3. Рассмотрите аналогичную задачу на отрезке $0 \leqslant x \leqslant l$, если $a=l$.

4. Укажите, решением какого уравнения служит $\int\limits_{t_0}^{\infty} \rho\, dt$, где ρ — решение уравнения (15), удовлетворяющее заданному начальному условию при $t=t_0$. Примените полученный результат к уравнению для функции Грина и проверьте его для функции Грина в пространстве $G(P,\, t;\, Q,\, \tau)=\left(2\sqrt{\pi \varkappa (t-\tau)}\right)^{-3} \times e^{-PQ^2/4\varkappa(t-\tau)}$ (см. конец § 5).

5. Пусть функция $\rho(x,\, y,\, z,\, t)$ удовлетворяет уравнению (15) во всем пространстве; какому уравнению удовлетворяет $\sigma(x,\, t)=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \rho\, dy\, dz$?

§ 19. Диффузия в силовом поле

Вернемся к дискретной одномерной схеме блуждания, рассмотренной в § 1, и допустим, что на систему наложено силовое поле $F(x)$. Это поле «подгоняет» частицы в определенную сторону, но так как система имеет статистический характер, то оно сказывается лишь на вероятностях перескока частицы из любого узла в соседние узлы налево и направо. Естественно принять, что пока эти вероятности мало отличаются от 1/2, разность между ними пропорциональна «подгоняющей» силе.

Будем пользоваться теми же обозначениями, что в § 1. Если дополнительно обозначить через α и β вероятности перескока частицы в соседние узлы соответственно направо и налево ($\alpha+\beta=1$), то для потока массы, взамен (1.3), получится выражение

$$q_{j+\frac{1}{2},\, n+\frac{1}{2}}=\frac{m_0}{\tau}\left(\alpha N_{jn}-\beta N_{j+1,\, n}\right).$$

Отсюда, переходя к непрерывной модели, мы взамен (1.5) придем к формуле

$$\begin{aligned} q(x,\, t) &= \frac{h}{\tau}\left[\alpha\rho\left(x-\frac{h}{2},\, t\right)-\beta\rho\left(x+\frac{h}{2},\, t\right)\right]= \\ &= \frac{h(\alpha-\beta)}{\tau}\rho-\frac{(\alpha+\beta)}{2}\,\frac{h^2}{\tau}\,\frac{\partial\rho}{\partial x}. \end{aligned} \tag{1}$$

Пусть теперь $h \to 0$ и $\tau \to 0$, причем, как и в § 1, $\tau \backsim h^2$. Тогда из формулы (1) видно, что для того, чтобы получить в пределе процесс, в котором проявляются как диффузия, так и силовое поле, $\alpha-\beta$ должно иметь порядок h. Учитывая связь этой разности с полем, о чем говорилось в первом абзаце, мы можем написать

$$\alpha-\beta=\gamma h F(x), \tag{2}$$

где γ — некоторый коэффициент пропорциональности. Из (2) следует, в частности, что $\alpha \to \frac{1}{2}$, $\beta \to \frac{1}{2}$ при $h \to 0$. Обозначая, как в § 1, $\varkappa = h^2/2\tau$, мы получаем из (1) в пределе

$$q = 2\gamma\varkappa F(x)\rho - \varkappa\frac{\partial\rho}{\partial x}. \tag{3}$$

Мы видим, что в выражение для потока массы, по сравнению с (1.7), добавился член, пропорциональный как плотности, так и напряженности силового поля. Это «переносный» член, возникший из-за того, что поле «подгоняет» частицы. Кроме того, в выражении для потока остается член, пропорциональный градиенту плотности и отражающий диффузию частиц.

Имея выражение для потока массы, по обычному правилу составляем уравнение неразрывности

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial x} = \varkappa\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} - 2\gamma\varkappa\frac{\partial(F\rho)}{\partial x}. \tag{4}$$

Таким образом, и здесь по сравнению с уравнением диффузии (1.8) появился дополнительный член. Если бы первого члена в правой части, отражающего диффузию, здесь не было, то в силу § I.7 это уравнение описывало бы среду, движущуюся со скоростью

$$v = 2\gamma\varkappa F \tag{5}$$

в положительном направлении оси x.

Рассмотрим более подробно случай однородного поля, т. е. $F(x) \equiv F = \text{const}$. Тогда уравнение (4) можно переписать в виде

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \varkappa\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} - 2\gamma\varkappa F\frac{\partial\rho}{\partial x}. \tag{6}$$

Перейдя к соответствующей лагранжевой переменной $\xi = x - vt$, получим

$$\left.\frac{\partial\rho}{\partial t}\right|_x = \left.\frac{\partial\rho}{\partial t}\right|_\xi - \left.\frac{\partial\rho}{\partial\xi}\right|_t v, \quad \left.\frac{\partial\rho}{\partial x}\right|_t = \left.\frac{\partial\rho}{\partial\xi}\right|_t, \quad \left.\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}\right|_t = \left.\frac{\partial^2\rho}{\partial\xi^2}\right|_t;$$

поэтому уравнение (6) в переменных Лагранжа перепишется в виде

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \varkappa\frac{\partial^2\rho}{\partial\xi^2},$$

т. е. мы получаем обычный процесс диффузии.

