факт позволяет объяснить голубой цвет неба, а также понять, почему солнечные лучи, прошедшие через атмосферу Земли, обогащены красной и желтой компонентами.

Значительное рассеяние делает среду мутной, непрозрачной. Оно, естественно, появляется там, где создаются возможности для развития больших флуктуаций плотности. По этой причине сильно рассеивает свет вещество, находящееся в критическом состоянии. Это явление называется критической опалесценцией. (Следует заметить, что описанный метод исследования молекулярного рассеяния света вблизи критической точки, вообще говоря, неприменим. Точная теория критической опалесценции требует учета корреляции флуктуаций в близлежащих объемах газа; они не могут считаться независимыми в состояниях с большей сжимаемостью, где флуктуации весьма велики.)

Из формулы (26.10) следует также, что нагретая среда рассеивает электромагнитное излучение более интенсивно, чем холодная, так как флуктуации растут с температурой.

§ 27. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

27.1. Понятие о броуновском движении

Броуновским движением называется непрерывное хаотическое движение мельчайших (но еще макроскопических по размерам) частиц вещества, взвешенных в жидкости или газе. Это — явление, в котором флуктуации оказываются легко наблюдаемыми.

Броуновская частица перемещается за счет хаотических ударов многих молекул, бомбардирующих ее со всех сторон. Тела, которые достаточно велики, испытывают в каждый момент времени большое число ударов молекул. Импульсы, которые им передаются в двух каких-нибудь противоположных направлениях, всегда оказываются практически одинаковыми. Малые различия противоположно действующих сил, возникающих вследствие флуктуаций давления, не способны вызвать заметные смещения достаточно больших тел. Частица же с относительно малой поверхностью получает значительно меньшее число ударов. Воздействие на нее молекул жидкости или газа по некоторым направлениям часто оказывается некомпенсированным. Равнодействующая сил, действующих на броуновскую частицу, отлична от нуля. Она испытывает частые хаотические колебания по модулю и направлению. Результирующая сила в определенные моменты достаточна, чтобы сдвинуть частицу малой массы, поэтому частица беспорядочно двигается в среде. Модуль и направление ее скорости изменяются с большой частотой.

Факт существования броуновского движения подтверждает статистическую теорию и указывает на непрерывные нарушения второго начала термодинамики. Движущаяся в среде частица должна скоро остановиться вследствие потерь энергии на сопротивление движению и прийти в состояние покоя. Наличие же броуновского движения свидетельствует о существовании процессов, обратных рассеянию энергии на вязкое трение и идущих с убылью энтропии. Для поддержания движения частица непрерывно черпает энергию от окружающей среды, что прямо противоречит второму началу. Явление броуновского движения может быть объяснено только с точки зрения молекулярно-кинетической теории строения вещества.

27.2. Расчет среднего квадрата смещения броуновской частицы

Для нахождения количественных оценок запишем уравнение движения частицы. Для простоты ограничимся смещениями только вдоль оси Ox.

$$m\ddot{x} = -a\dot{x} + X(t), \tag{27.1}$$

где $(-a\dot{x})$ — сила вязкого трения, направленная против скорости частицы и пропорциональная ей. Для частиц, имеющих сферическую форму, постоянная a равна

$$a = 6\pi r\eta \tag{27.2}$$

(закон Стокса). Через η обозначен коэффициент вязкого трения, r — радиус броуновской частицы, $X(t)$ — проекция на ось Ox случайной силы, возникающей вследствие беспорядочных ударов молекул.

Поскольку действительное изменение силы $X(t)$ со временем не известно, прямое интегрирование уравнения (27.1) невозможно. Но это и не требуется. Так как сила, действующая на частицу, изменяется хаотически, то и ее положение, скорость и ускорение тоже будут неупорядоченно изменяться со временем. Все, что можно узнать о частице, — это связь между средними значениями некоторых величин. Попытаемся найти средний квадрат смещения частицы от начала координат за время t, достаточно большое по сравнению с интервалами изменения всех случайных величин.

