

§ 56. Броуновское движение

В качестве первого случая, когда явления флуктуации оказываются легко доступными наблюдению, рассмотрим так называемое броуновское движение. Броуновским движением называют наблюдающееся под микроскопом непрерывное хаотическое движение малых частиц, взвешенных в жидкости или в газе.

Полная количественная теория броуновского движения, не только объяснившая его природу, но и позволившая предсказать ряд его характерных особенностей, была разработана в работах Эйнштейна и Смолуховского (1905—1906 гг.). Исследования броуновского движения сыграли важнейшую роль в торжестве молекулярно-кинетической теории, поскольку именно броуновское движение было первым физическим процессом, в котором существование молекул обнаруживалось самым непосредственным и наглядным образом. Значение и важность теории броуновского движения отнюдь не ограничиваются историческим интересом. Наоборот, именно в сравнительно недавнее время ряд случаев броуновского движения приобрел особую актуальность в связи с созданием новых, весьма точных измерительных приборов (см. § 58).

Переходя к разбору теории броуновского движения, рассмотрим макроскопическую частицу, взвешенную в объеме жидкости или газа, и попытаемся найти силы, действующие на нее со стороны молекул среды. Молекулы среды находятся в непрерывном тепловом движении. Поэтому о поверхность частицы будут непрерывно ударять молекулы жидкости или газа, в который погружена частица, и передавать ей при каждом ударе соответствующий импульс. Иными словами, молекулы среды будут оказывать давление на поверхность частицы. Удары молекул о поверхность частицы происходят совершенно беспорядочно, со всех сторон. Если размеры поверхности частицы достаточно велики, так что за очень короткий промежуток времени о нее ударяет большое число молекул, то можно считать, что импульсы, передаваемые частице со всех сторон, в среднем уравниваются. Иначе дело обстоит в случае очень малых частиц (размером порядка 10^{-4} см). Такие частицы содержат еще огромное число молекул и являются макроскопическими телами. Тем не менее поверхность таких частиц столь мала, что за короткое время она получает сравнительно малое количество молекулярных толчков. Равнодействующая сил, действующих со стороны молекул среды на поверхность частицы, оказывается отличной от нуля. В результате частица придет в беспорядочное движение, направление и скорость которого будут изменяться с очень большой частотой (порядка 10^{12} раз в секунду).

Характер этих смещений передает рис. 65, на котором представлено положение частицы, фиксированное каждые 30 сек. Сторона клетки отвечает расстоянию $3 \cdot 10^{-4}$ см. При этом число молекул, ударяющих о частицу, и передаваемый ими импульс будут испытывать большие флуктуации. Таким образом, броуновское движение обусловлено флуктуациями давления, оказываемого молекулами среды на взвешенную в ней частицу. Хотя ее движение непосредственно не является молекулярным движением, оно служит своего рода индикатором молекулярного движения. Как мы неоднократно подчеркивали, явления флуктуаций противоречат положениям чистой термодинамики. Это можно проиллюстрировать особенно наглядно на примере броуновского движения.

Самый факт непрерывности и неуничтожаемости броуновского движения указывает на непрерывное нарушение требований второго начала термодинамики. Действительно, если бы частица, находящаяся в среде, получила единичный импульс от какого-либо внешнего источника, то ее движение было бы быстро заторможено в результате потери энергии на вязкое трение. Поэтому неуничтожаемость броуновского движения свидетельствует о существовании процессов, обратных процессам вязкого трения и идущих с убылью энтропии. Для поддержания движения частица непрерывно черпает энергию из окружающей ее среды, что прямо противоречит второму началу термодинамики.

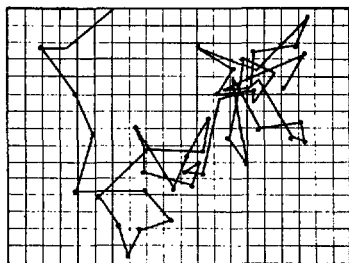


Рис. 65.

