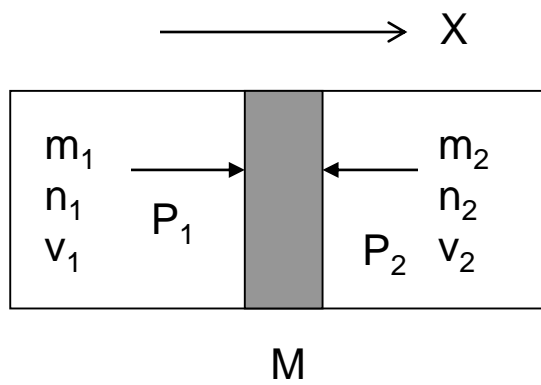


# **Броуновское движение**

- 1. Равномерное распределение кинетической энергии по степеням свободы.**
- 2. Теория Эйнштейна-Смолуховского.**
- 3. Первый опыт Перрена**



- Для механического равновесия поршня необходимо, чтобы  $p_1 = p_2$  или

$$\frac{1}{3} n_1 m_1 \langle v_{kv1} \rangle^2 = \frac{1}{3} n_2 m_2 \langle v_{kv2} \rangle^2$$

$$\left\langle \frac{m_1}{2} v_{kv1}^2 \right\rangle = \left\langle \frac{m_2}{2} v_{kv2}^2 \right\rangle \quad \langle \varepsilon_{k1} \rangle = \langle \varepsilon_{k2} \rangle$$

В рассматриваемой системе поршень, мог свободно перемещаться только в одном направлении - вдоль оси цилиндра или оси ОХ.

О такой ситуации говорят, что поршень имеет одну **степень свободы.**

- Для одной частицы идеального газа число степеней свободы равно 3, т.к. она могла перемещаться вдоль трех осей X, Y, Z.
- Благодаря равновероятному характеру движения вдоль этих осей

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

- Учтем далее, что

$$p = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = nkT \Rightarrow$$

$$\langle E_k \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT = \frac{m}{2} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle \Rightarrow$$

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} kT$$

Полученное нами соотношение

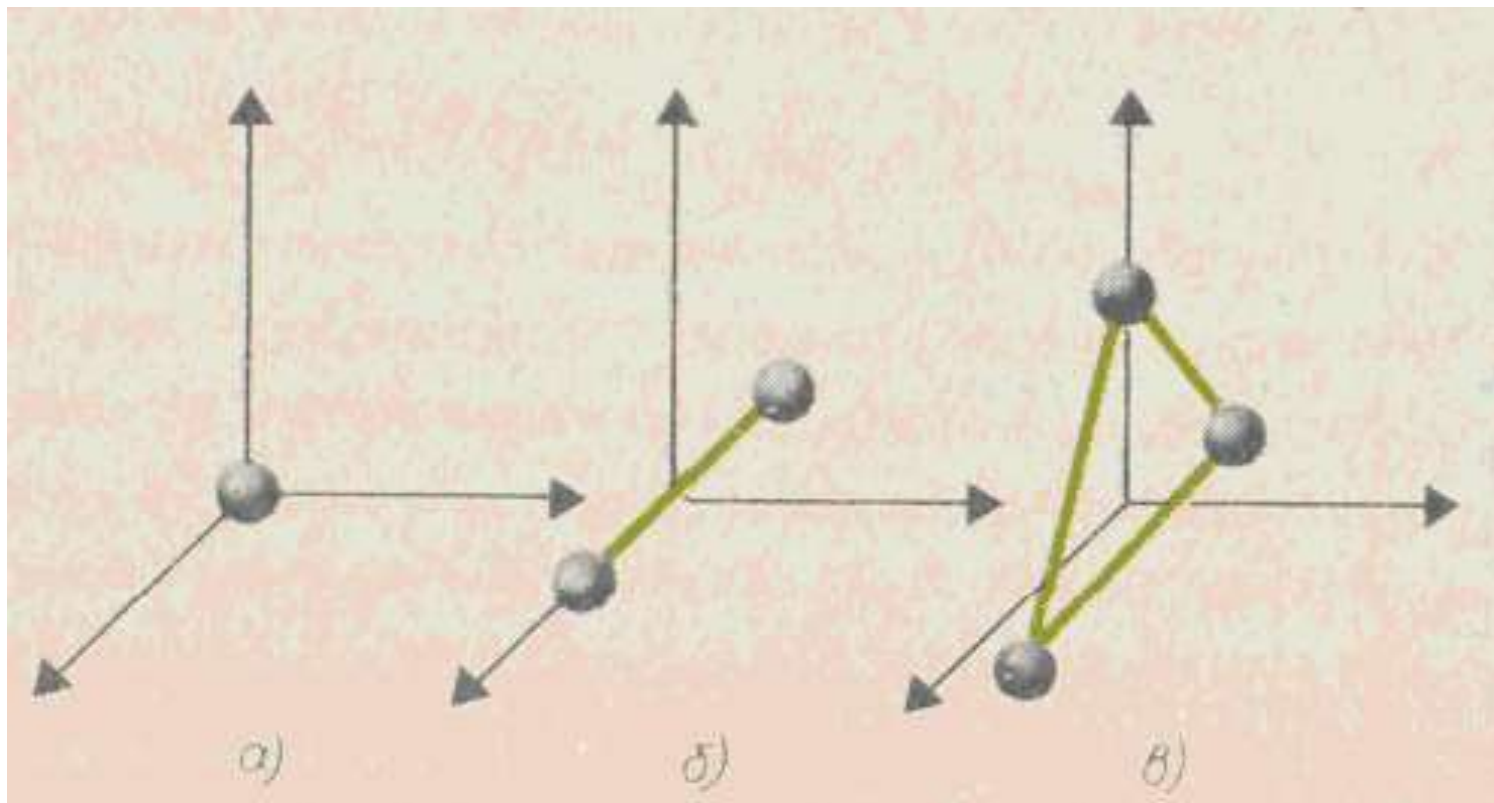
$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} kT$$

