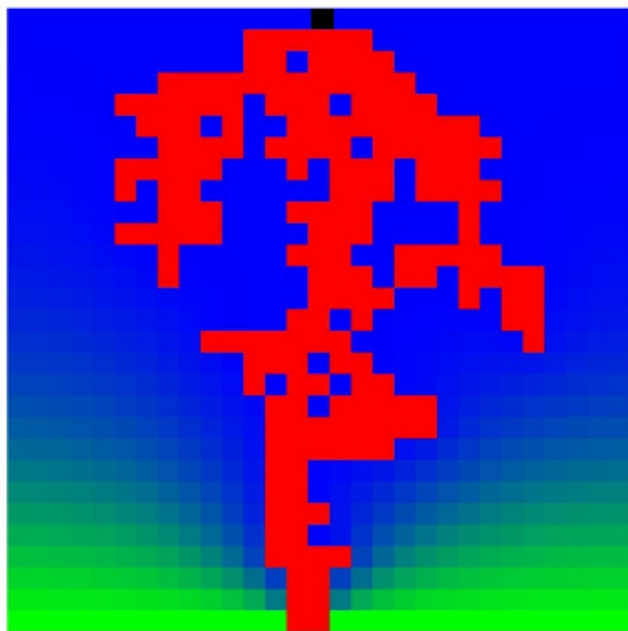


БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ



Исследование законов Броуновского движения и роста DLA кластеров. Экспериментальная проверка законов Эйнштейна-Смолуховского.

И. Е. Ильин

18 июня 2018 г.

Содержание

1 Броуновское движение	4
1.1 Законы Броуновского движения, траектория Броуновской частицы	4
1.2 Броуновская частица во внешнем поле, распределение Больцмана	5
2 Винеровский случайный процесс	6
2.1 Фрактальная размерность	6
2.2 DLA кластеры, химическая агрегация	7
2.3 Симуляция коронного разряда с просчетом поля уравнением Лапласа	8
3 Эксперимент	10
3.1 Экспериментальная установка и метод проведения эксперимента	10
4 Заключение	13
Список используемой литературы	13

ВВЕДЕНИЕ

Броуновское движение – это беспорядочное тепловое движение малых частиц, взвешенных в жидкости или газе. Открыто в 1827 г. Р. Броуном как движение цветочной пыльцы (частиц с размером ~ 1 мкм) в воде, видимое при сильном увеличении. Беспорядочное движение частиц обуславливается флуктуациями передаваемого со стороны других частиц импульса. Направление движения постоянно меняется из-за столкновений с другими частицами. Оценим частоту столкновений в газе за единицу времени, записав выражение для полного потока частиц на выделенную частицу:

$$J = \frac{1}{4} n \bar{v}_r$$

Где $\bar{v}_r$ - средняя относительная скорость молекул. Легко получить, что она в $\sqrt{2}$ раз больше средней тепловой скорости газа ($\bar{v}_r = \sqrt{2}\bar{v}$). Если поток J умножить на площадь поверхности частицы, то получится частота столкновений в единицу времени:

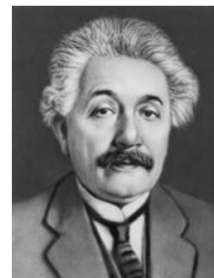
$$f = \sqrt{2} n \bar{v} \sigma = 4 n \sigma \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$

Здесь $\sigma = \pi r^2$ - сечение столкновения, m, r - масса и радиус частицы. Для молекулы воздуха получаем (при нормальных условиях) $f \approx 0,8 \cdot 10^{10}$ Гц. Мы получили просто колоссальное число столкновений. Такое количество столкновений приводит к сложностям при описании движения частиц реального газа, ведь для полного описания системы нужно знать скорости и координаты всех частиц в каждый момент времени, а также учитывать взаимодействия меж-

ду ними. Даже имея доступ к самому мощному компьютеру на земле, ученым бы потребовались миллионы лет симуляции нескольких секунд поведения газа. Однако эксперимент показывает, что систему, находящуюся в равновесии можно описать двумя параметрами, считая, что каждая частичка движется абсолютно случайно в каждый момент времени. Теоретически в рамках молекулярно-кинетической теории газов броуновское движение было объяснено А. Эйнштейном и М. Смолуховским в 1905-06 гг [1]. Тогда же (1906-10) законы броуновского движения (1-й и 2-й законы Эйнштейна) были подтверждены экспериментально Ж. Перреном и Т. Сведбергом. В настоящее время развиты более подробные обобщенные теории броуновского движения, рассматриваемого как винеровский случайный процесс [2].



М. Смолуховский
(1872-1917)



А. Эйнштейн
(1879-1945)



Ж.Б. Перрен
(1870-1942)

В данной работе рассказано о некоторых подробностях такого движения и экспериментально проверены законы броуновского движения Эйнштейна-Смолуховского. Также присутствуют некоторые интересные дополнения о росте DLA кластеров, химической агрегации и образовании коронного разряда.

