

Мы считали, что $\bar{v^2} = \bar{v_x^2} + \bar{v_y^2} + \bar{v_z^2} = 3\bar{v_z^2}$, так как $\bar{v_x^2} = \bar{v_y^2} = \bar{v_z^2}$ из соображений симметрии. Далее, полное число смещений, совершаемых молекулой за время t , приблизительно равно t/τ . Теперь из (53) мы получаем приближенное значение среднего квадрата смещения меченой молекулы

$$\bar{z^2} \approx \frac{t}{\tau} \left(\frac{1}{3} \bar{v^2} \tau^2 \right) = \left(\frac{1}{3} \bar{v^2} \tau \right) t. \quad (54)$$

Ширина кривых на рис. 8.10 характеризуется квадратным корнем из z^2 , т. е. стандартным отклонением

$$\Delta z \equiv (\bar{z^2})^{1/2} \propto t^{1/2}.$$

Эта величина дает представление о том, как далеко «расползаются» молекулы, в начальный момент времени находившиеся у плоскости $z=0$. Она пропорциональна $N^{1/2}$ или $t^{1/2}$. Полученный результат отражает статистический характер процесса диффузии. Можно показать, что формула (54) находится в согласии с выводами, следующими из уравнения диффузии (43), и с величиной коэффициента диффузии (45).

8.5. Электропроводность и перенос заряда

Рассмотрим систему (жидкость, твердое тело или газ), содержащую заряженные частицы, которые могут свободно перемещаться. Если приложить в направлении z слабое однородное электрическое поле \mathcal{E} , то возникнет неравновесная ситуация и в результате в направлении z будет течь ток. Рассмотрим некоторую плоскость $z=\text{const}$ и определим плотность тока j_z :

j_z — средняя величина электрического заряда, пересекающего единицу поверхности этой плоскости за единицу времени в направлении $+z$. (55)

Плотность тока в состоянии равновесия, когда $\mathcal{E}=0$, равна нулю, так как на заряженные частицы не действуют внешние силы. При достаточно малом электрическом поле можно ожидать следующей связи между плотностью тока и величиной электрического поля:

$j_z = \sigma_e \mathcal{E}$

(56)

Коэффициент пропорциональности σ_e называется *электрической проводимостью* системы, а формула (56) выражает собой *закон Ома**).

Рассмотрим теперь разреженный газ, состоящий из частиц с массой m и зарядом q , которые взаимодействуют с некоторой другой

*) Не смешивайте обозначение электрической проводимости с обозначением поперечного сечения рассеяния σ .

системой частиц. Результатом такого взаимодействия может быть рассеяние заряженных частиц. Простым примером двух таких систем является относительно небольшое число ионов (или электронов), находящихся в газе, где эти ионы рассеиваются главным образом в столкновениях с нейтральными молекулами газа. В качестве другого примера можно рассмотреть электроны в металле, где они рассеиваются колеблющимися атомами решетки металла или атомами примесей *). Электрическое поле \mathcal{E} , приложенное в направлении $+z$, вызывает появление z -составляющей у средней скорости заряженных частиц. Среднее число таких частиц, пересекающих единицу поверхности (в направлении, перпендикулярном к оси z) за единицу времени, равно $n\bar{v}_z$, где n — среднее число заряженных частиц в единице объема. Так как каждая частица переносит заряд q , мы получаем

$$j_z = nq\bar{v}_z. \quad (57)$$

Остается только вычислить \bar{v}_z . Начнем измерение времени с момента последнего столкновения, для которого $t=0$. Уравнение движения частицы между этим и следующим столкновением имеет вид

$$m \frac{dv_z}{dt} = q\mathcal{E},$$

откуда следует, что

$$\bar{v}_z = \frac{q\mathcal{E}}{m} t + v_z(0). \quad (58)$$

Чтобы вычислить среднее значение \bar{v}_z , сначала усредним (58) по всем возможным скоростям $v_z(0)$ частицы немедленно после столкновения, а затем произведем усреднение по всем временам t пролета частицы до следующего столкновения. Мы допускаем, что результатом каждого столкновения является возвращение частицы в равновесное состояние; таким образом, после столкновения все направления скорости v равновероятны и $\bar{v}_z(0)=0$, независимо от истории поведения частицы до этого столкновения**). Среднее значение времени между двумя последовательными столкновениями равно, по определению, среднему времени свободного пробега τ , и усредненное значение (58) равно

$$\bar{v}_z = \frac{q\mathcal{E}}{m} \tau. \quad (59)$$

*) Случай электронов в металле характерен некоторыми особенностями, так как электроны не обладают максвелловским распределением скоростей (это было показано в конце п. 6.3). Они подчиняются так называемому *распределению Ферми — Дирака*, которое следует из строгого квантовомеханического рассмотрения электронного газа.

**) Можно ожидать, что это приближение окажется очень хорошим, если заряженная частица испытывает столкновение с частицами, значительно большей массы. В противном случае после каждого столкновения у заряженной частицы остается некоторая «память» о компоненте скорости, которой она обладала до этого столкновения. Мы пренебрегаем всеми поправками, связанными с такими эффектами «памяти».

Выражение (57) для плотности тока принимает вид

$$j_z = \sigma_e \phi, \quad (60)$$

где

$$\sigma_e = \frac{nq^2}{m} \tau.$$

(61)

Мы получили, что j_z действительно пропорционально ϕ , как следует из (56). Формула (61) дает значение электрической проводимости, выраженное через молекулярные параметры, характеризующие газ. Формула (61) имеет общее значение, сохраняющееся даже для электронов в металле.

Если проводимость создается небольшим числом находящихся в газе ионов, то столкновения, ограничивающие свободное движение ионов, происходят главным образом с нейтральными молекулами газа *). Обозначим через σ полное поперечное сечение рассеяния иона молекулой и предположим, что в единице объема находится n_1 молекул с массой $m_1 \gg m$. В этом случае тепловая скорость ионов будет намного больше тепловой скорости молекул и среднее значение относительной скорости иона — молекулы будет приблизительно равна средней скорости иона \bar{v} . Поэтому среднее время свободного пробега иона согласно (4) будет равно

$$\tau = \frac{1}{n_1 \sigma \bar{v}}.$$

Если воспользоваться выражением (23) для \bar{v} , то из (61) следует:

$$\sigma_e = \frac{nq^2}{n_1 m \sigma \bar{v}} = \frac{1}{V} \frac{nq^2}{3 n_1 \sigma V m k T}. \quad (62)$$

Сводка определений

Среднее время свободного пробега. Среднее время движения молекулы между двумя столкновениями.

Средняя длина свободного пробега. Среднее расстояние между двумя столкновениями молекулы.

Полное поперечное сечение рассеяния. Эффективная величина площади, определяющая вероятность того, что молекула, сталкивающаяся с другой молекулой, будет рассеяна.

Напряжение. Сила, приходящаяся на единицу площади.

Вязкость. Коэффициент вязкости определяется равенством

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z},$$

*) Даже если столкновения между двумя одинаковыми ионами происходили бы часто, они не повлияли бы на электрическую проводимость. Причина заключается в том, что в каждом таком столкновении сохраняется полный импульс сталкивающихся ионов. Если ионы идентичны, то их массы равны и векторная сумма скоростей обоих ионов не изменяется от столкновения. Так как оба иона несут одинаковые заряды, столкновение не меняет общего тока, переносимого обоими ионами.