картина становится нестационарной – см. в качестве примера рис. 11.4. Такое неупорядоченное нестационарное движение называется турбулентным. Турбулентность возникает при наличии некоторых возмущений потока, например, из-за шероховатости обтекаемой поверхности, ее сотрясения и т. п. При малых скоростях или малых размерах эти возмущения быстро «залечиваются», при больших они спонтанно увеличиваются.



Рис. 11.4 (Википедия)

При турбулентном движении происходит интенсивное перемешивание жидкости. Именно этот процесс становится эффективным источником переноса импульса, вязкость теряет свое значение и физическим параметром задачи уже не является. Для турбулентного течения по трубе (см. рис. 11.5) из-за интенсивного перемешивания можно также утверждать, что скорость будет одинакова по всему сечению трубы, за исключением лишь тонкого пристеночного слоя, где она падает до нуля.

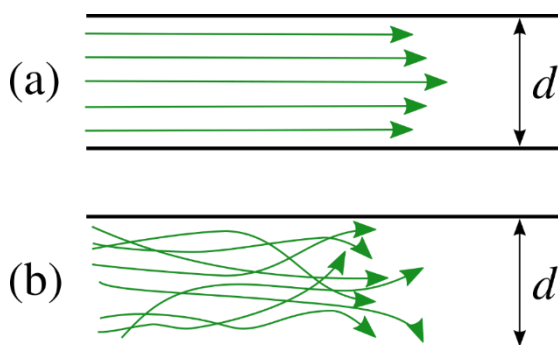


Рис. 11.5. Ламинарное (a) и турбулентное (b) течение в трубе.

Это обстоятельство существенно упрощает рассмотрение явления. Опять будем применять метод размерностей. Градиент давления  $\Delta p/L$  по трубе имеет размерность  $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-2}$ . Параметрами задачи являются также скорость  $u$  (размерность  $\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$ ), плотность  $\rho$  (размерность  $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) и диаметр трубы  $d$  (размерность  $\text{см}$ ). Выражение для скорости движения жидкости по трубе можно получить из этих параметров лишь единственным образом:

$$u = \text{const} \sqrt{\frac{\Delta p d}{L \rho}}, \quad (11.15)$$

где  $\text{const}$  есть некий безразмерный коэффициент (ср. (11.8)).

Полный объем жидкости, вытекающей из трубы в единицу времени в этом случае есть

$$V/t = \frac{1}{4} \pi d^2 u = \text{const} d^{5/2} \sqrt{\frac{\Delta p}{L} \frac{1}{\rho}}. \quad (11.16)$$

Таким образом, при турбулентном течении функциональная зависимость от градиента давления слабее, чем при ламинарном (ср. (11.9)).

Зададимся целью определить, при каких параметрах происходит переход от ламинарного течения к турбулентному. Для этого сравним формулы расхода жидкости (11.9) и (11.16). Приравняв их, найдем значение градиента давления  $\Delta p/L$ , при котором происходит этот переход:

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

Подставив это значение градиента в (11.15), получим, что скорость, при которой происходит переход к турбулентному течению по порядку величины оценивается как

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

Или

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

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

$$\text{Re} = \frac{\rho u D}{\eta} = \frac{u D}{\nu}, \quad (11.17)$$



где  $D$  – характерный размер системы, в случае течения по трубе это ее диаметр  $d$ . Турбулентность возникает при больших значениях  $Re$ . Таким образом, появлению турбулентности способствует увеличение скорости, увеличение размеров, уменьшение вязкости.

Число Рейнольдса характеризует появление турбулентности не только при течении жидкости или газа по трубе, но и при обтекании различных твердых тел (или, что то же самое, при движении этих тел через жидкость или газ).

С помощью простых оценок можно убедиться, что число Рейнольдса представляет собой отношение кинетической энергии текущей жидкости определенной длины к потерям энергии на этой длине.

Опыт показывает, что движение по трубе является ламинарным при  $Re < 1700$ , движение шара в жидкости является ламинарным при  $Re < 1000$  ( в качестве параметра  $D$  здесь выступает диаметр шара). Формула Стокса (11.12) работает только при  $Re < 1$ .

## Глава 12. Броуновское движение, связь с диффузией, подвижность

### 12.1. Броуновское движение

Как было показано выше в п. 4.5, находящиеся в жидкости макроскопические частицы достаточно малых размеров на дно оседать не будут. Такие частицы называются взвешенными в жидкости, а совокупность таких частиц называется взвесью. Пусть при этом размеры этих частиц будут все-таки достаточно большие – с тем, чтобы их можно было визуально наблюдать хотя бы в микроскоп. Согласно изложенному в п. 4.5 материалу, эти два противоположных условия выполняются, если размеры частицы порядка микрона. Оказывается, что микроновые частицы не только не оседают на дно, но и совершают видимое в микроскопе хаотическое движение (рис. 12.1). Такое движение называется броуновским движением.

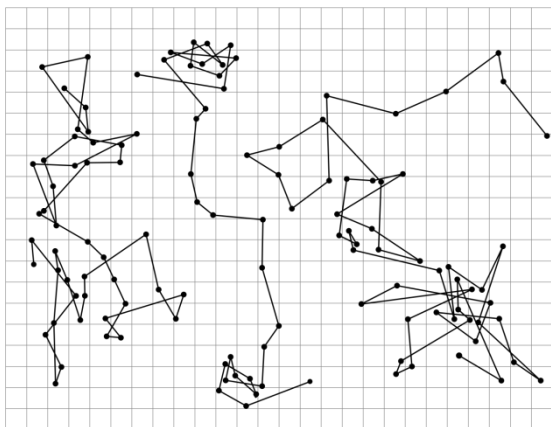


Рис. 12.1. Рисунок из книги Перрена *Les Atomes* (1914). Последовательные положения частицы отмечены через каждые 30 секунд, шаг сетки 3,2 микрона.

Появление броуновского движения объясняется совокупным действием столкновений с окружающими молекулами (рис. 12.2). Частица начинает передвигаться, если число и сила ударов с одной стороны оказывается больше, чем с другой. Эта разница должна быть существенной, если частица действительно маленькая. В п. 2.2 (см. там рис. 2.3) было показано, что макроскопические тела в жидкостях ведут себя подобно молекулам, – в том, смысле, что они обладают такой же средней кинетической энергией.

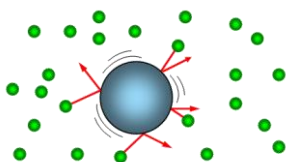


Рис. 12.2. Броуновское движение частицы определяется совокупным действием столкновений с молекулами.

Броуновская частица таким образом одновременно принадлежит к ненаблюдаемому миру молекул – она совершает подобно им хаотические движения, – и к видимому миру макроскопических объектов, за движениями которых можно наблюдать

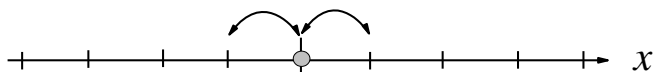
визуально (в оптический микроскоп). Положение броуновской частицы на достаточно большом масштабе времен и расстояний оказывается случайным, поэтому это движение на таких временах и расстояниях называется еще случайными блужданиями.

## 12.2. Модель одинаковых шагов для случайных блужданий

Так как броуновское движение вдоль разных осей координат происходит независимо, можно рассматривать движение частицы вдоль только одной координаты  $x$ . В рассматриваемой модели частица перемещается на одно и то же расстояние  $a$  между фиксированными узлами вдоль координаты  $x$  влево и вправо с одинаковой вероятностью – см. рис. 12.3а. Частица здесь находится неподвижно в узле среднее время  $\tau$  и затем быстро перескакивает в соседнее положение. Причем такая картина действительно соответствует диффузии атомов и молекул в кристаллах, в которых частицы передвигаются от одного узла решетки к другому – хотя время перескока здесь может быть распределено по некоторому закону.

(а)

Перескок между соседними положениями с временем  $\tau$



(b)

Движение между положениями со скоростью  $v = a/\tau$

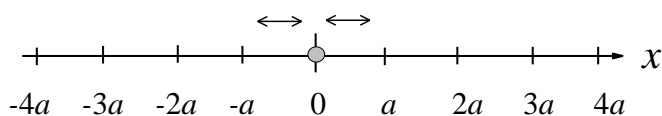


Рис. 12.3. Модель одинаковых шагов в направлении оси  $x$ . Показаны два ее варианта (а) и (b).

