§28. Формула Эйнштейна для среднего квадрата смещения диффундирующей частицы

Случайные блуждания диффундирующей частицы в среде приводят к тому, что частица удаляется от своего первоначального местоположения. Установим закон, по которому это удаление возрастает со временем. Диффундирующей частицей при этом может быть молекула примеси, «меченая» молекула среды, либо броуновская частица. Во всех случаях закон будет одним и тем же. Более того, он будет одним и тем же в газах, жидкостях и для диффузии молекул в твердом теле. Рассуждения, однако, проведем для случая диффузии в газах.

Выделим мысленно отдельную молекулу примеси и проследим за ее движением в течение некоторого времени t. Траектория движения будет ломаной линией. Считаем, что время t много больше среднего времени свободного пробега молекулы τ и, следовательно, траектория движения имеет много точек излома (вершин). Пронумеруем последовательно эти точки числами 1, 2, .., N, приписав номер 0 началу траектории. Очевидно:

$$N = \frac{t}{\tau}. \tag{28.1}$$

Обозначим через $\vec{l}_i$ вектор перемещения молекулы от вершины с номером $i-1$ к следующей вершине с номером i. Вектор перемещения молекулы $\vec{L}$ за все время наблюдения t равен сумме векторов $\vec{l}_i$:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^{N} \vec{l}_i . \tag{28.2}$$

Квадрат расстояния, L^2, на которое сместилась молекула за время t от своего первоначального положения, есть скалярное произведение вектора $\vec{L}$ на себя. При учете (28.2) представим эту величину в виде

$$L^2 = \left(\vec{L}, \vec{L}\right) = \sum_{i=1}^{N} \left(\vec{l}_i, \vec{l}_i\right) + \sum_{i \neq j}^{N} \left(\vec{l}_i, \vec{l}_j\right). \tag{28.3}$$

Направление каждого вектора $\vec{l}_i$ является случайным, не зависящим от направлений выхода из других вершин траектории. Более того, направления векторов $\vec{l}_i$ равномерно распределены в телесном угле 4π. Длины векторов $\vec{l}_i$ также являются случайными, их среднее значение есть длина свободного пробега молекулы примеси l. Соответственно, слагаемые второй суммы в правой части (28.3) представляют собой случайные числа, равномерно распределенные на симметричном относительно нуля интервале. Благодаря взаимной компенсации сумма таких чисел стремится к нулю с ростом N. При конечном, но достаточно большом значении N эта сумма будет много меньше первой суммы в правой части (28.3), каждое слагаемое которой по порядку величины равно l^2. На основании сказанного от (28.3) перейдем к

$$L^2 \cong \sum_{i=1}^{N}\left(\vec{l}_i,\vec{l}_i\right). \tag{28.4}$$

Анализ суммы в (28.4) требует определенного внимания. Простая замена $\sum_{i=1}^{N}\left(\vec{l}_i,\vec{l}_i\right) = N\,l^2$ приводит к ошибке. Правильный ответ:

$$L^2 = 2N\,l^2 \tag{28.5}$$

Причину появления множителя 2 в правой части (28.6) поясним ниже, а пока приведем основной результат проводимого рассмотрения. Из (28.5), (28.1) с привлечением формул (27.3), (27.8) получим

$$L^2 = 6\,D\,t\,. \tag{28.6}$$

Формула (28.6) есть **формула Эйнштейна** для среднего квадрата смещения за время t диффундирующей в среде частицы. Хотя при выводе этой формулы рассматривалась диффузия в газе, формула справедлива и в конденсированных средах. Заметим, что оценочные соотношения (26.8) и (26.9) находятся в согласии с формулой Эйнштейна. Если в начальный момент времени в среду вносится некоторое количество молекул примеси или броуновских частиц, то спустя время t они распределятся по области с характерным линейным размером L.

Поясним происхождение множителя 2 в (28.5). Рассмотрим молекулу примеси на отрезке траектории ее движения между двумя столкновениями с молекулами газа. Пусть x – расстояние, пройденное молекулой от места $i-1$-ого столкновения в направлении i-го столкновения. Обозначим через $w(x)$ плотность вероятности того, что столкновение молекулы примеси с молекулой газа произойдет на расстоянии x. Очевидно, что $w(x)$ есть также плотность вероятности того, что расстояние между двумя последовательными столкновениями равно x. Зная $w(x)$, по формулам теории вероятности:

$$< l_i >= \int_0^{\infty} x\, w(x)\, d\, x\,, \tag{28.7}$$

$$< l_i^2 >= \int_0^{\infty} x^2\, w(x)\, d\, x \tag{28.8}$$

найдем среднее расстояние между двумя последовательными столкновениями $< l_i >$ и средний квадрат этого расстояния $< l_i^2 >$. Очевидно, что $< l_i^2 > \neq < l_i >^2$ и что по (28.4)

$$L^2 = N < l_i^2 > \ . \tag{28.10}$$

Построим функцию $w(x)$. Молекула примеси при своем движении «заметает» объем с поперечным сечением, равным эффективному сечению столкновения σ. Нетрудно сообразить, что вероятность dp столкновения с молекулой газа на участке траектории малой длины $d\,x$, такой, что среднее число молекул газа в объеме σdx много меньше единицы, равна вероятности нахождения молекулы газа в объеме σdx. Последняя по определению вероятности равна произведению среднего числа молекул газа в единице объема n на величину объема σdx. Таким образом,

$$dp = n\sigma\, dx\,. \tag{28.11}$$

Принимая во внимание соотношение (27.2) для длины свободного пробега молекулы примеси l представим (28.11) в виде

$$dp = \frac{dx}{l}. \qquad (28.12)$$

Вероятность молекуле примеси пройти выделенный объем без столкновения есть $1 - dp$. Полагая dx настолько малой, что вероятность dp много меньше единицы, представим с высокой точностью вероятность отсутствия столкновения $1 - dp$ в виде

$$1 - dp \cong \mathbf{exp}(-dp). \qquad (28.13)$$

Событие, что второе столкновение произойдет на интервале $(x, x + dx)$, есть, как говорят, произведение двух событий. Первое из них, – что столкновения не произошло раньше. Вероятность $f(x)$ этого события равна произведению вероятностей (28.12) того, что столкновение не произошло ни на одном из отрезков dx, на которые может быть разбит интервал $(0, x)$. Произведение экспонент (28.12) есть экспонента от суммы показателей. С учетом (28.12) для $f(x)$ будем иметь

$$f(x) = \mathbf{exp}\left(-\frac{x}{l}\right). \qquad (28.14)$$

Второе событие имеет вероятность dp. Ввиду сказанного, вероятность, того, что второе столкновение произойдет на интервале $(x, x + dx)$ равна $f(x)dp = \mathbf{exp}\left(-\frac{x}{l}\right)\frac{dx}{l}$. Отсюда заключаем, что искомая плотность вероятности $w(x)$ есть

$$w(x) = \frac{1}{l}\mathbf{exp}\left(-\frac{x}{l}\right). \qquad (28.15)$$

Подстановка (28.15) в (28.7) дает ожидаемый результат $< l_i >= l$. Подстановка (28.15) в (28.8) дает менее ожидаемый результат $< l_i^2 >= 2l^2$, как раз и использованный при записи соотношения (28.5).