1 Броуновское движение

1.1 Законы Броуновского движения, траектория Броуновской частицы

Броуновская частица после каждого столкновения изменяет свою скорость как по модулю, так и по направлению. Движение при этом носит хаотический характер. Типичная траектория броуновской частицы (рис. 1).

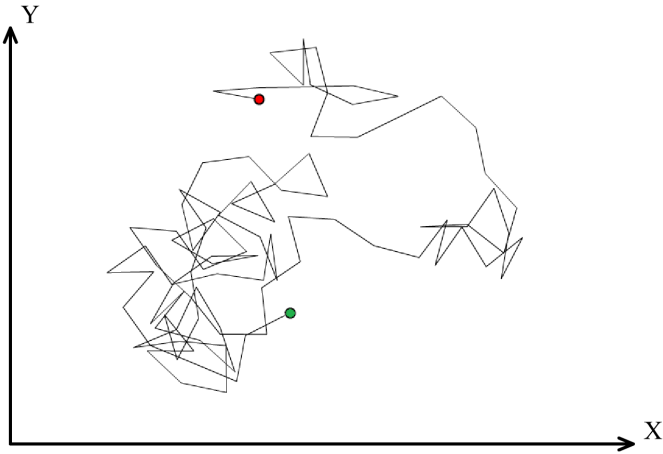


Рис. 1: Типичная траектория броуновской частицы (100 шагов). Зелёная и красная точки - начальное и конечное положения.

Какие-то скорости при этом встречаются чаще, а какие-то реже. Очевидно, что нулевая и бесконечная скорости почти наверное (с вероятностью 1) не встретятся. Распределение по вероятности иметь конкретную скорость в некотором диапазоне было получено Максвеллом:

$$dW(v_{x(y,z)}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_{x(y,z)}^2}{2kT}\right) dv_{x(y,z)}$$

Где $dv_{x(y,z)}$ - размер интервала. Т.е $dW(v_{x(y,z)})$ - это вероятность зафиксировать скорость частицы в диапазоне скорости $v_{x(y,z)} \div v_{x(y,z)} + dv_{x(y,z)}$. Индекс $x(y,z)$ означает, что формула верна как для направления вдоль x , так и для y и z .

Для средней величины скорости, имеем:

$$\bar{v}_{x(y,z)} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_{x(y,z)}^2}{2kT}\right) dv_{x(y,z)}$$

Этот интеграл равен нулю, из-за четности функции распределения. То есть $\bar{v}_{x(y,z)} = 0$, а значит и среднее смещение хаотически движущейся частицы должно быть равно нулю: $\bar{x}(y,z) = 0$.

Информативным является средний квадрат смещения, который естественно не будет равен нулю. Найти его достаточно просто: рассмотрим простую модель одинаковых шагов (скорость частицы не меняется по модулю, но меняется по направлению) частицы вдоль оси x . Пусть частица каждый раз делает шаг размером λ в произвольную сторону. Дисперсия

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i^N (\Delta x_i - \mu)^2}{N} = \lambda^2$$

Т.к математическое ожидание $\mu = \bar{x} = 0$.

Через N шагов частица будет иметь координату $x_N = x_{N-1} \pm \lambda$. Тогда

$$\bar{x}_N^2 = \bar{x}_{N-1}^2 \pm 2\bar{x}_{N-1}\lambda + \lambda^2$$

Как мы выяснили $\bar{x}_{N-1} = 0$, т.е

$$\bar{x}_N^2 = \bar{x}_{N-1}^2 + \lambda^2 = N\lambda^2 = \frac{t}{\tau}\lambda^2 \quad (1.1)$$

Где t - время блуждания, а τ - время свободного пробега. Мы получили, что $\sqrt{\bar{x}^2} \sim \sqrt{t}$.

Это значит, что в начале наблюдения, при малом t , модуль смещения от первоначальной координаты будет достаточно быстро расти, но при больших t рост будет незначительный. Однако $\lim_{t \rightarrow \infty} \bar{x}^2 = \infty$, т.е броуновская частица, в теории, побывает во всех местах галактики, однако на это потребуется бесконечное время.

Смоделировать броуновское движение на компьютере достаточно просто: частицу нужно смещать на заданное расстояние (в модели одинаковых шагов) в произвольном направлении. В двумерном случае это делается выбором произвольного угла $\phi \in [0; 2\pi]$, например так: $\phi = \text{random}() \cdot 2\pi$; При большом количестве шагов получается следующая картина:

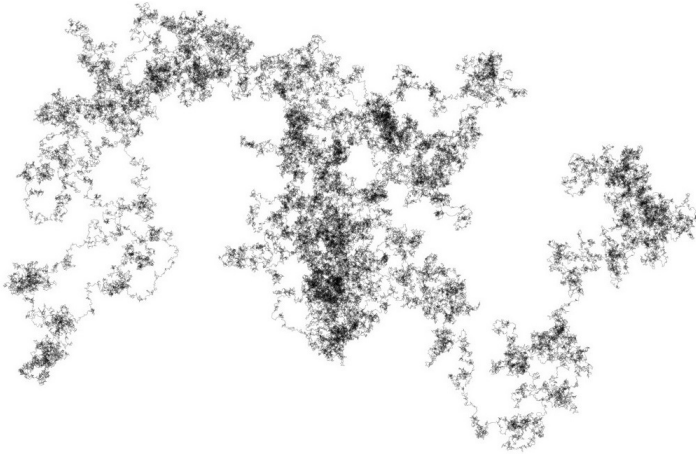


Рис. 2: Траектория броуновского движения. 10^8 шагов.