Можно представлять движение частицы также несколько иначе: она совершает непрерывное перемещение между соседними узлами с постоянной скоростью  $v = \pm a/\tau$  (в предлагаемой модели  $\tau$  везде одно и то же); в узлах же скорость с одинаковой вероятностью либо остается прежней, либо меняет знак – см. рис. 12.3б. Такое представление ближе к картине диффузии в газах; расстояние между узлами  $a$  тогда имеет смысл свободного пробега частицы, а прохождение узла соответствует столкновению с молекулами.

В обеих моделях время  $\tau$  связано с температурой  $T$  системы соотношением  $Ma^2 / \tau^2 = kT$ , где  $M$  – масса частицы (см. (2.7)). Как мы увидим ниже, простая модель одинаковых шагов позволяет количественно описать броуновское движение, его связь с диффузией, ввести также ряд важных понятий, и затем обобщить полученные результаты на общий случай броуновского движения.

Пусть для показанной на рис. 12.3а модели частица делает полное число шагов  $K$ . Каждый шаг будем нумеровать индексом  $k$ ,  $k = 0, 1, 2 \dots K$ , положение после каждого шага пусть будет  $x_k$ ;  $k = 0$  соответствует начальному положению  $x_0 = 0$ . Будем рассматривать

множество таких частиц и найдем средний по этому множеству квадрат их перемещения  $\overline{x_k^2}$ . Если записать для  $k$ -го шага равенство  $x_k = x_{k-1} \pm a$ , то среднее значение по этому множеству будет:

$$\overline{x_k^2} = \overline{x_{k-1}^2 \pm 2x_{k-1}a + a^2} = \overline{x_{k-1}^2} + \overline{a^2},$$

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

$$\overline{x_K^2} = a^2 K$$

За время  $t$  частица сделает  $K=t/\tau$  перемещений. Тогда

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

Или

$$\overline{x^2(t)} = 2Dt, \tag{12.1}$$

где  $D$  есть некий коэффициент

$$D = \frac{a^2}{2\tau}, \tag{12.2}$$

который, как мы увидим ниже, есть коэффициент диффузии для этой модели.

Формула (12.1) показывает, что среднеквадратичное перемещение частицы пропорционально времени.

### 12.3. Связь случайных блужданий и диффузии

Если в начальный момент времени пространственное распределение частиц неоднородно, то броуновское движение со временем будет это распределение выравнивать. То есть броуновское движение частиц приводит к диффузии этих частиц; два этих явления должны быть непосредственно связаны между собой.

В рамках модели одинаковых шагов в варианте рис. 12.3а будем рассматривать некую совокупность частиц, совершающих одномерные блуждания вдоль оси  $x$ . Узлы, как и выше, будем нумеровать целым числом  $k$ . Расположим эту совокупность в трехмерном пространстве – см. рис. 12.4. В окрестности каждого  $k$ -го узла, с центром в нем, расположим в перпендикулярном оси  $x$  направлении воображаемый параллелепипед с высотой  $a$  и площадью основания  $S$ , как это показано на рис. 12.4 для случая  $k = 1$ . Обозначим количество частиц в параллелепипеде как  $N_k$ . Тогда можно говорить об объемной концентрации  $n_k$  частиц, равной отношению  $N_k/Sa$ .

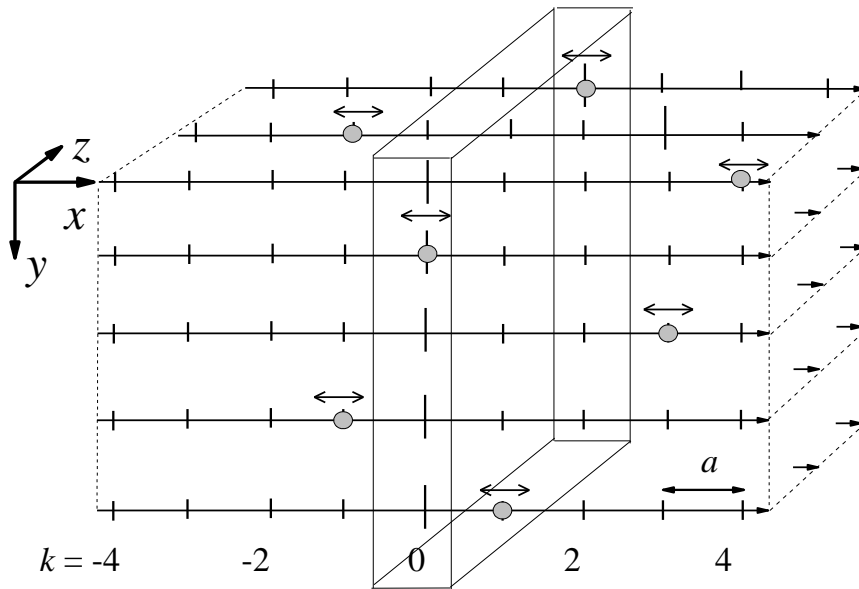


Рис. 12.4. Трехмерная совокупность частиц, совершающих одномерные блуждания с одинаковым шагом.

Рассмотрим перемещение частиц от  $k$ -го узла к  $(k+1)$ -му узлу в этом параллелепипеде. Так как скорость перемещения есть  $a/\tau$ , а шаги влево и вправо происходят с одинаковой вероятностью  $1/2$ , то в единицу времени через площадь  $S$  будет проходить число частиц

$$N_{k \rightarrow k+1} / t = \frac{1}{2} n_k \frac{a}{\tau} S - \frac{1}{2} n_{k+1} \frac{a}{\tau} S.$$

Тогда для потока через эту плоскость:

$$J_{k \rightarrow k+1} \equiv N_{k \rightarrow k+1} / St = -(n_{k+1} - n_k) \frac{a}{2\tau} = -\frac{n_{k+1} - n_k}{a} \frac{a^2}{2\tau}. \quad (12.3)$$

Если концентрации  $n_k$  на шаге  $a$  меняются слабо, можно перейти к непрерывной переменной  $x = ka$ , поток  $J_{k \rightarrow k+1}$  заменить на  $J(x)$ , а отношение  $(n_{k+1} - n_k)/a$  заменить производной  $dn(x)/dx$ :

$$J(x) \cong -D \frac{dn(x)}{dx},$$

где  $D$  определяется формулой (12.2).

Видно, что полученное выражение полностью соответствует диффузионному закону Фика (9.2). Таким образом, введенный в (12.2) для модели случайных блужданий путем одинаковых шагов коэффициент  $D$  соответствует коэффициенту диффузии в этой модели.

Отметим, что модель одинаковых шагов позволяет также ввести понятия теплопроводности и вязкости. Проще это сделать для вязкости, рассмотрим здесь этот случай. Все плотности  $n_k$  будем считать одинаковыми (равными  $n$ ), а от узла к узлу пусть меняется макроскопическая скорость вдоль  $u$ -оси  $u_{yk}$ . Тогда вместо потока частиц от  $k$ -го

узла к  $(k+1)$ -му узлу в (12.3) для частиц массы  $m$  появится поток макроскопического импульса:

$$\Pi_{k \rightarrow k+1} = -m(u_{y(k+1)} - u_{yk})n \frac{a}{2\tau} = -mn \frac{u_{y(k+1)} - u_{yk}}{a} \frac{a^2}{2\tau} \approx -mnD \frac{du_y}{dx}.$$

Сравнение этой формулы с (9.7) показывает, что в данной модели появляется вязкость

$$\eta = mnD.$$

Причем кинематическая вязкость  $\nu = \eta/mn$  совпадает с коэффициентом диффузии.

#### 12.4. Подвижность частиц

Пусть теперь на макроскопическую частицу в жидкости или газе действует постоянная сила  $\mathbf{F}$ . Этой силой может быть сила тяжести (в совокупности с выталкивающей силой в исследуемой среде), для заряженных частиц – сила со стороны внешнего электрического поля. Под действием силы частица будет двигаться в ее направлении. Препятствовать этому движению будет направленная противоположно сила вязкого трения. В результате действия этих противоположных сил частица приобретает некоторую постоянную скорость (скорость дрейфа), направленную в сторону действия силы. Выше на примерах движения в вязкой жидкости плоской пластины и круглого шарика мы видели, что эта скорость пропорциональна величине силы – см. соответственно формулы (11.5) и (11.13).