Отражает содержание известной теоремы о **«Равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы»**.

Число степеней свободы — число независимых переменных, которые определяют состояние системы.

В механике для тела их 6: (3 координаты ( $E_{\text{п}}$ ) и 3 компоненты скорости ( $E_{\text{к}}$ ))

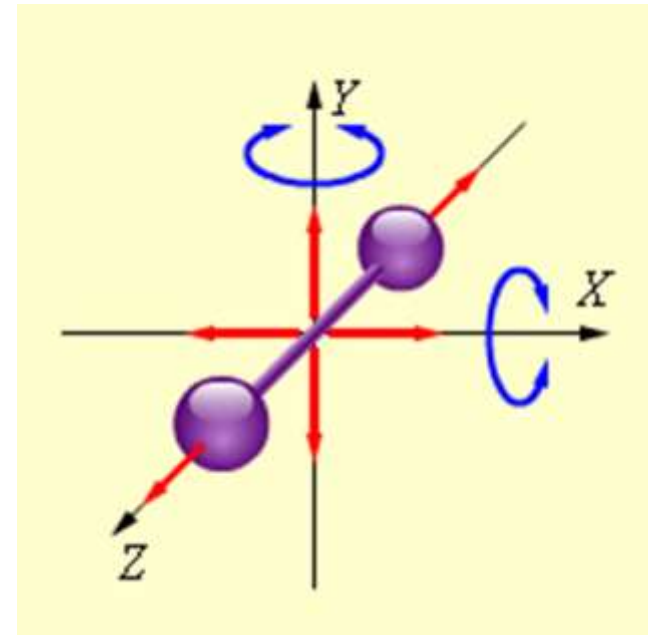
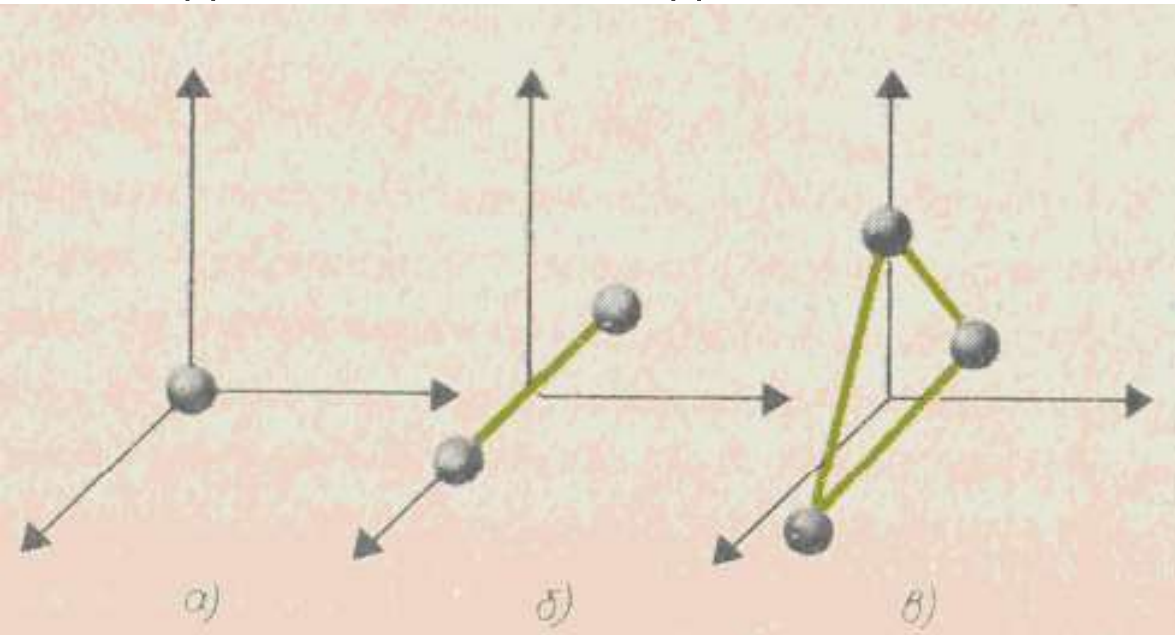
Но для идеального газа  $E_{\text{п}}=0 \rightarrow$  только  $E_{\text{к}} \neq 0$  и всего 3 степени свободы.



