§ 21. Пространственная диффузия в теории Ланжевена — Фоккера — Планка

Продолжим рассмотрение, начатое в § 20, теперь уже с учетом неравномерного пространственного распределения частиц, т. е. положим $n=n(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v})$. Общее уравнение для n тогда имеет вид

$$\frac{\partial n}{\partial t}=\varkappa'\Delta_v n-\operatorname{div}_v[(\boldsymbol{F}_0-\alpha\boldsymbol{v})n]-\operatorname{div}_x(\boldsymbol{v}n); \tag{1}$$

оно называется *уравнением Фоккера — Планка*. Здесь n есть плотность в фазовом шестимерном пространстве. Плотность и поток числа частиц в трехмерном пространстве координат будем в этом параграфе обозначать буквами $\nu(\boldsymbol{x})$ и $\zeta(\boldsymbol{x})$ ($[\nu]=[l]^{-3}$, $[\zeta]=[l]^2[t]^{-1}$). При этом, очевидно,

$$\nu=\int n\,d^3v, \quad \zeta=\int n\boldsymbol{v}\,d^3v \qquad (d^3v=dv_x\,dv_y\,dv_z).$$

Будем искать решение уравнения (1) в виде

$$n(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v})=A\nu(\boldsymbol{x})e^{-\frac{m_0(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_1)^2}{2kT}},$$

т. е. предположим, что в каждой точке пространства распределение будет «смещенным максвелловским», центрированным вокруг некоторой скорости $\boldsymbol{v}_1$. Константа A легко находится из нормировки: $A=\left(\frac{2\pi kT}{m_0}\right)^{-3/2}$. Поток в трехмерном пространстве при таком распределении соответствует общему движению со скоростью $\boldsymbol{v}_1$. В самом деле,

$$\zeta=\int n\boldsymbol{v}\,d^3v=\int n\,(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_1)\,d^3v+\boldsymbol{v}_1\int n\,d^3v=\boldsymbol{v}_1\nu.$$

Остается найти $\boldsymbol{v}_1$, подставляя угаданное решение в уравнение (1) и требуя стационарность, т. е. полагая $\partial n/\partial t=0$.

Обозначим для краткости $\frac{kT}{m_0}=w^2$; таким образом,

$$n=A\nu(\boldsymbol{x})\,e^{-(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_1)^2/2w^2}. \tag{2}$$

Кроме того, введем обозначение

$$\boldsymbol{f}=\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x})=-\frac{1}{\nu}\operatorname{grad}_x\nu=-\operatorname{grad}\ln\nu(\boldsymbol{x}).$$

Подставляя n в уравнение (1), разделим все члены на n. Получим (проверьте!)

$$\varkappa'\left[-\frac{3}{w^2}+\frac{(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_1)^2}{w^4}\right]+(\boldsymbol{F}_0-\alpha\boldsymbol{v})\cdot\frac{(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_1)}{w^2}+3\alpha+\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{f}=0.$$

Нулевое приближение — в отсутствии постоянной силы и пространственной неоднородности, т. е. при $\boldsymbol{F}_0=0$, $\boldsymbol{f}=0$, имеет решение с $\boldsymbol{v}_1=0$, причем $\varkappa'=\alpha w^2$, как и было показано в предыдущем параграфе. Подставим это значение $\varkappa'$ в уравнение, отбросим взаимно уничтожившиеся члены нулевого приближения и умножим все на w^2; получится

$$-\alpha\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}_1+\alpha\boldsymbol{v}_1^2+\boldsymbol{F}_0\cdot\boldsymbol{v}-\boldsymbol{F}_0\cdot\boldsymbol{v}_1+w^2\boldsymbol{f}\cdot\boldsymbol{v}=0.$$

Пренебрежем $\boldsymbol{v}_1^2$ и $\boldsymbol{F}_0\cdot\boldsymbol{v}_1$ как малыми второго порядка. Тогда уравнение будет удовлетворено, если положить

$$\boldsymbol{v}_1=\frac{1}{\alpha}(\boldsymbol{F}_0+w^2\boldsymbol{f}). \qquad (3)$$

(Пусть вас не смущает, что $\boldsymbol{v}_1$ получилось зависящим от $\boldsymbol{x}$, хоть это не учитывалось при подстановке формулы (2) в уравнение (1); на этом мы остановимся позже.)