Такую пропорциональность можно увидеть и для модели одинаковых шагов. Будем рассматривать вторую из предложенных выше моделей, то есть считать, что частица находится в состоянии непрерывного движения с некоторой постоянной скоростью между узлами и временем  $\tau$  движения между узлами, в узлах же скорость с равной вероятностью меняет либо не меняет знак – см. рис. 12.3b; и пусть вдоль оси  $x$  теперь приложена внешняя сила  $\mathbf{F}$ . Частица за время  $t$  приобретает за счет ее действия дополнительную скорость

$$\mathbf{V} = (\mathbf{F}/M)t,$$

где  $M$  – масса частицы. Причем будем считать, что переход в соседний узел приводит к полной потере этой дополнительной скорости (в газе это происходит из-за столкновения с соседней молекулой, скорость которой намного больше  $V$ ). При усреднении скорости согласно законам кинематики получаем тогда среднюю скорость движения (дрейфа) под действием силы в виде

$$\bar{\mathbf{V}} = \frac{\tau}{2M} \mathbf{F}.$$

Или

$$\bar{\mathbf{V}} = B\mathbf{F}, \tag{12.4}$$

где

$$B = \frac{\tau}{2M}$$

есть коэффициент пропорциональности. Этот коэффициент называется подвижностью. Формула (12.4) показывает, что действительно скорость дрейфа пропорциональна действующей силе.

В равновесии действие силы  $\mathbf{F}$  должно уравниваться действием противоположной ей силы трения  $\mathbf{F}_{тр}$ , для которой

$$\mathbf{F}_{тр} = -\mathbf{F} = -\frac{1}{B} \bar{\mathbf{V}} = -\gamma \bar{\mathbf{V}}, \quad (12.5)$$

где введена также обратная подвижности величина  $\gamma = 1/B$ , которая определяет торможение частицы за счет сил вязкого трения, причем  $\gamma = 2M/\tau$ .

Пропорциональность скорости дрейфа  $\bar{\mathbf{V}}$  внешней силе  $\mathbf{F}$  можно считать экспериментально найденным общим законом, справедливым для движения макроскопической частицы сквозь газ или жидкость любых типов.

Отметим, что сила трения  $\mathbf{F}_{тр}$  вида (12.5) возникает и в отсутствие внешней силы – просто при движении частицы с некоторой скоростью  $\mathbf{V}$ . При это речь конечно будет идти о неравновесной ситуации, в которой частица в ходе движения теряет свою скорость. Для этой ситуации тогда надо написать

$$\mathbf{F}_{тр} = -\frac{1}{B} \mathbf{V} = -\gamma \mathbf{V}. \quad (12.6)$$

Между коэффициентом диффузии  $D$  (12.2) коэффициентом подвижности  $B$  в рамках рассматриваемой модели существует связь:

$$\frac{D}{B} = \frac{a^2}{2\tau} \frac{2M}{\tau} = M \frac{a^2}{\tau^2} = kT. \quad (12.7)$$

## 12.5. Соотношение Эйнштейна

Оказывается, что взаимосвязь между подвижностью и диффузией вида (12.7) можно установить из самых общих соображений, не связанных с какой-либо моделью. Пусть частицы находятся в поле действия некоторой силы  $\mathbf{F}$  - см. рис. 12.5. Так как в поле силы частица обладает потенциальной энергией  $U(x) = -Fx$ , то концентрация частиц в стационарных условиях при постоянной температуре должна меняться в пространстве в соответствии с законом Больцмана:

$$n(x) = n_0 \exp(-U(x)/kT) = n_0 \exp(Fx/kT). \quad (12.8)$$

Но если концентрация частиц  $n(x)$  распределена вдоль оси  $x$  неравномерно, то должен возникать направленный вдоль этой оси диффузионный поток:

$$j_D = -D \frac{dn(x)}{dx}.$$

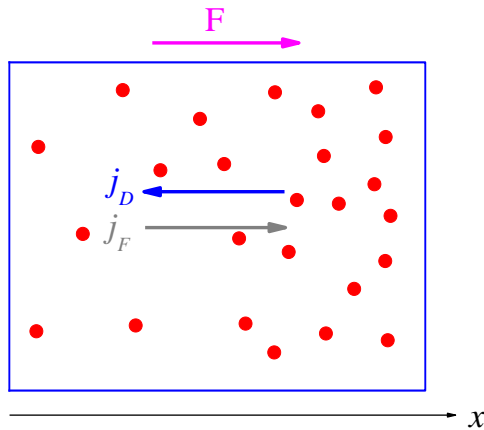


Рис. 12.5. Поток частиц под действием силы  $\mathbf{F}$  и противоположный диффузионный поток

С другой стороны, наличие в поле силы  $\mathbf{F}$  согласно (12.4) ненулевой скорости дрейфа  $\bar{\mathbf{V}}$  означает возникновение в направлении силы одномерного потока молекул  $j_F$ :

$$j_F = n(x)\bar{V} = BF n(x)$$

В состоянии равновесия суммарный поток частиц равен нулю:

$$j_F + j_D = BF n(x) - D \frac{dn(x)}{dx} = 0.$$

Подстановка в выражение распределения (12.8) приводит к формуле (ср. (12.6))

$$D = kTB. \quad (12.9)$$

Полученное связывающее коэффициент диффузии и подвижность частиц соотношение называется соотношением Эйнштейна.

Как было видно в модели одинаковых шагов, молекулярный механизм связи между диффузией и подвижностью обусловлен тем, что оба этих явления определяются столкновениями частицы при ее движении через молекулярную среду. В столкновениях происходит потеря корреляции направления и скорости движения частицы. Разница между двумя явлениями состоит в том, что для диффузии важна просто тепловая скорость, а для подвижности играет роль только часть скорости, которая вызвана действием внешней силы.



## 12.6. Формула Стокса-Эйнштейна

Для движения шарика в вязкой жидкости под действием внешней силы согласно формуле Стокса (11.12) для подвижности имеем

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

Из (12.9) тогда следует, что для частицы сферической формы

$$D = kTB = \frac{kT}{6\pi a\eta}. \quad (12.10)$$

Эта формула называется формулой Стокса – Эйнштейна.

Интересный экспериментальный факт состоит в том, что, хотя формула Стокса-Эйнштейна получена для частиц макроскопических размеров, она оказывается справедливой и при переходе к молекулам. Это обстоятельство часто используется для оценок коэффициентов диффузии молекул. Проведем такие оценки для самодиффузии молекул воды при комнатной температуре (25°C). Вязкость воды при этой температуре около 1 сП ( $10^{-2}$  П). Для оценок возьмем радиус  $a$  равным 1 ангстрему ( $10^{-8}$  см). Тогда из (12.10) получаем, что  $D \sim 2,2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Эта величина с хорошей точностью совпадает с тем, что получается из экспериментальных измерений.

## Глава 13. Временные зависимости для броуновского движения

### 13.1. Средний квадрат перемещения

Найдем теперь средний квадрат перемещения для броуновского движения в общем случае, когда шаги не являются одинаковыми. Обратимся к показанной на рис. 12.1 экспериментально наблюдаемой картине такого движения, для которого проводятся измерения через равные интервалы времени  $\tau$ . Для общего времени  $t$  наблюдения за частицей таких интервалов будет  $K = t/\tau$ . Обозначим  $x_k = x(t_k)$ , где  $t_k = k\tau$  ( $k = 0, 1, 2 \dots K$ ), причем положим  $x_0 = 0$  (движение из начала координат). Формально перемещение частицы  $x(t)$  за полное время  $t$  можно представить в виде суммы перемещений:

$$x(t) \equiv x_K \equiv (x_1 - x_0) + (x_2 - x_1) + \dots + (x_K - x_{K-1}) = \sum_{k=1}^K (x(t_k) - x(t_{k-1})).$$

Будем считать, что корреляция между последовательными перемещениями от интервала к интервалу полностью теряется, то есть что все разности  $(x_k - x_{k-1})$  статистически друг от друга независимы. Это условие выполняется при выборе достаточно большого времени  $t$ . Будем рассматривать множество перемещающихся случайным образом из начала координат таких частиц и найдем средний для них квадрат перемещения  $\overline{x^2(t)}$ . Так как перекрестные члены вида  $2(x_k - x_{k-1})(x_j - x_{j-1})$  ( $k \neq j$ ) усредняются до нуля, то тогда получим

$$\overline{x^2(t)} = \sum_{k=1}^K \overline{(x_k - x_{k-1})^2}.$$

С другой стороны, при стационарном случайном процессе (то есть независимости условий эксперимента от времени) и при полной эквивалентности всех положений в пространстве результаты усреднения каждого из членов этой суммы должны быть одинаковыми и могут зависеть только от  $\tau$ ; обозначим их как  $A(\tau) \equiv \overline{(x_k - x_{k-1})^2}$ . Тогда в итоге получаем:

$$\overline{x^2(t)} = A(\tau)K = A(\tau)t / \tau \quad (13.1)$$

Далее, среднее значение квадрата перемещения  $\overline{x^2(t)}$  от величины интервала  $\tau$  нашего искусственного разбиения зависеть не может. Такое выполняется только при  $A(\tau) = \text{const} \cdot \tau$ . Тогда сразу получаем, что величина  $\overline{x^2(t)}$  пропорциональна времени  $t$ :

$$\overline{x^2(t)} = \text{const} \cdot t, \quad (13.2)$$

что аналогично результату для рассмотренной выше простой модели одинаковых шагов – ср. (12.1).