Число степеней свободы — число независимых переменных («координат»), полностью определяющих положение системы в пространстве. В ряде задач молекулу одноатомного газа (рис., а) рассматривают как материальную точку, которой приписывают три степени свободы поступательного движения ( $i = 3$ ). При этом энергию вращательного движения можно не учитывать ( $r \rightarrow 0, I = mr^2 \rightarrow 0, T_{\text{вр}} = I\omega^2/2 \rightarrow 0$ )

В классической механике молекула **двухатомного газа** в первом приближении рассматривается как совокупность двух материальных точек, жестко связанных недеформируемой связью (рис.,б). Эта система кроме трех степеней свободы поступательного движения имеет еще две степени свободы вращательного движения. Вращение вокруг третьей оси (оси, проходящей через оба атома) лишено смысла. Таким образом, двухатомный газ обладает пятью степенями свободы ( $i = 5$ ).

**Трехатомная** (рис.,в) и многоатомная нелинейные молекулы имеют шесть степеней свободы ( $i = 6$ ): три поступательных и три вращательных. Естественно, что **жесткой связи между атомами не существует**. Поэтому для реальных молекул необходимо учитывать также степени свободы колебательного движения.



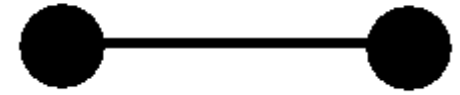
Независимо от общего числа степеней свободы молекул три степени свободы всегда поступательные. Ни одна из поступательных степеней свободы не имеет преимущества перед другими, поэтому на каждую из них приходится в среднем одинаковая энергия, равная  $1/3$  значения  $\langle \varepsilon_0 \rangle$  :

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\langle \varepsilon_0 \rangle}{3} = \frac{1}{2} kT$$



## Закон равномерного

## распределения энергии по степеням свободы молекул



В статистической физике выводится **закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул**:

для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на каждую поступательную и вращательную степени свободы приходится в среднем кинетическая энергия, равная  $kT/2$ , а на каждую колебательную степень свободы — в среднем энергия, равная  $kT$ . Колебательная степень «обладает» вдвое большей энергией потому, что на нее приходится не только кинетическая энергия (как в случае поступательного и вращательного движений), но и потенциальная, причем средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы. Таким образом, средняя энергия молекулы

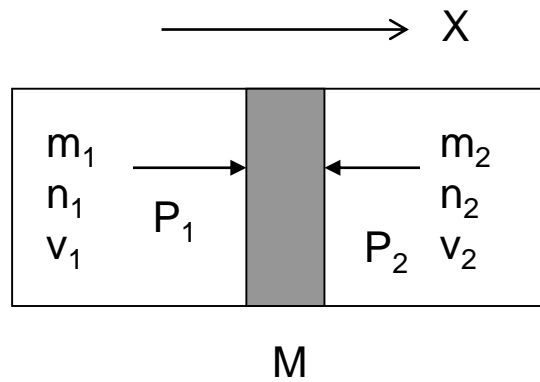
$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$$

где  $i$  — сумма числа поступательных, числа вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}$$

В классической теории рассматривают молекулы с жесткой связью между атомами; для них  $i$  совпадает с числом степеней свободы молекулы.





Учтем молекулярную структуру поршня. Для этого определим  $\langle \epsilon_k \rangle$  поступательного движения его молекул. Если  $u$  скорость центра масс поршня, то

$$u = \frac{1}{M} \sum_i m_i u_{ix}$$

Возводя в квадрат, умножив на  $\frac{1}{2} M$  и усреднив результат по времени получим

$$\left\langle \frac{Mu^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2M} \sum_i m_i^2 \langle u_{ix}^2 \rangle$$

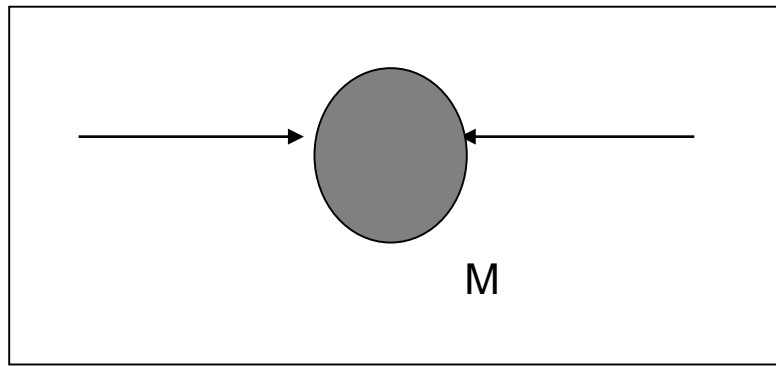
Пусть все  $m_i$  одинаковы и их число во всем поршне равно  $N$ . Тогда имеем

$$\frac{M \langle u^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2M} N m_i^2 \langle u^2_{ix} \rangle = \frac{1}{2M} \frac{M}{m_i} m_i^2 \langle u^2_{ix} \rangle = \frac{m_i^2 \langle u^2_{ix} \rangle}{2}$$