Для этого сначала умножим уравнение (27.1) на x:

$$mx\ddot{x} = -ax\dot{x} + xX(t). \tag{27.3}$$

Прямым вычислением легко показать, что

$$x\dot{x} = \frac{1}{2}\frac{d(x^2)}{dt};\quad x\ddot{x} = \frac{1}{2}\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \dot{x}^2.$$

Обозначим x^2 через u. Подставим эти выражения в уравнение (27.3):

$$m\ddot{u} - 2m\dot{x}^2 = -a\dot{u} + 2xX(t). \tag{27.4}$$

Усредним теперь равенство (27.4) по множеству броуновских частиц, движущихся независимо друг от друга. Среднее значение параметра f равно

$$\overline{f} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} f_i,$$

где сумма берется по всем частицам.

При усреднении отдельных слагаемых следует учесть три обстоятельства. Во-первых, для любой величины f

$$\overline{\dot{f}}=\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}f_i\right)=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\dot{f}_i=\dot{\bar{f}}.$$

Поэтому

$$\overline{\dot{u}}=\dot{\bar{u}};\ \overline{\ddot{u}}=\ddot{\bar{u}}.$$

Во-вторых, $\frac{m\dot{x}^2}{2}$ есть кинетическая энергия движения в направлении оси Ox. Броуновская частица представляет собой как бы «большую молекулу» среди «малых молекул» среды. Ее движение входит в общее тепловое движение системы «частица — среда». В условиях равновесия теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы равно пригодна как для молекул вещества среды, так и для броуновской частицы. Отсюда $\frac{\overline{m\dot{x}^2}}{2}=\frac{kT}{2}$.

В-третьих, результирующая интенсивность беспорядочных ударов молекул о частицу никак не связана с ее положением. $X(t)$ и x — две независимые случайные величины. Из этого следует $\overline{xX(t)}=\bar{x}\overline{X(t)}$. В силу изотропности хаотического движения молекул $\overline{X(t)}=0$.

Согласно найденным результатам равенство

$$m\overline{\ddot{u}}-2\overline{m\dot{x}^2}=-a\overline{\dot{u}}+\overline{xX(t)}$$

(после перестановки слагаемых) можно представить в виде

$$\ddot{\bar{u}}+\frac{a}{m}\dot{\bar{u}}=\frac{2kT}{m}. \tag{27.5}$$

Для понижения порядка уравнения (27.5) сделаем подстановку $f=\dot{\bar{u}}$. Тогда оно примет вид

$$\dot{f}+\frac{a}{m}f=\frac{2kT}{m}. \tag{27.6}$$

Как нетрудно видеть, имеет место частное решение $f_1=\frac{2kT}{a}$. Ищем теперь общее решение однородного уравнения

$$\dot{f}_2+\frac{a}{m}f_2=0.$$

Переменные в нем разделяются:

$$\frac{df_2}{f_2}=-\frac{a}{m}dt,$$

$$\ln f_2=-\frac{a}{m}t+\ln C_2;\ C_2=\mathrm{const}.$$

Таким образом, общим решением уравнения (27.6) будет:

$$f = f_1 + f_2 = C_2 e^{-\frac{a}{m}t} + \frac{2kT}{a}.$$

Тогда

$$\overline{u} = \int f dt = -\frac{m}{a} C_2 e^{-\frac{a}{m}t} + \frac{2kT}{a} t + C_1.$$

В реально проводимых опытах (Перрен, 1908 г.) использовались частицы с $r \sim 10^{-5}$ см и $m \sim 10^{-14}$ г. Для воды $\eta \sim 10^{-3} \ \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}$. Тогда отношение $\frac{a}{m} \sim 10^8 \ \text{с}^{-1}$ и поэтому при достаточно больших временах наблюдения экспоненциальный член не будет играть никакой роли, так как быстро убывает. Поэтому можно положить $C_2 = 0$. Кроме того, примем $C_1 = 0$, что соответствует тому, что при $t = 0$ $\overline{x^2} = 0$. Окончательно получаем:

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{a} t.$$

Отсюда следует формула Эйнштейна — Смолуховского

$$\Delta x = \sqrt{\frac{kT}{3\pi r \eta}} \cdot \sqrt{t}, \tag{27.7}$$

определяющая смещение броуновской частицы за время t. (Здесь $\Delta x = \sqrt{\overline{x^2}}$.)

Формула (27.7) допускает экспериментальную проверку. Отмечая положение частицы (или многих частиц) в поле зрения микроскопа (рис. 34), через каждые t секунд получим исходные данные для опытной проверки этого соотношения. Эксперимент подтверждает найденную зависимость Δx как от времени, так и от температуры, вязкости среды и размеров частиц.

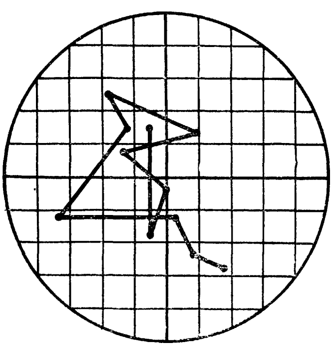

Рис. 34

27.3*. Броуновское движение и диффузия

Броуновское движение может быть рассмотрено и с других точек зрения. Например, если выделить в массе газа или жидкости определенный объем и следить за числом броуновских частиц в нем, то будут исследованы флуктуации плотности. Опыты такого рода непосредственно и наглядно продемонстрировали важный вывод статистической физики. Речь идет о возможной обратимости молекулярных процессов для систем из небольшого числа частиц. Подсчитывая число частиц в поле зрения микроскопа, нетрудно обнаружить, что через определенные промежутки времени — «время возврата» — оно повторяется. (Измерения следует производить после того как будет достигнуто выравнивание концентраций во всей системе. Все результаты представляют собой данные, усредненные по весьма большому числу наблюдений.)

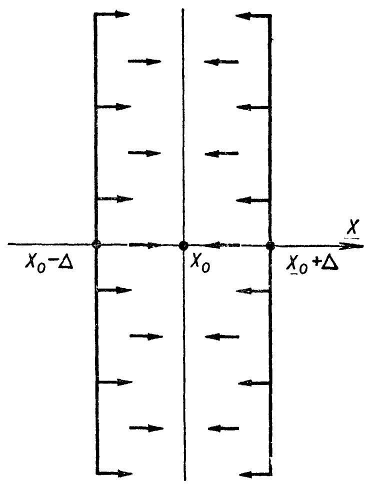

Рис. 35

Если броуновские частицы первоначально были сосредоточены в малом объеме, а потом рассеялись по всей массе раствора, то перед нами типичная картина диффузии. Исследование этого процесса приводит к установлению связи между коэффициентом диффузии и коэффициентом вязкости. Пусть ρ — число частиц в единице объема. Для простоты будем предполагать, что ρ зависит только от координаты x. Выделим мысленно в толще газа или жидкости плоскость, проходящую перпендикулярно оси Ox через точку $x = x_0$ (рис. 35). Обозначим через Δ среднеквадратичное смещение частиц за время τ; оно определяется по формуле (27.7). (Учтите, что обозначение Δx изменилось на Δ.)