### 13.2. Уравнение Ланжевена

Перейдем теперь к более детальному количественному описанию движения броуновских частиц. Так как вдоль разных осей декартовой системы координат это движение происходит независимо, можно и в самом общем случае ограничиться одномерным движением вдоль одной координаты  $x$ . Частицу будем считать большой по сравнению с молекулами среды. Взаимодействием между частицами будем пренебрегать.

На частицу со стороны молекул из-за их соударений действуют силы, определяющие ее движение. Эти силы можно разбить на две составляющие. Первая, «толкающая», сила  $f(t)$  придает частице импульс для движения при столкновениях с молекулами, она флуктуирует от столкновения к столкновению (или от частицы к частице), так что ее среднее значение равно нулю:

$$\overline{f(t)} = 0.$$

Причем  $f(t)$  действует на частицу только в течение короткого времени столкновения. Вторая сила соответствует силе вязкого сопротивления движению (силе трения  $F_{mp}$ ) вида (12.6). Как мы видели, ее можно записать как  $-\frac{1}{B} \frac{dx}{dt}$ , где  $B$  есть подвижность. Тогда уравнение движения для броуновской частицы массы  $M$  представляется в виде

$$M \frac{d^2x}{dt^2} = f(t) - \frac{1}{B} \frac{dx}{dt} \quad (13.3)$$

Это уравнение называется уравнением Ланжевена.

Если в это уравнение вместо  $f(t)$  подставить некую постоянную силу  $F$ , то тогда оно будет иметь стационарное решение вида (12.4).

Интересно отметить, что опыт показывает, что уравнение Ланжевена (13.3) позволяет описывать движение не только макроскопических броуновских частиц, но и частиц гораздо меньших размеров – вплоть до молекулярных.

### 13.3. О природе двух составляющих молекулярных сил

Так как действующие на частицу согласно уравнению Ланжевена (13.3) две силы имеют один источник происхождения – соударения с молекулами среды, – разделение этого источника на две составляющие требует пояснения. Качественно сделать это можно следующим образом. Обозначим скорости движения молекулы и частицы до соударения соответственно как  $v_x$  и  $V_x$  – см. рис. 13.1. Тогда из формулы (2.2) для упругого столкновения частицы с молекулой можно получить, что изменение импульса частицы после столкновения есть

$$M(V'_x - V_x) = \frac{2M}{m+M}mv_x - \frac{2m}{m+M}MV_x,$$

где  $V'_x$  – скорость частицы после соударения.

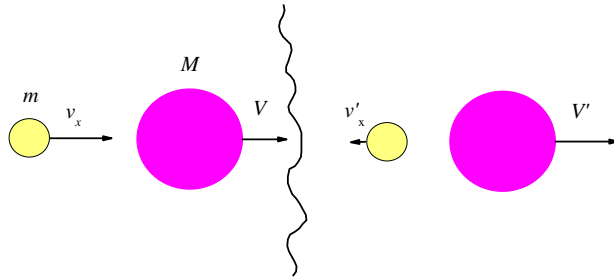


Рис. 13.1. Упругое соударение двух шаров.

Первое слагаемое справа здесь соответствует импульсу, переданному при соударении молекулой частице, второе – импульсу, переданному частицей молекуле. Первое слагаемое от столкновения к столкновению быстро и хаотически меняется, его среднее значение равно нулю, так как  $\overline{v_x} = 0$ . Второе слагаемое здесь, во-первых, при столкновениях меняется мало, так как для тяжелой частицы мало изменяется  $V_x$ , во-вторых, оно пропорционально скорости частицы  $V_x$ , в-третьих, оно имеет отрицательный знак, – то есть приводит к торможению. Изменение же импульса в левой части равенства определяется действием сил, поэтому по всем перечисленным признакам первое слагаемое справа можно связать с силой  $f(t)$  в уравнении (13.1), а второе – с членом  $-\frac{1}{B} \frac{dx}{dt}$  в этом уравнении. Таким образом, действующие на частицу молекулярные силы одного и того же происхождения действительно приводят к появлению двух их составляющих: быстро-флуктуирующую толкающую силу и медленно меняющуюся тормозящую силу.

#### 13.4. Соотношение Эйнштейна-Смолуховского

Умножим обе части уравнения Ланжевена (13.3) на  $x$ :

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

Так как

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

то можно написать:

$$\frac{1}{2}M \frac{d}{dt} \frac{dx^2}{dt} - M \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = x f(t) - \frac{1}{2B} \frac{dx^2}{dt}. \quad (13.4)$$

Усредним это уравнение по большому числу частиц (стартовавшим однако при  $t = 0$  из одной точки). При этом учтем следующее.

- Обе величины,  $f(t)$  и  $x$ , являются случайными переменными (только для краткости здесь не пишем  $x(t)$ ); при этом однако друг от друга они не зависят – так как сила  $f(t)$  во всех точках пространства проявляет себя одинаково. Тогда среднее произведение  $\overline{xf(t)} = \overline{x(t)} \cdot \overline{f(t)}$  равно нулю.

- Согласно (2.7), для частицы в среде должно быть  $M \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = kT$ .

- При усреднении  $\frac{dx^2}{dt}$  знак усреднения можно занести внутрь производной. Это

следует из линейности определения среднего: для  $N$  частиц  $\overline{x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2$ , тогда

$$\frac{d}{dt} \overline{x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{dx_i^2}{dt} = \overline{\frac{dx^2}{dt}}.$$

- Так как согласно (13.2)  $\overline{x^2(t)}$  является линейной функцией от времени, то вторая производная от  $\overline{x^2(t)}$  равна нулю.

С учетом всего этого тогда из (13.4) получаем:

$$kT = \frac{1}{2B} \frac{d\overline{x^2}}{dt}.$$

Так как в начальный момент времени  $x = 0$ , то интегрирование этого уравнения приводит к результату:

$$\overline{x^2} = 2kTBt = 2Dt. \quad (13.5)$$

Здесь использовано соотношение Эйнштейна (12.9). Формула (13.5) называется соотношением (формулой) Эйнштейна–Смолуховского.

Обратим внимание на полное соответствие этой формулы с полученной для модели одинаковых шагов формулой (12.1).

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

$$\overline{R^2} = 6Dt. \quad (13.6)$$

Зависимость квадрата перемещения от времени вида (13.5), (13.6) проверил в своих классических опытах французский физик Ж. Б. Перрен в 1908–1909 гг. Использовалась та же экспериментальная система, что и описанная в п. 4.5. На рис. 12.1 показано наблюдавшееся Перреном под микроскопом движение трёх частиц гуммигута радиусом 0,53 мкм. С использованием соотношения Эйнштейна (13.5) из этих измерений, при большом их количестве, и с последующим усреднением результатов, можно определить экспериментально постоянную Больцмана  $k$ . Необходимую для этого подвижность  $B$  можно найти, используя Формулу Стокса (11.12) для частицы в поле сил тяжести или помещенной в центрифугу. Можно также каким-либо образом частицу зарядить и изучать ее движение в электрическом поле.