что позволяет нам записать

$$\frac{M \langle u^2 \rangle}{2} = \frac{m_i \langle u^2_{ix} \rangle}{2} = \frac{m_0 \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} kT$$

Полученное соотношение показывает, что и для молекул поршня на 1 степень свободы приходится  $\frac{1}{2}kT$ . Этот результат следовательно справедлив не только для разреженных газов.



Если поршень убрать и вместо него поместить в газ какое-либо тело так, что оно взаимодействует с газом со всех сторон. Такое тело может свободно двигаться в любом направлении и за счет ударов молекул о тело его центр масс будет совершать беспорядочное движение. Тогда для его кинетической энергии можно записать выражение

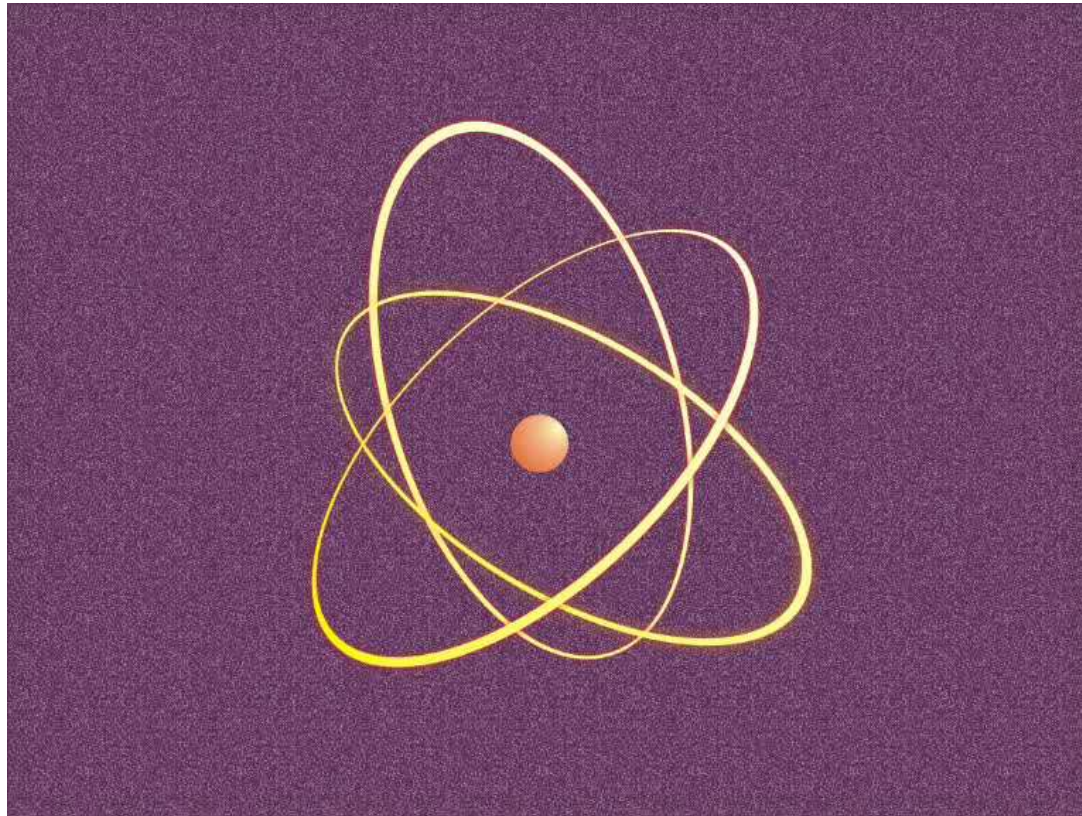
$$\frac{M \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2M} \sum_i m_i^2 \langle v_i^2 \rangle = \frac{1}{M} \sum_i m_i \frac{m_i \langle v_i^2 \rangle}{2} = \frac{1}{M} \sum_i m_i \frac{3}{2} kT = \frac{M}{M} \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} kT$$

- 1) поступательное движение центра масс тела приходится та же энергия, что и на поступательное движение одной молекулы.
- 2) M сравнительно очень велика и  $\langle v \rangle$  очень мала.