Для построения количественной теории броуновского движения мы можем воспользоваться общими соотношениями, введенными в предыдущем параграфе.

Пусть в некоторой среде, жидкости или газе, взвешена очень маленькая, но макроскопическая частица с массой μ . Предположим, что положение этой частицы характеризуется некоторым параметром (обобщенной координатой) λ . Таким параметром может являться, например, расстояние частицы до некоторой плоскости сосуда, которая выбрана за начало отсчетов расстояний (другие примеры будут даны ниже). На частицу будет действовать со стороны среды быстро и беспорядочно изменяющаяся во времени сила, обусловленная флуктуациями теплового движения молекул среды. Под действием этой флуктуационной силы, которую мы для краткости будем называть броуновской, частица будет испытывать весьма малые смещения, так что

значение ее параметра λ будет постоянно изменяться на весьма малые величины $\Delta\lambda$.

Вместо того чтобы следить за движением одной частицы во времени, можно, следуя Эйнштейну, рассмотреть множество одинаковых частиц, испытывающих броуновские смещения, и найти количество частиц, проходящих через некоторую воображаемую поверхность в среде.

Обозначим через $c(\lambda)$ число частиц в единице объема, находящихся на расстоянии λ , $\lambda + d\lambda$ от поверхности $\lambda = 0$.

Пусть $\Delta = \sqrt{(\Delta\lambda)^2}$ означает среднее квадратичное смещение частиц за некоторое малое время τ . Тогда через 1 см^2 воображаемой поверхности, проведенной в растворе, за время τ прой-

дет в среднем $\left\{ \frac{c\left(\lambda - \frac{\Delta}{2}\right)}{2} \right\} \Delta$ частиц, движущихся слева направо. Аналогично, двигаясь в обратную сторону, через эту по-

верхность пройдет за то же время $\left\{ \frac{c\left(\lambda + \frac{\Delta}{2}\right)}{2} \right\} \Delta$ частиц.

В результате через 1 см^2 воображаемой поверхности пройдет число частиц

$$N = j\tau = \left\{ \frac{c\left(\lambda - \frac{\Delta}{2}\right)}{2} - \frac{c\left(\lambda + \frac{\Delta}{2}\right)}{2} \right\} \Delta, \quad (56,1)$$

где j — поток частиц.

Считая Δ малым, а $c(\lambda)$ — медленно изменяющейся функцией координаты λ , можем написать

$$N \approx -\frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial c}{\partial \lambda}$$

или

$$j = -\frac{\Delta^2}{2\tau} \frac{\partial c}{\partial \lambda}. \quad (56,2)$$

Поток вещества пропорционален градиенту его концентрации и направлен в сторону ее уменьшения. Коэффициент пропорциональности $\Delta^2/2\tau$ называется коэффициентом диффузии D :

$$D = \frac{\Delta^2}{2\tau}. \quad (56,3)$$

Таким образом, среднее квадратичное смещение частицы оказывается равным

$$\Delta^2 = \overline{(\Delta\lambda)^2} = 2D\tau. \quad (56,4)$$

Средний путь, проходимый частицей, оказывается пропорциональным корню из времени наблюдения за ней τ .

Коэффициент диффузии D может быть выражен через температуру и физико-химические постоянные среды. Именно, предположим, что, помимо градиента концентрации, поток частиц создается также вследствие внешней силы f , действующей на каждую из частиц.

Под действием силы f малая частица, находящаяся в вязкой среде, движется со скоростью u , которая при стационарном движении равна

$$u = bf = \frac{f}{C\eta a}, \quad (56,5)$$

где $b = (C\eta a)^{-1}$ — величина, именуемая подвижностью частицы, a — ее радиус, η — вязкость среды и C — числовой коэффициент, равный для сферических частиц 6л. Формула (56,5) носит название формулы Стокса. Простой расчет показывает, что время установления стационарного движения для мелких частиц весьма мало.