Сделаем оценку для величины перемещения молекул в жидкой воде при нормальных условиях (случай самодиффузии). Согласно сделанной выше оценке  $D \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . Для  $t \sim 10^5 \text{ с}$  (примерно 1 сутки) из (13.5) получаем оценку  $\sqrt{x^2} \sim 1 \text{ см}$ . То есть диффузия в жидкости процесс довольно медленный.

### 13.5. Распределение перемещений: модель одинаковых шагов

Вернемся к модели одинаковых шагов (см. п. 12.2), в которой частица совершает шаги величиной  $a$  между фиксированными узлами вдоль координаты  $x$  влево и вправо с одинаковой вероятностью – см. рис. 12.3а. Поставим вопрос о функции распределения по величинам перемещений относительно некоторого начального значения. Эта задача сводится к задаче о вероятности того, что при общем числе шагов  $K$  сделано  $m$  шагов влево (соответственно  $K - m$  шагов вправо). Так как нас в данной задаче не интересует, в какой последовательности сделаны шаги, эта задача эквивалентна задаче вероятности того или иного размещения  $K$  шаров по двум ячейкам (одна из ячеек – шаг влево, другая – шаг вправо). При равной вероятности попадания шара в каждую из ячеек искомая вероятность должна равняться числу способов реализации данного размещения, деленному на полное число способов.

В качестве примера на рис. 13.2 показаны все возможные комбинации размещения трех шаров, то есть  $K = 3$ . Так как каждый шар можно поместить либо слева, либо справа, то полное число способов есть  $2^3 = 8$ . Видно, что вероятность того, что будет сделано 3 шага влево есть  $1/8$ , вероятность 2 шагов влево и одного шага вправо равна  $3/8$ , и так далее.

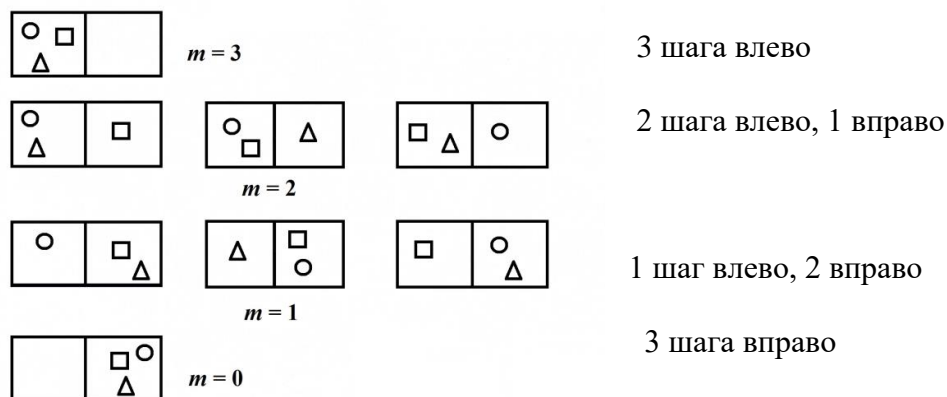


Рис. 13.2. Размещение трех шаров по двум ячейкам.

В общем случае  $K$  шаров есть всего  $2^K$  способов их разместить по двум ячейкам – так как каждый шар можно поместить либо слева, либо справа. Нам нужно посчитать число способов  $\Omega(K, m)$ , когда в левой ячейке окажется  $m$  шаров. Тогда вероятность этого события будет

$$w_K(m) = \frac{1}{2^K} \Omega(K, m).$$

Пусть  $K$  шаров уже размещены так, что  $m$  шаров находятся слева, и соответственно  $K - m$  справа. Поменяем местами любые два шара, от этого ничего не изменится. Один выбранный шар можно поменять с другими  $K$  способами (если ни с кем не менять, это тоже один из способов). Потом меняем второй шар, так можно сделать уже только  $K - 1$  способом. И так далее, всего получится  $K(K-1)(K-2)\dots 1 = K!$  способов. Но перемена внутри каждой ячейки ничего не дает, поэтому

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

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

Отметим, что коэффициенты при слагаемых бинома Ньютона находятся аналогичным образом:

$$(a+b)^K = \sum_{m=0}^K \frac{K!}{m!(K-m)!} a^m b^{K-m} = \sum_{m=0}^K \Omega(K, m) a^m b^{K-m}.$$

Поэтому число сочетаний из  $K$  по  $m$  называется еще биномиальным коэффициентом (из  $K$  по  $m$ ). Из бинома Ньютона при  $a = b = 1$  получаем

$$\sum_{m=0}^K \frac{K!}{m!(K-m)!} = \sum_{m=0}^K \Omega(K, m) = 2^K$$

Отсюда следует, что для вероятности  $w_K(m)$  выполняется, как это и должно быть, нормировка

$$\sum_{m=0}^K w_K(m) = 1$$

Пройденный путь определяется разницей между числом шагов вправо и влево, то есть числом  $k = (K - m) - m = K - 2m$ . Число  $k$  может быть как положительным, так и отрицательным, оно меняется с шагом  $\Delta k = \pm 2$ . Тогда вероятность  $w_K(m)$  запишется как

$$w_K(m) \equiv p_K(k) = \frac{K!}{2^K \left(\frac{K-k}{2}\right)! \left(\frac{K+k}{2}\right)!}, \quad k = -K, (-K+2), \dots, (K-2), K, \quad (13.7)$$

где  $p_K(k)$  – та же вероятность в других обозначениях. Отметим, что при нечетном  $K$  мы никогда не попадем в начальную точку пути, для которой  $k = 0$ .

Для дальнейших вычислений воспользуемся формула Стирлинга, которая в простом ее приближении дает значение факториала в виде  $\ln(L!) \approx L \ln L - L$ . Тогда для  $\ln(p_K(k))$  получаем:

$$\begin{aligned} \ln(p_K(k)) &\approx K \ln K - \frac{K-k}{2} \ln \frac{K-k}{2} - \frac{K+k}{2} \ln \frac{K+k}{2} - K + \frac{K-k}{2} + \frac{K+k}{2} - K \ln 2 = \\ &K \ln K - \frac{K-k}{2} \ln\left(\frac{K}{2} \left(1 - \frac{k}{K}\right)\right) - \frac{K+k}{2} \ln\left(\frac{K}{2} \left(1 + \frac{k}{K}\right)\right) - K \ln 2 = \\ &K \ln K - \frac{K-k}{2} (\ln K - \ln 2) - \frac{K-k}{2} \ln\left(1 - \frac{k}{K}\right) - \frac{K+k}{2} (\ln K - \ln 2) - \frac{K+k}{2} \ln\left(1 + \frac{k}{K}\right) - K \ln 2 = \\ &-\frac{K-k}{2} \ln\left(1 - \frac{k}{K}\right) - \frac{K+k}{2} \ln\left(1 + \frac{k}{K}\right) \end{aligned}$$

Считая, что  $k \ll K$ , в последнем выражении проводим разложение логарифмов в ряд Тейлора до слагаемых второго порядка малости по  $k/K$ :

$$\ln(p_K(k)) \approx -\frac{K-k}{2} \left(-\frac{k}{K} - \frac{1}{2} \frac{k^2}{K^2}\right) - \frac{K+k}{2} \left(\frac{k}{K} - \frac{1}{2} \frac{k^2}{K^2}\right) \approx -\frac{k^2}{2K}.$$

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

$$p_K(k) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi K}} \exp\left(-\frac{k^2}{2K}\right) \quad (\Delta k = \pm 2). \quad (13.8)$$

Рис. 13.3 показывает сравнение точной формулы (13.7) и приближенной (13.8) для разных  $K$ . Видно, что согласие довольно хорошее даже для небольших  $K$ .

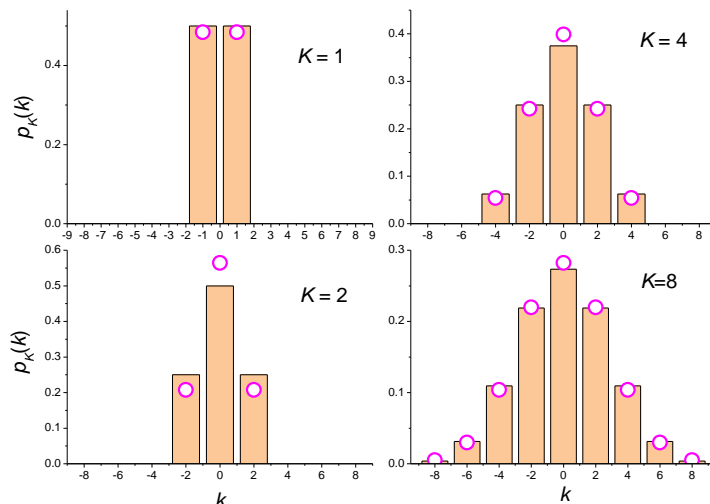


Рис. 13.3. Сравнение для разных  $K$  точной формулы (13.7) – прямоугольники, и приближенной (13.8) – кружки.