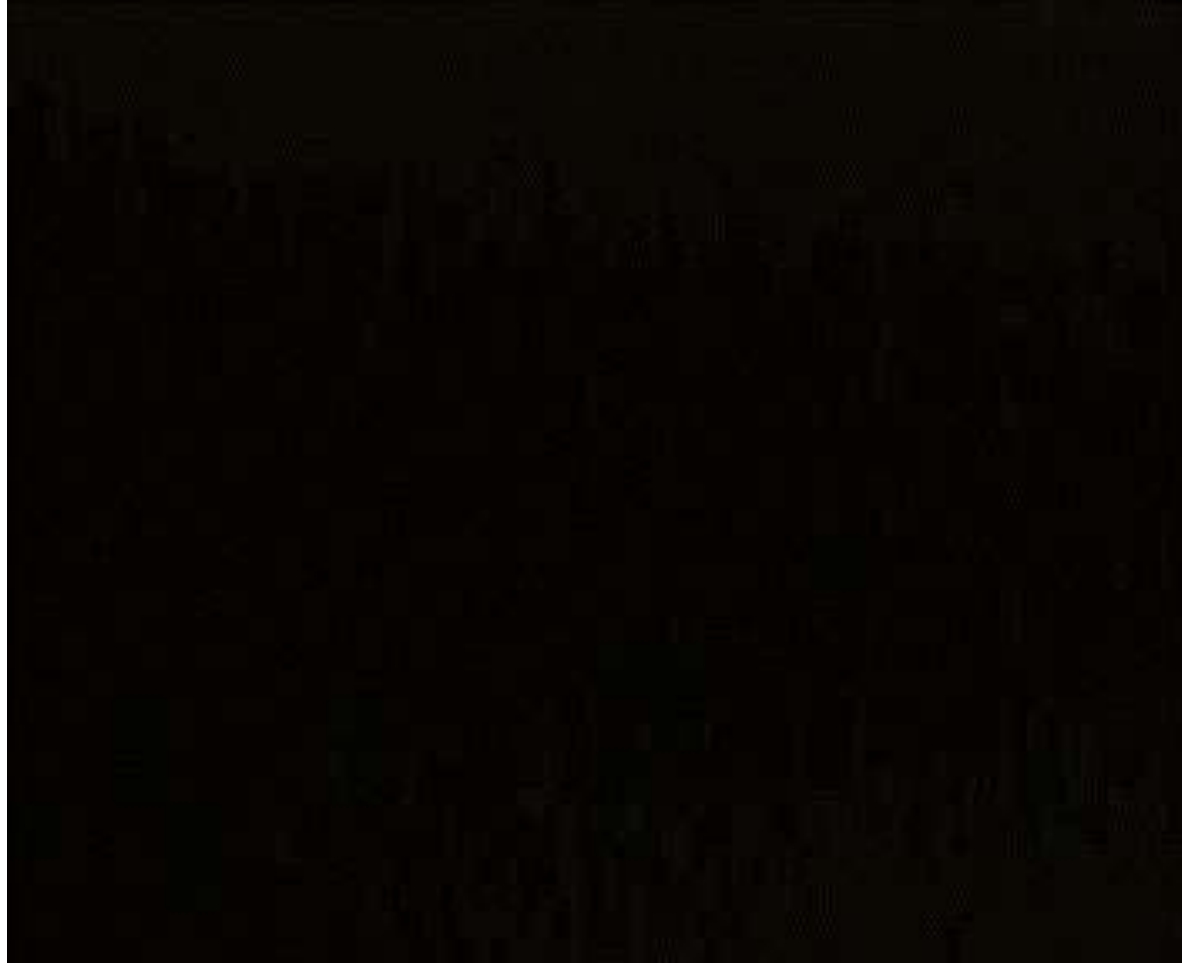
**Тело ведет себя как гигантская молекула**