Условия применимости этого решения и сделанные приближения обсудим чуть позже, сперва необходимо понять полученный результат*). В пространственно однородном случае $\boldsymbol{f}=0$ получаем $\boldsymbol{v}_1=\frac{1}{\alpha}\boldsymbol{F}_0$; здесь воспроизведен результат предыдущего параграфа, оправдывающий смысл α^{-1} как подвижности, т. е. отношения средней скорости $\boldsymbol{v}_1$ к силе $\boldsymbol{F}_0$, вызывающей движение. В неоднородном случае оказывается, что к истинной силе $\boldsymbol{F}_0$ добавляется на равных правах «сила» $w^2\boldsymbol{f}$. Ее можно понять как отнесенную к массе одной частицы **) силу p давления частиц.

Разность давлений на стенки единичного куба, перпендикулярные оси x, равна $-\partial p/\partial x$. Эта разность действует на частицы в направлении оси x. Подставив

$$p(x, y, z)=kT\nu(x, y, z)$$

и считая температуру постоянной, получим

$$-\frac{\partial p}{\partial x}=-kT\frac{\partial \nu}{\partial x}.$$

Но в единице объема содержится ν частиц массы m_0; поэтому сила (точнее — ее x-компонента), отнесенная к массе одной частицы, равна

$$\frac{1}{m_0}\cdot\frac{1}{\nu}\cdot\left(-\frac{\partial p}{\partial x}\right)=-\frac{kT}{m}\frac{\partial\ln\nu}{\partial x}=w^2 f_x.$$

Вектор силы получается как раз $w^2\boldsymbol{f}$, в точном соответствии с формулой (3), где $w^2\boldsymbol{f}$ стоит рядом с $\boldsymbol{F}_0$.

---

*) Сначала результат, потом строгость — так поступают все физики!

**) Напомним, что $\boldsymbol{F}_0$ также отнесено к массе одной частицы, так как

$$\frac{d\boldsymbol{v}}{dt}=\boldsymbol{F}_0-\boldsymbol{\Phi}_0/m_0,$$

где $\boldsymbol{\Phi}_0$— обычная сила, выраженная, например, в динах.

Значит, мы снова пришли к понятию давления ($p=\nu kT$) как движущей силы диффузии.

В частном случае отсутствия внешней силы, т. е. для $\boldsymbol{F}_0=\mathbf{0}$, найдем среднюю скорость частиц и поток их:

$$\boldsymbol{v}_1=\frac{w^2}{\alpha}\boldsymbol{f}=-\frac{w^2}{\alpha\nu}\operatorname{grad}\nu, \qquad \boldsymbol{\zeta}(\boldsymbol{x})=\nu\boldsymbol{v}_1=-\frac{w^2}{\alpha}\operatorname{grad}\nu(\boldsymbol{x}).$$

Таким образом, от диффузии в пространстве скоростей мы перешли к уравнению диффузии в координатном пространстве. Но, как было показано в § 3,

$$\boldsymbol{\zeta}(\boldsymbol{x})=-\varkappa\operatorname{grad}\nu(\boldsymbol{x}),$$

где $\varkappa$ — коэффициент диффузии. Теперь оказывается, что $\varkappa=\frac{w^2}{\alpha}$. Выше говорилось, что α^{-1} есть подвижность — отношение средней скорости к силе. Но α^{-1} есть также среднее время свободного пробега частицы, т. е. за время $\tau=\alpha^{-1}$ средняя скорость уменьшается в e раз, что видно из формулы (20.2).