Пусть сила F есть действие электрического поля на заряженные ионы в водном растворе. Диффузия накладывается на упорядоченное движение ионов относительно воды с определенной постоянной скоростью (5). Отношение этой скорости к силе, действующей на частицу, т. е. v/F, называется *подвижностью* z частиц. Размерность подвижности равна

$$[z] = \frac{[v]}{[F]} = \frac{[l][t]^{-1}}{[l][m][t]^{-2}} = [m]^{-1}[t].$$

Остановимся еще на возможном равновесном распределении частиц в общем случае $F=F(x)$. Так как при равновесии поток массы равен нулю, то из выражения (3) получаем, что при таком распределении

$$\frac{d\rho}{dx}-2\gamma F(x)\rho=0.$$

Отсюда

$$\rho=\rho_0\exp\left(2\gamma\int_{x_0}^{x}F(s)\,ds\right). \tag{7}$$

В частности, если $F(x)\equiv -F_0<0$, то $\rho=\rho_0 e^{-2\gamma F_0(x-x_0)}$. Такой вид имеет закон изменения плотности в атмосфере в зависимости от высоты x, если отвлечься от влияния изменения температуры.

Пусть причиной, вызывающей перескоки частиц, является хаотическое тепловое движение при температуре $\tilde{\vartheta}$. Тогда можно показать, что плотность частиц распределяется по формуле Максвелла — Больцмана, т. е. пропорциональна $e^{-E/\vartheta}$, где E — полная энергия частицы, $\vartheta=k\tilde{\vartheta}$, а k — постоянная Больцмана (см. конец § IV.6). Естественно предположить, что отношение α/β вероятностей скачка направо и налево в силовом поле $F(x)$ равно $e^{\Delta E/\vartheta}$, где ΔE есть изменение энергии, т. е. произведение $hF(x)$ (в трехмерном случае $\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{F}(x)$). Отсюда в силу формулы (2)

$$\gamma=\frac{\alpha-\beta}{hF}=\frac{(\alpha/\beta)-1}{hF}\beta=\frac{hF/\vartheta}{hF}\cdot\frac{1}{2}=\frac{1}{2\vartheta}.$$

Подставляя в (7), убеждаемся в том, что при сделанном предположении об отношении α/β получается стационарное решение

$$\rho=\rho_0\exp\left(\int_{x_0}^{x}F(s)\,ds/\vartheta\right)=\rho_0 e^{-U(x)/\vartheta}.$$

Попутно из формулы (6) можно получить *соотношение Эйнштейна* между подвижностью z частиц и коэффициентом диффузии

$$z=2\gamma\varkappa=\frac{\varkappa}{k\tilde{\vartheta}}. \tag{8}$$

Это соотношение сыграло роль в становлении молекулярно-кинетической теории, когда А. Эйнштейн смело применил его к диффузии больших молекул — конкретно, сахара, растворенного в воде.

Представим себе, что молекулы сахара представляют собой шарики радиуса r_0. Известно, что при движении маленького шарика со скоростью v в вязкой жидкости действующая на него сила определяется законом Стокса

$$F=6\pi\eta r_0 v, \tag{9}$$

где коэффициент вязкости η для воды равен 0,0135 *г/см·сек*. Следовательно, подвижность шариков

$$z=\frac{v}{F}=\frac{1}{6\pi\eta r_0}. \qquad (10)$$

С другой стороны, известен коэффициент диффузии растворенного сахара

$$\varkappa=0{,}33\,\frac{см^2}{сутки}=3{,}8\cdot 10^{-6}\,\frac{см^2}{сек}.$$

Поэтому формулы (8) и (10) определяют соотношение между r_0 и постоянной Больцмана k. Другое соотношение между r_0 и k можно получить, учитывая влияние концентрации растворенного сахара на вязкость раствора (на теории этого мы не останавливаемся). Исходя из этих данных, А. Эйнштейн в своей диссертации 1906 г. на соискание ученой степени доктора философии получил радиус молекулы $r_0=4{,}9\cdot 10^{-8}$ *см* и отсюда число Авогадро $A=6{,}56\cdot 10^{23}$. Это было одним из первых определений числа Авогадро; отметим, что по современным данным оно равно $6{,}02\cdot 10^{23}$.