## Броуновское движение

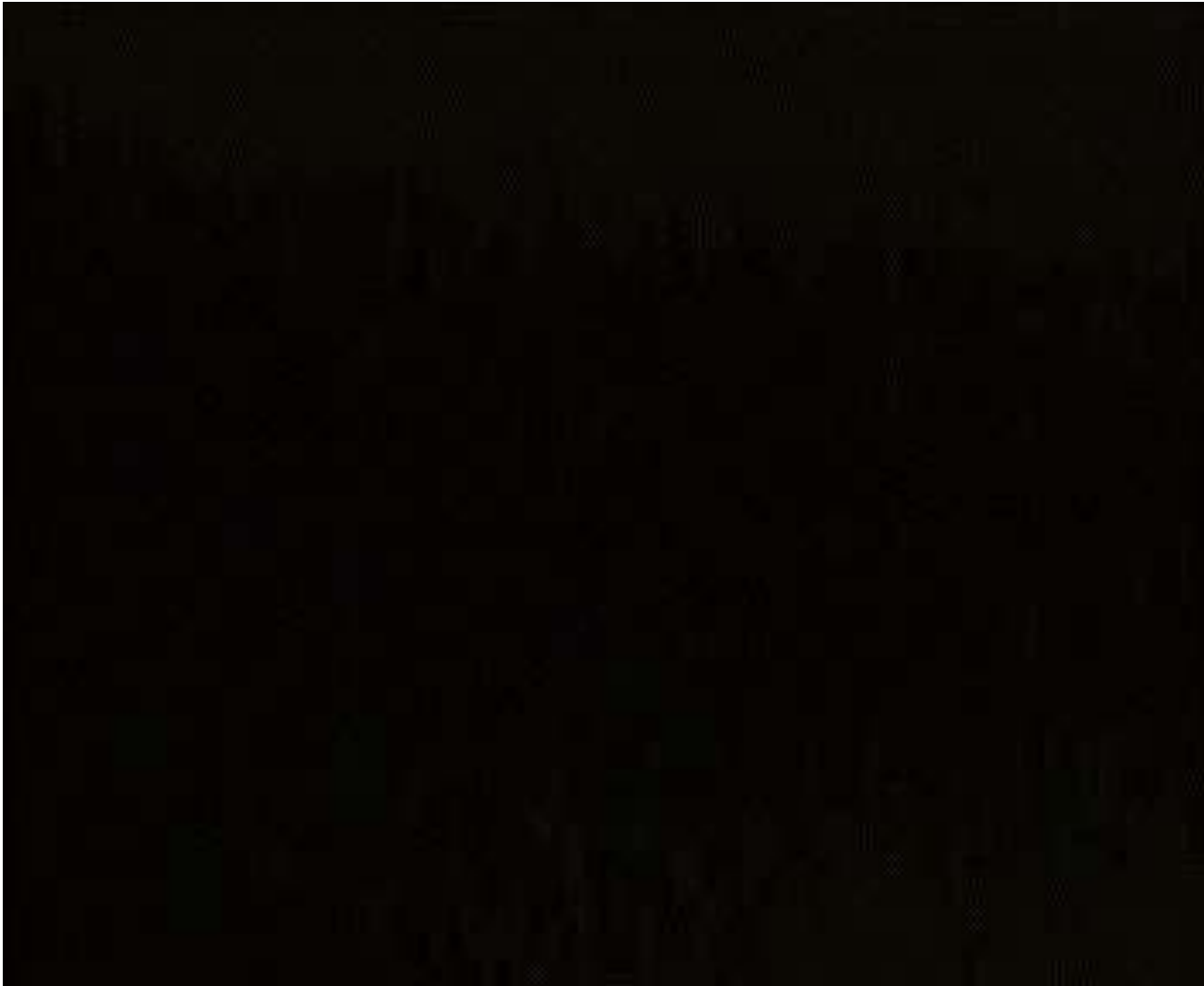
Впервые наблюдал Р. Броун в 1827 г. Теория - Эйнштейн, Смолуховский (1905 г). Сущность – частица в газе (жидкости) ведет себя подобно гигантской молекуле, т.е. дрожит (хаотически двигается)



# Механическая модель Броуновского движения



# Математическая модель Броуновского движения



# Теория Эйнштейна-Смолуховского

Рассмотрим элементарную теорию эффекта

Идея – рассчитать  $\langle x^2 \rangle$  - средний квадрат проекции на ось  $X$  смещения броуновской частицы

Уравнение движения частицы (2-й закон Ньютона)

$$m\ddot{\vec{r}} = \vec{F} + \vec{F}_{mp}$$

•  $r$ -радиус-вектор,  $F$ -равнодействующая сил

$$\vec{F}_{mp} = b\vec{v} = b\dot{\vec{r}}$$

# Броуновское движение

В проекции на ось X

$$m\ddot{x} = F_x - b\dot{x} \quad (1)$$

Среднее значение проекции смещения  $\langle x \rangle$  будет равно нулю, т.к. смещение равновероятно как в положительном, так и в отрицательном направлении. Однако не будет равно нулю среднее значение квадрата смещения, т.е.  $\langle x^2 \rangle$ , т.к.  $x^2$  не меняет знак, при изменении знака  $x$ .

Умножим обе части (1) на  $x$ :

$$mx\ddot{x} = xF_x - bx\dot{x} \quad (2)$$



# Броуновское движение

Используем тождества

$$\frac{d}{dt} x^2 = 2x\dot{x}$$

$$\frac{d^2}{dt^2} x^2 = 2\dot{x}^2 + 2x\ddot{x}$$

$$x\ddot{x} = \frac{1}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2}$$

$$x\ddot{x} = \frac{1}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

С учетом этих тождеств (2) можно переписать:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = xF_x - \frac{b}{2} \frac{d}{dt} (x^2) \quad (3)$$

# Броуновское движение

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 \langle x^2 \rangle}{dt^2} - m \left\langle \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = \langle x F_x \rangle - \frac{b}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$$

Выражение (3) справедливо для любой частицы и поэтому оно справедливо и для средних значений входящих в него величин, если усреднение вести по большому числу частиц. Усредняя имеем