### 13.6. Обобщение на непрерывные блуждания

Дискретное распределение (13.7) описывает две разные ситуации для четных и числа полных шагов нечетных  $K$ : пройденный путь определяется соответственно четным и нечетным числом смещений  $k$  относительно центрального значения  $k = 0$ . Но в задаче о случайных блужданиях четность или нечетность  $K$  при  $K \gg 1$  само является фактором случайным, и два этих распределения поэтому можно объединить. Для этого надо посчитать формально, что в (13.7) и соответственно в (13.8)  $k$  меняется с шагом 1. При этом для сохранения нормировки  $p_K(k)$  следует уменьшить в 2 раза, и в итоге получаем

$$p_K(k) \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi K}} \exp\left(-\frac{k^2}{2K}\right) \quad (\Delta k = \pm 1) \quad (13.9)$$

Теперь заметим, что при  $|k| \ll K$  изменение  $k$  на 1 приводит к изменению показателя экспоненты лишь на малую величину:

$$(k+1)^2/2K - k^2/2K = k/K + 1/K = O(k/K)$$

(аналогично и для изменения  $k$  на  $-1$ ). Малость изменения  $p_K(k)$  на одном шаге означает, что формально величину  $k$  можно считать непрерывной вещественной переменной (то есть нецелой) и поэтому ввести дифференциально малое ее приращение  $dk$ . Тогда для вероятности того, что переменная  $k$  лежит в интервале от  $k$  до  $k + dk$ , имеем:

$$p_K(k)dk \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi K}} \exp\left(-\frac{k^2}{2K}\right)dk \quad (13.10)$$

Отметим, что, хотя эта формула была выведена в предположении малых  $|k| \ll K$ , ее можно использовать и при любых  $k$ . Действительно, при  $|k|$ , сравнимых с  $K$ , значение  $p_K(k)$  становится неотличимым от нуля, и точный вид функциональной зависимости от  $k$  становится уже неважным.

Легко проверить, что для (13.10) выполняется условие нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_K(k)dk = 1$$

Пройденный частицей  $x$  путь определяется соотношением  $x = ka$ , где  $a$  – длина шага. Для среднего времени между шагами  $\tau$  время наблюдения  $t = K\tau$ . При  $K \gg 1$  (то есть

при  $t \gg \tau$ ) дискретностью  $t$  можно пренебречь и также считать ее непрерывной переменной. Заменим в (13.10)  $k$  на  $x/a$  и  $K$  на  $t/\tau$ . Тогда получаем вероятность нахождения частицы в момент времени  $t$  в интервале расстояний от  $x$  до  $x + dx$ :

$$dW(x,t) = p(x,t)dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)dx, \quad (13.11)$$

где опять введен коэффициент  $D = a^2/2\tau$ , ср. (12.2).

Функция  $p(x,t)$  имеет смысл функции распределения по величинам  $x$  при заданном времени  $t$ . Причем при всех  $t$

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

то есть полная вероятность найти частицу всегда равна единице.

Вероятность (13.11) получена здесь для модели одинаковых шагов. Однако эта формула допускает обобщение для движения реальной броуновской частицы, которая может совершать произвольные шаги в среде. Действительно, время наблюдения за частицей можно разбить на интервалы, для которых корреляция между последовательными перемещениями теряется, при переходе же к непрерывным переменным величина каждого шага перестает иметь значение.

При малых  $t$  распределение  $p(x,t)$  в (13.11) вырождается в  $\delta$ -функцию (см. приложение к данной главе) относительно координаты  $x$ . Данный результат обусловлен постановкой задачи, согласно которой в начальный момент времени частица находится в начале координат. На рис. 13.4 показана эволюция  $p(x,t)$  в три последовательные момента времени,  $t_0, 2t_0, 3t_0$  (начальная дельта-функция тоже условно изображена в виде стрелки).

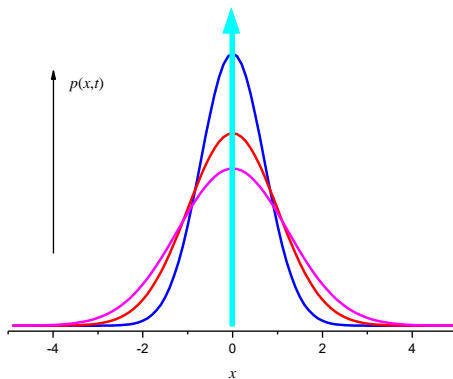


Рис. 13.4. Функция  $p(x,t)$  (см. текст).

Из (13.11) легко убедиться, что

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

То есть имеет место соответствие с соотношением Эйнштейна–Смолуховского (13.5). Таким образом, введенный здесь коэффициент  $D$  действительно соответствует коэффициенту диффузии, как он определяется законом Фика.

Теперь от вероятностей перейдем к пространственным плотностям частиц. Рассмотрим для этого случай  $N$  частиц, заключенных в протяженном объеме с поперечной площадью  $S$  и совершающих в этом объеме описываемые здесь одномерные блуждания вдоль оси  $x$ . В элементе объема  $Sdx$  содержится  $n(x,t)dW(x,t)$  частиц, где  $n(x,t)$  есть объемная плотность, которая связана с функцией распределения  $p(x,t)$  как

$$n(x,t) = \frac{N}{S} p(x,t).$$

Тогда из (13.11) имеем:

$$n(x,t) = \frac{N}{S} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (13.12)$$

### 13.7. Центральная предельная теорема

Полученные распределения (13.9) вероятностей  $p_k(k)$  и (13.11) вероятностей  $p(x,t)$  являются одним из проявлений так называемой центральной предельной теоремы теории вероятностей. Эта теорема утверждает, что сумма достаточно большого количества независимых случайных величин, имеющих примерно одинаковый масштаб изменения, распределена по нормальному закону. Действительно, рассмотренная нами задача подпадает под условия этой теоремы, так как пройденный диффундирующей частицей путь определяется суммой независимых друг от друга и имеющих одинаковый масштаб перемещений – разумеется, при выборе достаточно большого шага в дискретизации по времени.

Центральная предельная теорема имеет очень широкий спектр приложений в самых разных областях человеческой деятельности – от теории ошибок в физических измерениях до популяционного распределения населения по различным параметрам (рост, вес и др.).

### 13.8. Приложение: дельта-функция

Дельта-функцией (или дельта-функцией Дирака)  $\delta(x)$  называется функция, определяемая как

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & x \neq 0 \\ +\infty & x = 0 \end{cases}$$

при наложенном дополнительном условии

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1.$$

То есть это локализованная в точке  $x = 0$  бесконечно узкая функция с конечной (единичной) площадью под ней. Примером дельта-функции является предел

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \left( \frac{1}{|a| \sqrt{\pi}} e^{-(x/a)^2} \right)$$

(см. рис. 13.4).

Дельта-функция обладает очевидным свойством:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0).$$

## Глава 14. Некоторые дополнительные вопросы

### 14.1. Уравнения диффузии и теплопроводности

Диффузия в п. 9.2 рассматривалась в стационарных условиях, когда на границах искусственно поддерживается разность концентраций. В общем же случае диффузия приводит к нестационарной ситуации – к изменению плотности частиц и со временем и в пространстве.

Будем считать концентрацию  $n(x,t)$  зависящей от времени  $t$  и от координаты  $x$  – то есть диффузия одномерная. Рассмотрим тонкий параллелепипед с площадью основания  $S$  и толщиной  $dx$ , расположенный перпендикулярно оси  $x$  – см. рис. 14.1. Диффузионный поток  $j(x,t)$  также зависит от времени. Изменение числа частиц  $\delta N(x,t)$  в объеме  $Sdx$  за время  $dt$  определяется изменением плотности  $n(x,t)$  в этом объеме:

$$\delta N(x,t) = (n(x,t + dt) - n(x,t))Sdt$$

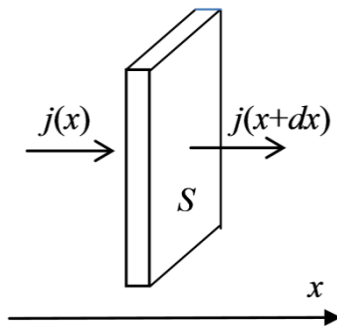


Рис. 14.1. Диффузионный поток через тонкий параллелепипед.