Полный поток вещества может быть написан в виде

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial \lambda} + uc \quad (56,6)$$

или

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial \lambda} + bfc = -D \frac{\partial c}{\partial \lambda} - bc \frac{\partial U}{\partial \lambda}, \quad (56,7)$$

где U — потенциальная энергия, отвечающая силе f .

Предположим теперь, что поток частиц, вызываемый внешним полем, равен по величине и противоположен по направлению потоку частиц, создаваемому градиентом концентрации. Тогда полный поток частиц j обращается в нуль. При этом распределение концентрации частиц определяется условием

$$-D \frac{\partial c}{\partial \lambda} - bc \frac{\partial U}{\partial \lambda} = 0$$

или

$$c = c_0 e^{-\frac{bU}{D}}. \quad (56,8)$$

С другой стороны, нам известно, что во внешнем поле частицы, не взаимодействующие между собой, распределены по Больцману и

$$c = c_0 e^{-\frac{U}{kT}}. \quad (56,9)$$

Сравнивая последние выражения, мы находим

$$D = bkT. \quad (56,10)$$

Таким образом, коэффициент диффузии частиц связан с их подвижностью универсальной формулой (56,10), которая для сферических частиц приобретает вид

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a}. \quad (56,11)$$

Подставляя значение D из (56,11) в (56,4), находим

$$\Delta = \sqrt{(\Delta\lambda)^2} = \sqrt{\frac{kT}{3\pi\eta a}} \sqrt{\tau}. \quad (56,12)$$

Таким образом, средний путь, проходимый частицами, растет с температурой среды.

Все величины, входящие в формулу (56,12), известны или могут быть измерены. Следует отметить, что из формулы (56,12) в свое время было определено значение постоянной Больцмана k . О точности совпадения этих формул с экспериментом можно судить по тому факту, что в 1910—1915 гг. значение числа Авогадро $N = \frac{R}{k}$, найденное из измерений броуновского движения ($N = 6,44 \cdot 10^{23}$), считалось одним из наиболее точных значений этой величины.

Опыты с броуновским движением позволили непосредственно и наглядно продемонстрировать еще один важный вывод статистической механики. Речь идет об утверждении относительно принципиальной обратимости молекулярных процессов. Опыты состояли в наблюдении за числом броуновских частиц, находящихся в резко ограниченном (например, путем соответствующего освещения) поле наблюдения под микроскопом. Благодаря броуновскому движению частицы будут входить в поле наблюдения и выходить из него в неосвещенную часть раствора. Предположим, что в какой-то момент времени концентрация броуновских частиц в поле наблюдения оказалась выше, чем в остальном растворе. Согласно второму началу термодинамики при этом должно происходить выравнивание концентраций путем диффузии частиц из освещенного в неосвещенный объем. После окончательного выравнивания концентраций в системе должно установиться полное равновесие, которое не должно нарушаться в дальнейшем. С точки зрения статистической физики явление должно было бы протекать совершенно иначе. Число частиц в достаточно малом объеме должно было бы увеличиваться и уменьшаться одинаково часто, так что понятие диффузии и выравнивания концентрации потеряло бы всякий смысл. По прошествии времени возврата τ^* число частиц, первоначально равное, скажем, n , должно было бы вернуться к этому же значению. Длительность времени возврата была вычислена Смолуховским. Как мы уже говорили, она резко воз-

растает с размерами системы, в данном случае с величиной числа n . Результаты наблюдений сведены в табл. 9 и 10.