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - m \langle v_x^2 \rangle = \langle x F_x \rangle - \frac{b}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle \quad (4)$$

$\langle x F_x \rangle = 0$  т.к.  $x$  и  $F_x$  могут быть как положительными (+) так и отрицательными (-)

Величина  $\left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle^2$  в этом уравнении представляет собой среднее значение квадрата проекции скорости на ось  $X$ . Так как движения частиц хаотичны, то средние значения квадратов проекций скорости по всем трем координатным осям должны быть равны друг другу, т. е.

$$\left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle^2 = \left\langle \frac{dy}{dt} \right\rangle^2 = \left\langle \frac{dz}{dt} \right\rangle^2$$

Очевидно также, что сумма этих величин должна быть равна среднему значению квадрата скорости частиц :

$$\left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle^2 + \left\langle \frac{dy}{dt} \right\rangle^2 + \left\langle \frac{dz}{dt} \right\rangle^2 = \langle v^2 \rangle \quad \left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle^2 = \left\langle \frac{1}{3} v^2 \right\rangle$$

$$m \left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle^2 = \frac{2}{3} \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = kT$$

То обстоятельство, что средняя кинетическая энергия

броуновской частицы равна  $\frac{3}{2}kT$  (как и для газовой молекулы!),

имеет принципиальное значение. Действительно, выведенное нами ранее основное уравнение справедливо для любых не взаимодействующих друг с другом частиц, совершающих хаотические движения. Будут ли это невидимые глазом молекулы или значительно более крупные броуновские частицы, содержащие миллиарды молекул, — безразлично. С молекулярно-кинетической точки зрения броуновскую частицу можно трактовать как гигантскую молекулу. Поэтому выражение для средней кинетической энергии такой частицы должно быть таким же, как и для молекулы. Скорости же броуновских частиц, конечно, несравненно меньше, соответственно их большей массе.

Вернемся теперь к уравнению (4) и, учтя (5), перепишем его в виде:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 \langle x^2 \rangle}{dt^2} - kT = \frac{b}{2} \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt}$$

Это уравнение можно проинтегрировать. Обозначив  $\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = Z$  получаем:

$$\frac{m}{2} \frac{dZ}{dt} - kT = -\frac{b}{2} Z \quad \frac{dZ}{dt} = \frac{2}{m} (kT - \frac{b}{2} Z) = -\frac{b}{m} (Z - \frac{2kT}{b})$$

и после разделения переменных наше уравнение преобразуется в виде:

$$\frac{dZ}{Z - \frac{2kT}{b}} = -\frac{b}{m} dt$$

Интегрируя левую часть этого уравнения в пределах от 0 до  $Z$ , а правую от 0 до  $t$ , получаем:

$$\int_0^Z \frac{dZ}{Z - \frac{2kT}{b}} = -\int_0^t \frac{b}{m} dt$$

или

$$\ln \left| Z - \frac{2kT}{b} \right|_0^Z = -\frac{b}{m} t \Big|_0^t$$

$$\ln \left| Z - \frac{2kT}{b} \right| - \ln \left| -\frac{2kT}{b} \right| = -\frac{b}{m} t$$

$$\ln \left| Z - \frac{2kT}{b} \right| = \ln \left| -\frac{2kT}{b} \right| - \frac{b}{m} t$$

$$Z - \frac{2kT}{b} = \frac{2kT}{b} e^{-\frac{b}{m} t} \quad (6)$$

Отсюда, потенцируя

$$Z = \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{b} (1 - e^{-\frac{b}{m} t}) \quad (7)$$

Величина  $e^{-\frac{b}{m} t}$ , как легко убедиться, в обычных условиях опыта ничтожно мала за большое время.

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{b}$$

Для конечных промежутков времени  $\Delta t$  и соответствующих перемещений  $\Delta \langle x^2 \rangle$  :

$$\Delta \langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{b} \Delta t$$

$$\Delta \langle x^2 \rangle = 2D\Delta t$$

Обычно, частицы моделируются в виде шарика в жидкости. Тогда  $b = 6\pi\eta\alpha$ , где  $\eta$  – коэффициент вязкости жидкости,  $\alpha$  – радиус частицы. Тогда

$$F_{тр} = b v = 6\pi\eta\alpha v \quad \text{формула Стокса}$$

Отсюда

$$\Delta \langle x^2 \rangle = \frac{kT}{3\pi\eta\alpha} \Delta t$$

(8)

Среднее значение квадрата смещения броуновской частицы за промежуток времени  $\Delta t$  вдоль оси  $X$ , или любой другой оси, пропорционально этому промежутку времени.