С другой стороны, это изменение за время  $dt$  определяется произведением разности диффузионных потоков слева и справа на величину  $Sdt$ :

$$\delta N(x,t) = (j(x,t) - j(x + dx,t))Sdt$$

Сопоставлением этих двух выражений для  $\delta N(x,t)$  получаем:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial j(x,t)}{\partial x}.$$

Теперь принимаем во внимание закон Фика для диффузии (9.2), которое запишем через частные производные:

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

Тогда получаем

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} . \quad (14.1)$$

Это так называемое уравнение диффузии (еще его называют вторым законом Фика).

В случае, когда коэффициент диффузии  $D$  от координат не зависит:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} . \quad (14.2)$$

Отметим, что в стационарном случае  $\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = 0$ ,  $n(x,t) \equiv n(x)$ , и решение (14.2) есть  $n(x) = C_1 x + C_2$ , где  $C_1, C_2$  - постоянные интегрирования, которые находятся из граничных условий.

Пусть теперь частицы в начальный момент времени сосредоточены в начале координат, т.е.  $n(x,0) = \frac{N}{S} \delta(x)$  (задача становится нестационарной). Прямой подстановкой убеждаемся, что полученное выше решение (13.12) задачи для диффузии из начала координат является также и решением уравнения диффузии (14.2).

Для произвольного начального распределения  $n(x,0)$  решением уравнения (14.2) является свертка

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

В системе могут быть также источники частиц. Их учитывают путем введения функции  $f(x,t)$ , и уравнение (14.2) записывается тогда как

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} + f(x,t) \quad (14.3)$$

В общем случае задача является трехмерной, – когда неоднородности концентрации имеют место для всех трех координат,  $x$ ,  $y$ , и  $z$ . Тогда плотность частиц будет функцией уже всех координат:  $n(x,y,z,t) \equiv n(\mathbf{r},t)$ . Так как диффузионное движение относительно трех координат происходит независимо, в правую часть уравнения (14.3) необходимо просто добавить соответствующие члены и заменить функцию источников на  $f(\mathbf{r},t)$ :

$$\frac{\partial n(\mathbf{r},t)}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 n(\mathbf{r},t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n(\mathbf{r},t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n(\mathbf{r},t)}{\partial z^2} \right) + f(\mathbf{r},t) = D\Delta n(\mathbf{r},t) + f(\mathbf{r},t) , \quad (14.4)$$

где для краткости вводится оператор Лапласа  $\Delta$  (лапласиан).

Совершенно аналогичное рассмотрение справедливо и для процесса теплопроводности. Здесь надо исходить из уравнения (9.6) для потока температуры. Тогда

для изменения температуры  $T(x,t)$  в пространстве и времени вместо (14.1) здесь получим уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \chi \frac{\partial T(x,t)}{\partial x}, \quad (14.5)$$

где  $\chi$  есть коэффициент температуропроводности (см. п. 9.3). В случае однородной среды это уравнение принимает вид

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}. \quad (14.6)$$

Для трехмерного случая, и при наличии описываемых функцией  $g(\mathbf{r},t)$  источников тепла, по аналогии с (14.4) получаем уравнение

$$\frac{\partial T(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \chi \Delta T(\mathbf{r},t) + g(\mathbf{r},t). \quad (14.7)$$

## 14.2. Химические диффузионные реакции в растворах

Рассмотрим реакцию в растворе молекул двух типов, А и В, которые сближаются между собой диффузионным образом. Для простоты будем считать, что молекулы имеют шарообразный вид, и при столкновении реакция происходит с вероятностью единица.

Данную задачу можно свести к более простой – считать, что одна из молекул (пусть это будет А) неподвижна, и на нее падает диффузионный поток молекул В, с коэффициентом диффузии  $D_A + D_B$ . Покажем, что такое упрощение действительно возможно. Начало отсчета по оси  $x$  установим так, что в начальный момент времени было  $x_A(0) = 0$ . Тогда

$$\overline{x_A^2(t)} = 2D_A t, \quad \overline{(x_B(t) - x_B(0))^2} = 2D_B t.$$

Рассмотрим разность двух координат  $x_B(t) - x_A(t)$ . Для среднего квадрата ее отклонения от начального значения  $x_B(0) - x_A(0)$  в условиях независимости движения двух молекул имеем

$$\overline{\{x_B(t) - x_A(t) - (x_B(0) - x_A(0))\}^2} = \overline{(x_B(t) - x_B(0))^2} + \overline{x_A^2(t)} = 2(D_A + D_B)t.$$

Отсюда и следует сделанное утверждение.

Также можно считать, что все молекулы В являются материальными точками, падающими на поверхность сферы радиуса  $R_A + R_B$ . Тогда столкновения молекул можно описать в рамках показанной на рис. 14.2 модели (модель Смолуховского).

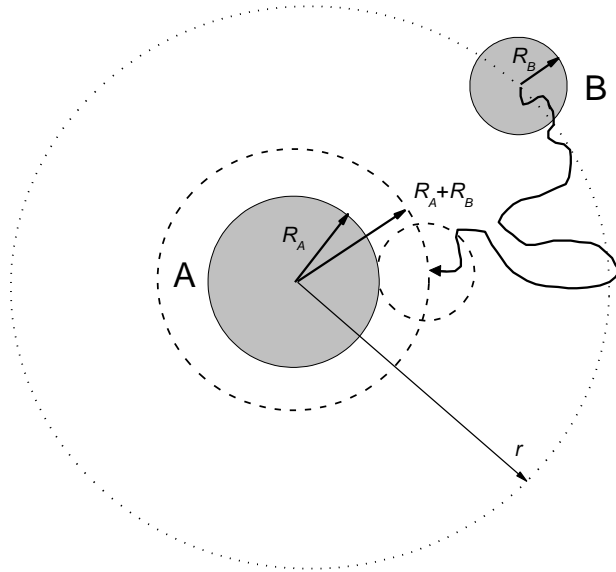


Рис. 14.2. Модель Смолуховского для диффузионной реакции двух частиц.

Пусть распределение молекул в пространстве при  $t = 0$  является случайноравномерным, с плотностями  $n_A$  и  $n_B$ . Тогда для точного решения диффузионной задачи необходимо использовать нестационарное уравнение диффузии – так как ближайшие к А молекулы В будут реагировать быстрее, чем более удаленные. Ограничимся однако стационарным пределом, когда прошло достаточно большое время  $t$ . При этом вокруг каждой молекулы А пространство будет несколько обеднено молекулами В. (Решение уравнения диффузии показывает, что выход на стационар достигается при  $t > (R_A + R_B)^2 / 2(D_A + D_B)$ ).

Количество  $Q$  молекул В, проходящих в единицу времени в стационарном режиме через поверхность сферы радиуса  $r$  с центром в точке молекулы А есть

$$Q = 4\pi r^2 (D_A + D_B) \frac{dn'_B(r)}{dr},$$

где  $n'_B(r)$  есть зависящая от расстояния  $r$  плотность молекул В. Так как  $Q$  от  $r$  не зависит – иначе задача не была бы стационарной – то получаем уравнение

$$\frac{dn'_B(r)}{dr} = \frac{Q}{4\pi(D_A + D_B)} \frac{1}{r^2}.$$

Интегрируя его, получаем

$$n'_B(r) = -\frac{Q}{4\pi(D_A + D_B)} \frac{1}{r} + C,$$

где  $C$  – константа интегрирования. Теперь используем начальные условия

$$n'_B(R_A + R_B) = 0, \quad n'_B(\infty) = n_B,$$



из которых находим:

$$C = n_B, \quad Q = 4\pi(D_A + D_B)(R_A + R_B)n_B.$$

Отсюда убыль со временем концентрации молекул В дается уравнением

$$-\frac{dn_B}{dt} = Qn_A = 4\pi(D_A + D_B)(R_A + R_B)n_A n_B,$$

которое и определяет кинетику реакции для данной задачи. Здесь возникает так называемая диффузионная константа скорости:

$$K_D = 4\pi(D_A + D_B)(R_A + R_B). \quad (14.8)$$

Отметим, что из изложенного можно получить, что концентрация молекул В вблизи молекулы А зависит от расстояния как

$$n'_B(r) = n_B \left(1 - \frac{R_A + R_B}{r}\right) \quad (r > R_A + R_B).$$

### 14.3. Диффузия в твердых телах

Диффузия имеет место также и в твердых телах, – только здесь она протекает значительно медленнее, чем в жидкостях и газах. Процесс диффузии в твердом теле имеет большое технологическое значение. Например, для устранения неоднородности структуры металлов используется длительное выдерживание металла при повышенной температуре – так называемый отжиг, – при этом за счет диффузии неоднородности исчезают. Также с помощью диффузии осуществляется поверхностное легирование металлов и полупроводников важными технологическими добавками.