Вернемся к рассмотрению общих свойств диффузии. Оказывается, что саму диффузию можно интерпретировать как движение вещества под действием силы давления. Для этого припишем веществу давление $p=nk\tilde{\vartheta}=\frac{\rho\vartheta}{m_0}$, где n — плотность числа молекул, а m_0— масса одной молекулы. Тогда сила, действующая на молекулу, равна

$$-\frac{dp}{n\,dx}=-\frac{\vartheta}{n}\frac{dn}{dx}.$$

Предположим, что эта сила действует на молекулы так же, как «настоящая» внешняя сила. Тогда молекулы будут дрейфовать со средней скоростью

$$v=zF=-\frac{z\vartheta}{n}\frac{dn}{dx}.$$

При этом поток массы частиц будет равен

$$q=v\rho=vm_0n=-z\vartheta\frac{dn}{dx}m_0=-z\vartheta\frac{d\rho}{dx}.$$

Учитывая связь между z и $\varkappa$, получаем, что $q=-\varkappa\frac{d\rho}{dx}$, т. е. мы приходим к тому же выражению для потока, что в § 1.

При таком подходе очень любопытна возможность отвлечься от случайных скачков молекул и рассматривать их среднее движение как дрейф под действием одного лишь давления, если внешней силы нет, или суммарного действия давления и внешних сил в общем случае. Особенно просто при этом выглядит равновесие: градиент давления должен уравновесить внешнюю силу, т. е.

$$-n\frac{dU}{dx}-\frac{d}{dx}(nk\tilde{\vartheta})=0, \text{ откуда } n \backsim e^{-U/k\tilde{\vartheta}}.$$

В настоящее время соотношение между коэффициентом диффузии и подвижностью используется иначе, чем во времена Эйнштейна. Число Авогадро A и постоянная Больцмана k известны с точностью лучше чем 0,1%. Атомная теория не нуждается больше в дополнительных подтверждениях. Упомянутое выше соотношение (8) применяется теперь для вычисления коэффициента диффузии.

Рассмотрим шарик микроскопических размеров, диаметром 10^{-4} *см*, находящийся в воде. Хорошо известно, что такой шарик совершает броуновское движение. (Это название дано по имени английского ботаника Броуна, обнаружившего при микроскопическом исследовании клеток растений, что мельчайшие видимые частицы находятся в беспрерывном хаотическом движении. Это движение оказалось не связанным с жизнью клетки, позже такое же движение было наблюдено в «мертвых» растворах.) Средняя кинетическая энергия T поступательного движения частицы — такая же, как для любой молекулы: $T=\frac{3}{2}k\tilde{\vartheta}$. Отсюда легко найти и среднюю скорость:

$$\frac{m_0v^2}{2}=\frac{3}{2}k\tilde{\vartheta}, \quad \text{т. е.} \quad v=\sqrt{\frac{3k\tilde{\vartheta}}{m_0}}. \tag{11}$$

Для частицы диаметра 10^{-4} *см* и плотности $\rho=1$ *г/см*^{3} получаем $m_0=5\cdot10^{-13}$ *г*, откуда при $\tilde{\vartheta}=300$ °K ($=27$ °C, это комнатная температура) получаем $v=0{,}5$ *см/сек*.

Но знание скорости частицы или, точнее, ее среднеквадратичной скорости явно недостаточно для полной характеристики движения. Среднее перемещение частицы за большое время t отнюдь не равно vt, так как скорость не остается постоянной по направлению; среднее перемещение пропорционально корню квадратному из времени, $\sqrt{\overline{(\Delta \boldsymbol{r})^2}}=\sqrt{6\varkappa t}$ (см. § 8 с естественной поправкой на трехмерность задачи). Напомним еще раз схему диффузии: скорость в среднем меняется по направлению через промежуток времени τ, т. е. частица движется отдельными шагами длины $h=v\tau$, причем направления последовательных шагов не коррелированы. За время t происходит t/τ шагов, при каждом из них средний квадрат перемещения равен $(v\tau)^2$. Так как при независимых случайных перемещениях их средние квадраты складываются, то

$$\overline{(\Delta \boldsymbol{r})^2}=(t/\tau)(v\tau)^2=v^2\tau t=6\varkappa t \qquad \left(\varkappa=\frac{h^2}{6\tau}=\frac{1}{6}v^2\tau\right).$$

Трудной задачей является именно определение τ. Изменение скорости частицы происходит, очевидно, вследствие ее взаимодействия с молекулами воды, которые, в свою очередь, взаимодействуют между собой. Поэтому прямое вычисление τ (или $\varkappa$) для данной частицы представляет собой безнадежно трудную задачу. Здесь и приходит на помощь соотношение Эйнштейна.