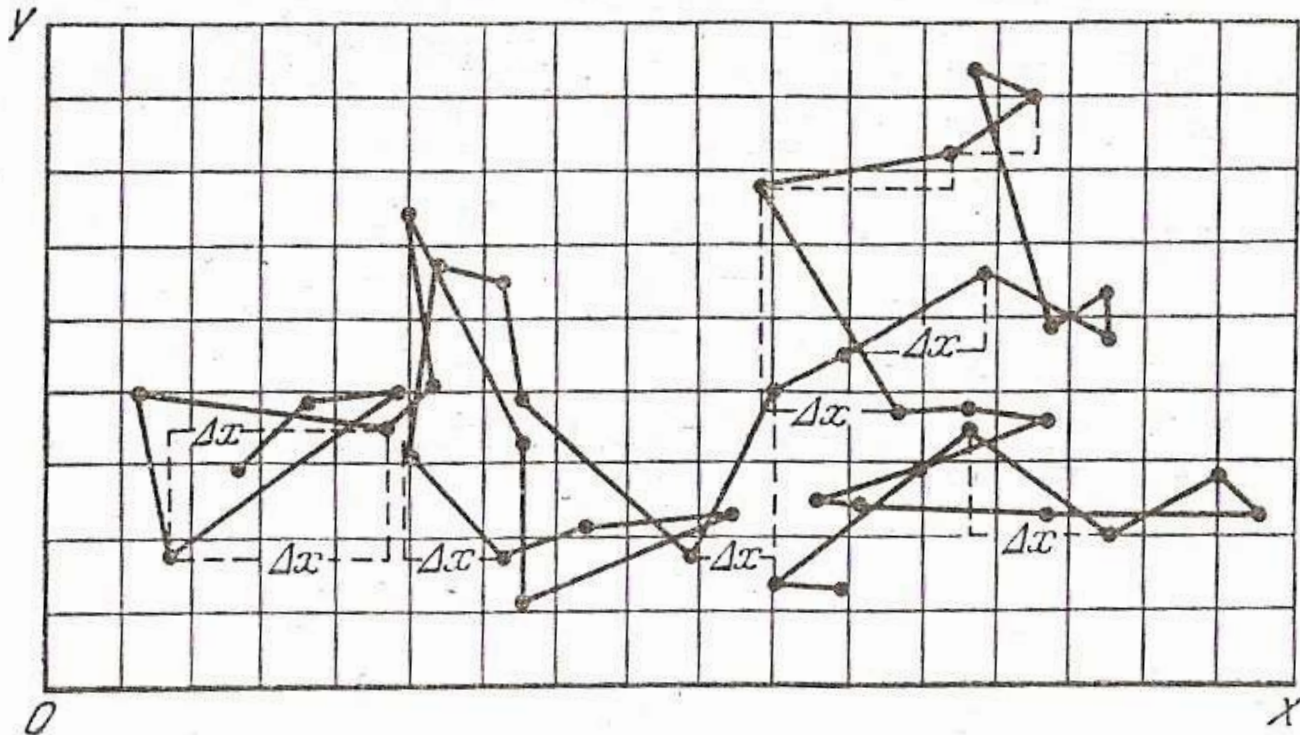
Формула (8) позволяет вычислять среднее значение квадрата перемещений, причем среднее берется по всем частицам, участвующим в явлении. Но эта формула справедлива и для среднего значения квадрата многих последовательных перемещений одной-единственной частицы за равные промежутки времени. **С экспериментальной точки зрения удобнее наблюдать именно перемещения одной частицы.**

**Такие наблюдения и были проведены Перреном в 1909 г.**

Движение частиц Перрен наблюдал через микроскоп, окуляр которого был снабжен сеткой взаимно перпендикулярных линий, служивших координатной системой. Пользуясь этой сеткой, Перрен отмечал на ней последовательные положения одной выбранной частицы через определенные промежутки времени (например, 30 с). Соединив затем точки, отмечающие положения частицы на сетке, он получил картину, подобную той, которая изображена на рисунке. На этом рисунке показаны как смещения частицы, так и их проекции на ось  $X$ .



Следует иметь в виду, что движения частицы значительно сложнее, чем об этом можно судить по рисунку, так как здесь отмечены положения через не слишком малые промежутки времени (порядка 30 с). Если уменьшить эти промежутки, то окажется, что каждый прямолинейный отрезок на рисунке развернется в такую же сложную зигзагообразную траекторию, как и весь рис. 1.



Из своих наблюдений Перрен мог измерить смещения  $\Delta x$  и вычислить среднее значение их квадратов. Данные этих измерений находились в хорошем согласии с формулой (8); тем самым **была подтверждена состоятельность молекулярно-кинетического объяснения явления броуновского движения** и самой молекулярно-кинетической теории.

Формула (8) может **быть использована для определения постоянной Больцмана  $k$** , если известны значения вязкости  $\eta$  жидкости, ее температура  $T$  и радиус частицы  $a$ . Значения этой постоянной, полученные Перреном и другими исследователями из подобных измерений, близки к приведенному выше значению

Отметим здесь, что сам Перрен использовал полученные им данные для определения числа Авогадро по формуле

$$N_0 = R / k$$

так как постоянная  $R$  может быть определена из уравнения состояния.