В трехмерном случае среднеквадратичная скорость в максвелловском распределении, как нетрудно проверить (попробуйте!), выражается через w^2, именно, $\overline{v^2}=3w^2$. Поскольку $\tau=\alpha^{-1}$ есть среднее время свободного пробега, то $\sqrt{\overline{v^2}}\cdot\tau=l$ можно принять за средний путь свободного пробега. Отсюда

$$\varkappa=\frac{w^2}{\alpha}=\frac{l\sqrt{\overline{v^2}}}{3}=\frac{\overline{v^2}\tau}{3}\text{ —}$$

получена известная формула для пространственного коэффициента диффузии $\varkappa$. Имея в виду связь между α, w^2 и $\varkappa'$, эту формулу можно записать и иначе:

$$\varkappa'\varkappa=\left(\frac{kT}{m_0}\right)^2,$$

где $\varkappa'$ — коэффициент диффузии в пространстве скоростей, $\varkappa$ — в обычном пространстве. В силу формул (20.2) справа стоит четвертая степень скорости.

Вдумайтесь, почему при данных kT и m_0 обычный коэффициент диффузии обратно пропорционален величине $\varkappa'$: большое $\varkappa'$ означает частую смену направлений скорости, что уменьшает $\varkappa$.

Каковы ограничения проделанного вывода? Наряду с упомянутыми выше квадратичными величинами $\boldsymbol{v}_1^2$ и $\boldsymbol{F}_0\cdot\boldsymbol{v}_1$ мы пренебрегли еще одной квадратичной величиной — производной $\boldsymbol{v}_1$ по координате. Только при медленно меняющихся в пространстве параметрах, когда $|\boldsymbol{v}_1|\ll w$, такое приближение оправдано. Но мы и раньше знали, что дифференциальное уравнение диффузии в обычном пространстве верно лишь для медленно меняющейся в пространстве концентрации.

В принципе, шестимерное уравнение позволяет решать изощренные задачи, в которых в начальный момент задано не только распределение частиц по координате (ν), но и распределение по скоростям (n). Решение грубо можно разбить на два периода: частицы сперва набирают скорость (за время $1/\alpha$), соответствующую температуре среды, а уже после этого диффундируют в пространстве. Если характерные линейные размеры в задаче (размер сосуда и т. п.) во много раз больше длины пробега $l=\sqrt{3}\,w/\alpha$, то первый этап составляет малую долю общего времени, и, как правило, учет его не существен. Главное значение уравнения Фоккера — Планка заключается в установлении связи между $\varkappa'$, α и T. В одних случаях легче найти α и отсюда $\varkappa'$; в других случаях — например, в плазме — удобно найти $\varkappa'$ и отсюда вычислить α. Уравнение Фоккера — Планка оказывается также полезным при рассмотрении задач с существенным $\boldsymbol{F}_0$— например, задачи о броуновском движении упруго закрепленного тела. Наконец,— и это самое главное — это уравнение описывает ясную принципиальную картину явления.

§ 22. О давлении и термодинамике

Вернемся к задаче §§ 20—21 о движении частиц под действием случайных внешних сил и будем искать равновесное (статическое) решение. Разница между стационарным и равновесным решением чрезвычайно существенна: горе теоретику, не сознающему отчетливо это различие! В стационарном решении $\frac{\partial n}{\partial t}=0$, но $\zeta(\boldsymbol{x})\neq 0$, все время идет поток вещества. Стационарное решение требует для своего поддержания каких-то внешних затрат — например, поддержания заданных и притом различных граничных условий $\nu=\nu_1$, $\nu=\nu_2$, $\nu_1\neq\nu_2$ на различных границах (S_1) и (S_2) сосуда, в котором происходит диффузия. В равновесной же ситуации потоки отсутствуют, т. е. $\zeta(\boldsymbol{x})=0$, так же как и «поток» $\zeta'(\boldsymbol{v})$ в пространстве скоростей. Равновесное состояние возможно также и в полностью замкнутой системе.

Представим себе газ в поле сил; пример такого рода — атмосфера в поле тяжести — рассматривался в § IV.6. Будем рассматривать газ как сплошную среду; при этом давление есть сила, приходящаяся на единицу площади. Опыт и теория показывают, что сила давления направлена перпендикулярно поверхности и не зависит от ориентации этой поверхности. Можно представить себе тонкую перегородку (полиэтиленовую пленку) и аппарат, подсчитывающий среднюю силу, возникающую от ударов молекул об эту пленку. Можно выделить определенный малый объем (V) газа, представить себе, что этот объем завернут в тонкую пленку, и подсчитать силы, действующие на все молекулы, находящиеся внутри пакета.