За τ секунд половина из всех частиц, находящихся в слое между $x = x_0 - \Delta$ и $x = x_0$, сместится вправо, вдоль оси Ox, и пересечет плоскость $x = x_0$. Через площадь 1 см^2 пройдет в среднем $\frac{1}{2}\rho\left(x_0 - \frac{\Delta}{2}\right)\Delta$ частиц. В обратном направлении за то же время пройдет $\frac{1}{2}\rho\left(x_0 + \frac{\Delta}{2}\right)\Delta$ частиц. Разность этих величин даст результирующий поток броуновских частиц за время τ:

$$\frac{\Delta}{2}\left[\rho\left(x_0-\frac{\Delta}{2}\right)-\rho\left(x_0+\frac{\Delta}{2}\right)\right]\approx-\frac{\Delta^2}{2}\left(\frac{d\rho}{dx}\right)_0.$$

Плотность потока, т. е. число частиц, проходящих через поверхность в 1 см^2 за время 1 с, равна

$$j=-D\frac{d\rho}{dx};\quad D=\frac{\Delta^2}{2\tau}. \qquad (27.8)$$

Знак «—» показывает, что поток направлен в сторону уменьшения концентрации.

Согласно (27.8), (27.7) и (27.2) коэффициент диффузии D для частиц сферической формы оказывается равным

$$D=\frac{kT}{6\pi r\eta}. \qquad (27.9)$$

Все величины, входящие в формулу (27.9), известны или могут быть измерены. В свое время это соотношение послужило для точных измерений постоянной Больцмана, а через нее — и постоянной Авогадро. (Существуют и другие способы вывода формулы (27.9), а через нее и фундаментального соотношения (27.7). Один из них рассмотрен в задаче (7.5).)

Задачи к главе VII

7.1. Найти флуктуацию числа частиц квантового идеального газа в произвольном квантовом состоянии.

Решение.

Для нахождения δ_n применим формулу (25 6) к распределениям Больцмана (21.8), Бозе (21.6) и Ферми (21.5) Получаем соответственно:

$$\delta_n = \sqrt{\bar{n}},$$
$$\delta_n = \sqrt{\bar{n}(1+\bar{n})}, \tag{1}$$
$$\delta_n = \sqrt{\bar{n}(1-\bar{n})}.$$

7.2. Найти флуктуацию энергии равновесного электромагнитного излучения, приходящуюся на интервал частот $\Delta\omega$.

Решение.

Энергия электромагнитного поля, приходящаяся на интервал частот $\Delta\omega$, согласно (24.1) равна

$$\Delta E = \frac{V\hbar\omega^3\Delta\omega}{\pi^2 c^3 (f-1)}; \quad f = e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

С помощью (25.2) находим флуктуацию:

$$\delta_{\Delta E} = \sqrt{\frac{V\hbar^2 f\omega^4\Delta\omega}{\pi^2 c^3 (f-1)^2}}.$$

Это выражение представим в виде

$$\delta_{\Delta E} = \sqrt{\hbar\omega\Delta E + \frac{(\Delta E)^2\pi^2 c^3}{V\omega^2\Delta\omega}}.$$

В области больших частот ($\hbar\omega \gg kT$) можно оставить под корнем лишь первое слагаемое. Ему можно дать чисто корпускулярное толкование. Пусть Δn — среднее число фотонов с частотой между ω и $\omega + \Delta\omega$. Тогда $\Delta E = \hbar\omega\Delta n$,

$$\delta_{\Delta E} = \hbar\omega\delta_{\Delta n} = \hbar\omega\sqrt{\Delta n},$$

что совпадает с формулой (1) задачи 7.1 при $\Delta n \ll 1$.

При малых частотах под корнем доминирует второе слагаемое, а первым можно пренебречь:

$$\delta_{\Delta E} \approx \sqrt{\frac{(\Delta E)^2\pi^2 c^3}{V\omega^2\Delta\omega}}.$$

Второе слагаемое соответствует волновым представлениям о природе света.

7.3. Объяснить на примере пружинных весов влияние флуктуаций на точность измерения.

Решение.

Современные высокочувствительные измерительные приборы позволяют регистрировать явление того же масштаба, что и флуктуации, вызываемые движением молекул в самом приборе. Если ожидаемое значение физической величины F меньше