Поведение большой, «макроскопической» частицы в воде — т. е. частицы, которая не чувствует ударов отдельных молекул воды,— подчиняется уравнениям гидродинамики. В эти уравнения входит коэффициент η вязкости воды. Подвижность частицы, т. е. ее скорость под действием единичной силы выражается (см. формулу (10)) через η, следовательно, через η выражаются и коэффициент диффузии $\varkappa$ и характерное время τ. Таким образом, все сведения о взаимодействии молекул воды между собой, необходимые для расчета поведения частицы, свелись к одной характерной величине η. Эту величину можно измерить, например, исследуя течение воды по трубе, т. е. способом, совершенно не связанным с опытом над малыми частицами.

Из формул (8), (10), (11), а также $\varkappa=\frac{1}{6}v^2\tau$ легко вывести, что

$$\tau=\frac{m_0}{3\pi\eta r_0} \tag{12}$$

(проверьте!), где m_0— масса частицы, а r_0 — ее радиус. По этой формуле и можно подсчитать среднее время между изменениями скорости частицы. Так, при $r_0=0{,}5\cdot10^{-4}$ *см*, $\rho=1$ *г/см*^{3} (см. выше) получаем $\tau=0{,}8\cdot10^{-7}$ *сек*, $\varkappa=0{,}3\cdot10^{-8}$ *см*^{2}*/сек*.

К выражению вида (12) можно прийти и с помощью непосредственного рассмотрения задачи о затухании скорости большого тела в жидкости (в рамках гидродинамики, т. е. без учетов флуктуаций, ударов молекул). Из формулы (9) получаем

$$m_0\frac{dv}{dt}=-6\pi\eta r_0 v,$$

откуда

$$v=v_0e^{-6\pi\eta r_0 t/m_0}.$$

Если определить характерное время τ_0 как время, за которое скорость уменьшится в e раз, то мы получим

$$e^{6\pi\eta r_0\tau_0/m_0}=e, \text{ откуда } \tau_0=\frac{m_0}{6\pi\eta r_0}.$$

Полученное выражение отличается от (12) только добавочным делителем 2.

Теория диффузии и подвижности частиц была создана Эйнштейном в 1905 г. Она сыграла важную роль в становлении атомно-молекулярной теории, в защите этой теории от нападок школы Оствальда, который ошибочно считал «ненаблюдаемые» атомы символами, имеющими лишь педагогическую ценность для облегчения запоминания химических формул, и полагал, что термодинамический подход достаточен для получения всех доступных наблюдению величин.

В работе Эйнштейна используется важнейший общий принцип современной науки — *принцип соответствия*, согласно которому учет новых обстоятельств, дальнейшее развитие теории не отменяет результатов старой теории, но лишь ограничивает область ее применения. (В данной работе этот принцип еще явно не сформулирован, но таково общее правило — законы сперва открывают и применяют в частных случаях и лишь позже, и притом иногда другие люди дают этим законам четкие формулировки и звучные названия.)

В самом деле, вдумаемся в картину движения частицы под действием малой силы. Пусть при тех же размерах, что выше, плотность частицы равна 1,1 *г/см*^{3}, так что по закону Архимеда сила, вызывающая погружение частицы в воду, равна

$$981\cdot\frac{4}{3}\pi\,(0{,}5\cdot10^{-4})^3\cdot0{,}1=5\cdot10^{-11}\ \textit{дин}.$$

Под действием этой силы частица погружается со скоростью, которая в силу формулы (9) равна $0{,}4\cdot10^{-5}$ *см/сек*. Эта скорость в 10^5 раз меньше скорости хаотического движения, но тем не менее Эйнштейн уверен в том, что в среднем за большой интервал времени гидродинамическое движение имеет место! Таким образом, для усредненного по времени движения частиц гидродинамика не отменяется, но она может быть дополнена картиной мгновенного движения на малых отрезках времени.

Принцип соответствия Эйнштейн позже с успехом применил, развивая квантовую теорию света и теорию относительности (как специальную, так и общую); этот принцип применяли и создатели современной квантовой механики.

Возвращаясь к частице в воде, приведем наглядное сравнение из одной американской статьи тридцатых годов. Представьте себе огромного быка, связанного длинной веревкой с осликом. Бык совершает могучие хаотические прыжки и маленький ослик не в силах им помешать. Но «у ослика есть идея» — он хочет домой в родной загон; и в конце концов он приведет быка туда. Подставьте тепловое движение на место прыжков быка, а силу тяжести, систематически действующую в одном направлении, на место «идеи» ослика — и Вы получите наглядное представление о движении маленькой частицы в поле тяжести (или иона в газе или в растворе под действием электрического поля).

Упражнение

Укажите решение уравнения (4) на всей оси x при начальном условии $\rho|_{t=0}=\rho_0(x)$ $(-\infty<x<\infty)$.