Таблица 9

Наблюдаемая частота изменения числа частиц $n \rightarrow m$ в поле зрения

n	$m=0$	$m=1$	$m=2$	$m=3$	$m=4$	$m=5$	$m=6$
0	210	126	35	7	0	1	—
1	134	281	117	29	1	1	—
2	27	138	108	63	16	3	—
3	10	20	76	38	24	6	0
4	2	2	14	22	13	11	3
5	—	0	2	10	10	1	3

В первой из них приведена частота изменения числа частиц в области наблюдения. Через n обозначено число частиц в этом объеме при первом наблюдении, через m — число частиц при последующем наблюдении. Частота перехода $n \rightarrow m$ означает число случаев, при которых имела место замена n на m . Например, цифра 27 в третьей строке второй колонки означает, что в 27 случаях число частиц, бывшее при первом наблюдении равным двум, при втором наблюдении уменьшилось до нуля. Среднее число частиц, которое должно было бы находиться в поле зрения, составляло $\bar{n} = 1,43$. Измерения производились через промежуток времени $\Delta t = 1,39$ сек.

Таблица 10

Среднее время возврата

Время наблюдения	τ^* _(наблюд)	τ^* _(вычисл)
0	6,1	5,5
1	3,1	3,2
2	4,1	4,0
3	7,8	8,1
4	18,6	20,9

Анализ цифр табл. 9 сразу указывает на правильность статистической точки зрения и может служить непосредственной иллюстрацией рассуждений § 25. Действительно, согласно положениям термодинамики мы должны были бы ожидать постоянного уменьшения числа частиц ($m < n$) в случае, когда первоначальное значение $n > \bar{n}$, и увеличения числа частиц в обратном случае. Ничего похожего в табл. 9 не обнаруживается. Наоборот, при $n > \bar{n}$ в последующих наблюдениях очень часто

обнаруживается еще большее число частиц. Так, при $n = 3$ в 106 случаях при втором наблюдении обнаруживается меньшее ($m = 0, 1, 2$) число частиц, а при 68 наблюдениях — большее или равное число частиц ($m = 3, 4, 5$).

Из табл. 9 видно, что при малом числе частиц числа, стоящие по обе стороны от главной диагонали, практически равны между собой. Например, частота перехода от $n = 3$ к $m = 0$ составляет 10. Частота перехода от $n = 0$ к $m = 3$ равна 7. Частота перехода от $n = 2$ к $m = 4$ равна 16, от $n = 4$ к $m = 2$ равна 14 и т. д. Это означает, что процесс броуновского движения имеет строго обратимый характер. Флуктуации происходят так часто, что не обнаруживается никакого систематического хода их со временем. Если, однако, число частиц n оказывается значительным, так что масштаб флуктуации велик, то в соответствии с рассуждениями § 25 можно ожидать рассасывания флуктуации. В этом случае наиболее вероятный ход процесса совпадает с предсказываемым термодинамикой: чаще всего частицы будут удаляться (диффундировать) из зоны наблюдения, и число частиц в ней должно в большинстве случаев уменьшаться.

Из табл. 9 видно, что при $n = 5$ (такое n уже довольно существенно превышает \bar{n}) в 22 случаях происходит уменьшение числа частиц и лишь в четырех случаях оно увеличивается или остается постоянным. Если бы число частиц n было очень велико и намного превышало среднее значение \bar{n} , то уменьшение его происходило бы уже в подавляющем большинстве случаев. Возникла бы необратимость процесса.

Не менее убедительно выглядят данные табл. 10. В ней указаны вычисленные и наблюдаемые времена возврата числа частиц в поле наблюдения (в единицах $\Delta t = 1,39 \text{ сек}$) для взвеси со средним числом частиц $\bar{n} = 1,55$. Из таблицы видно, что по прошествии промежутков времени τ^* , хорошо согласующихся с теоретически вычисленными, число частиц, первоначально обнаруженных в поле наблюдения, вновь восстанавливается. Время возврата резко возрастает с величиной отклонения n от \bar{n} , так что большие флуктуации повторяются весьма редко (см. также табл. 9). Все эти факты убедительно свидетельствуют о правильности молекулярно-статистической точки зрения.

§ 57. Флуктуации термодинамических величин в однородной системе

Рассмотрим теперь флуктуации термодинамических величин, относящихся к системе, погруженной в термостат.

Количественной мерой вероятности флуктуации является работа, которую нужно произвести над подсистемой для того,