Большинство твердых тел имеет упорядоченное кристаллическое строение. Процессы диффузии в кристаллах определяются наличием в них дефектов. Есть два типа дефектов – точечные и линейные. К точечным дефектам относятся вакансии и междуузельные атомы – см. рис. 14.3.

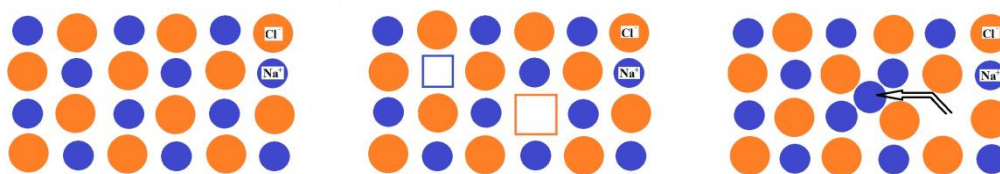


Рис. 14.3. Точечные дефекты в кристалле.

Бездефектный кристалл NaCl.

Дефекты в виде вакансий

Вакансия + междуузельный атом

Линейными дефектами являются дислокации. Они бывают двух типов – краевая дислокация и винтовая дислокация. В первом случае из структуры кристалла «выпадает» линия атомов, во втором структура искажается за счет скручивания. Наиболее быстро протекает диффузия именно вдоль линейных дефектов. Однако такая диффузия имеет ограниченный пространственный масштаб – ограничена размером дислокации.

Для диффузии во всем объеме кристалла важны вакансии. Рассмотрим этот механизм диффузии подробнее. Вероятность появления вакансии в узле кристалла определяется равновесием между двумя энергетическими состояниями (бездефектное состояние и состояние с вакансией, - см. рис. 14.3), отличающимися по энергии на величину  $E_v$ . Эта вероятность подчиняется распределению Больцмана; для узла кристалла, соседнего с рассматриваемым атомом, она имеет вид

$$W_v = s \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$$

где  $s$  – число ближайших соседей в решетке. Далее, вероятность перемещения этого атома в вакансию  $R_{jump}$  определяется вероятностью преодоления некоторого барьера  $E_{max}$ , созданного другими атомами решетки. Здесь можно считать, что имеется аналогия с химической реакцией (см. п. 8.3):

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

Для простоты будем считать диффузию одномерной – то есть диффузия происходит вдоль одной оси кристалла, с периодом  $a$ . Можно считать, что атом основное время находится в своем узле решетки и очень быстро перескакивает в соседний – ср. рис. 12.3а для модели одинаковых шагов. Время  $\tau$  в этой модели соответствует тогда величине  $(W_v R_{jump})^{-1}$ . В соответствии с выражением (12.2) для коэффициента диффузии тогда будем иметь:

$$D = \frac{1}{2} a^2 W_v R_{jump} = \frac{1}{2} a^2 s R_0 \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{max}}{kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right) \quad (14.9)$$

где  $D_0$  – возникающий при этом предэкспоненциальный множитель, а  $E_{act} = E_{max} + E_v$ .

Таким образом, диффузия атомов в кристаллах в зависимости от температуры происходит по закону (14.9), с энергией активации  $E_{act}$ . Величины  $D_0$  и  $E_{act}$  находятся из эксперимента. Разумеется, такой активационный характер диффузии имеет место для вакансионного механизма не только для одномерной, но и для трехмерной диффузии в кристалле.

Активационный характер (14.9) означает резкое изменение коэффициента диффузии при изменении температуры. Так, коэффициент диффузии цинка в медь при

повышении температуры от 25°C до 300°C возрастает на 14 порядков. Для диффузии золота в свинец он изменяется в этом температурном диапазоне соответственно от  $4 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с до  $1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с.

#### 14.4. Термодиффузия

Диффузия может возникать не только при градиенте концентрации, но также и при градиенте температуры в однородной по составу среде. Например, при неоднородности температуры в случае газа разные по массе или по эффективному сечению молекулы будут создавать разные потоки на некоторую воображаемую плоскость внутри сосуда, что и приведет к возникновению диффузионного потока. Явление возникновения диффузионного потока при неоднородности температуры называется термодиффузией.

Из опыта следует, что при термодиффузии диффузионный поток  $j_T$  пропорционален градиенту температуры. Эту пропорциональность принято записывать в виде

$$j_T = D_T \frac{1}{T} \frac{dT}{dx},$$

где коэффициент  $D_T$  называется коэффициентом термодиффузии. Его знак может быть как положительным, так и отрицательным, – в зависимости от того, какой из компонентов смеси рассматривается.

Другой особенностью коэффициента термодиффузии  $D_T$  является его зависимость от концентрации. Действительно, когда концентрация какого-либо из компонентов смеси стремится к нулю, само явление термодиффузии для него исчезает.

Благодаря термодиффузии между различно нагретыми местами в газовой смеси возникают разности концентраций. В свою очередь эти разности концентраций вызывают появление обычной диффузии в обратном направлении. В стационарных условиях эти два противоположных процесса приведут к установлению некоторого стационарного состояния, в котором будет иметь место определенное различие составов газа в различно нагретых участках сосуда.

Для простоты рассмотрим случай, когда молекулы двух газов в смеси настолько сильно отличаются по массе, что одни из них из-за большой массы можно считать неподвижными. В этих условиях достаточно ограничиться рассмотрением диффузионного движения только более легких молекул. Обозначим как  $n_l$  концентрацию таких легких молекул, как  $v_l$  – их среднюю тепловую скорость. Так как поток молекул пропорционален произведению этих двух величин (см. (3.4)), то в стационарных условиях – когда потоки отсутствуют, – произведение  $n_l v_l$  должно во всех точках сосуда быть одинаковым. С другой стороны,  $n_l = c n$ , где  $c$  – мольная доля легкой компоненты, а  $n$  – общая концентрация молекул; последняя же равна  $p/kT$ . Поскольку полное давление  $p$  газа везде одинаково, а скорость  $v_l$  пропорциональна  $\sqrt{T}$ , то условие постоянства произведения  $n_l v_l$  означает постоянство отношения  $c/\sqrt{T}$ . Отсюда следует, что в стационарном состоянии концентрация легкой компоненты больше в более нагретых участках сосуда. Отметим однако, что это правило не является общим, так как масса молекул не является единственным фактором, определяющим направление термодиффузии.

Явление термодиффузии используется для разделения смесей газов, в том числе и для разделения изотопов. На рис. 14.4 показана упрощенная схема такой «разделительной колонки». Она состоит из вертикальной трубки с натянутой вдоль её оси проволокой, которая нагревается электрическим током; стенки же трубки при этом охлаждаются. В радиальном направлении происходит термодиффузионный процесс, в результате которого одна из компонент смеси (обычно с большим молекулярным весом) диффундирует преимущественно к стенкам, а другая – к оси. Тёплая газовая смесь при этом поднимается вдоль оси вверх, холодная же опускается вдоль стенок вниз. Увлекаемые нисходящим и восходящим потоками компоненты смеси накапливаются соответственно внизу и вверху трубки, откуда и осуществляется их отбор.

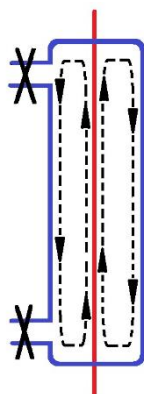


Рис. 14.4. Термодиффузионная ячейка.

Обогащенная одним из компонентов смесь помещается в другую колонку и процесс повторяется. Для достижения высокой степени разделения используется большое количество разделительных колонок.