Как было сказано выше, основные законы броуновского движения были получены Эйнштейном и Смолуховским в начале 1900-х гг. Согласно первому закону коэффициент при t в (1.1) связан с коэффициентом диффузии:

$$\bar{x}^2 = 2Dt \quad (1.2)$$

И это логично, ведь процесс диффузии газа происходит именно за счет броуновского движения.

Согласно второму закону коэффициент диффузии связан с подвижностью B :

$$D = BkT \quad (1.3)$$

В случае сферической частицы $B = 1/6\pi\eta r$ (Закон Стокса)

Третий, интуитивно понятный, закон объявляет все направления равноценными:

$$\begin{aligned} \bar{x}^2 &= \bar{y}^2 = \bar{z}^2 \\ \bar{r}^2 &= \bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2 = 6Dt \end{aligned} \quad (1.4)$$

1.2 Броуновская частица во внешнем поле, распределение Больцмана

Если БЧ будет находится в поле действия внешних потенциальных сил (будем считать, что их сумма направлена против оси Y), то к случайному блужданию добавится постоянный дрейф в сторону действия сил. В этом случае, очевидно, больше молекул будет опускаться вниз, в сторону действия силы, а некоторые (с большой кинетической энергией) смогут улететь вверх. Функция распределения вероятности обнаружения частицы с данной высотой была получена Больцманом:

$$dW(y) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U(y)}{kT}\right) Sdy$$

Где Sdy - интервал пространства (т.е вероятность нахождения частицы в интервале $Sy \div Sy + Sdy$), а Z - статсумма, которая находится из условия $\frac{1}{Z} \int \exp\left(-\frac{U(y)}{kT}\right) Sdy = 1$, при интегрировании по всем возможным состояниям БЧ.

Такое распределение легко получить при помощи моделирования, добавив в модель одинаковых шагов смещение вниз на заданную величину в каждой итерации (постоянная скорость дрейфа устанавливается после нескольких столкновений).

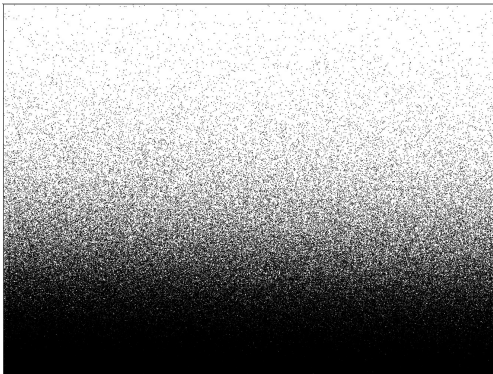


Рис. 3: Распределение частиц по высоте (10^6 частиц). Получено при помощи модели одинаковых шагов.

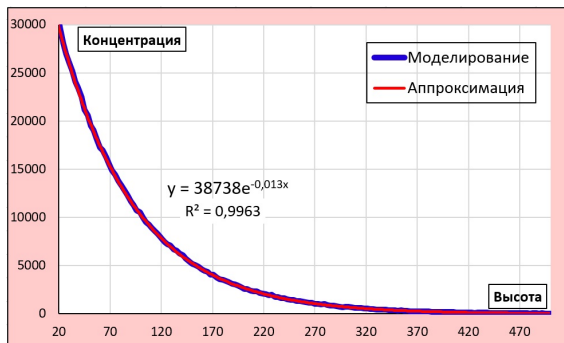


Рис. 4: Распределение частиц по высоте (10^6 частиц). Максимальная высота 600 ед. Минимальная 0. Ширина сосуда 800 ед. Размер интервала $3 \cdot 800$. Получилось распределение Больцмана.

По прошествии некоторого времени блуждания частиц получается следующая картина (рис. 3).

Если построить график зависимости количества частиц на интервале $Sdy = 3 \cdot 800$ от высоты то получим (рис. 4).

Мы видим, что это распределение хорошо аппроксимируется экспонентой, а значит это распределение Больцмана.

2 Винеровский случайный процесс

2.1 Фрактальная размерность

Случайные блуждания частицы можно описать как винеровский случайный процесс. В таком процессе исчезает понятие свободного пробега, в течение которого движение отдельной молекулы существенным образом равномерно и прямолинейно, каждая молекула за конечное время пробегает бесконечный путь, а любая из ее координат есть функция, не имеющая производной и принимающая бесконечное число раз максимальные и минимальные значения в любом интервале.

Траектория движения частицы в таком процессе самоподобна (рис. 5).

Одно из свойств фракталов - это дробная размерность. Размерность Хаусдорфа определяется следующим образом:

$$D = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} - \frac{\ln(N(\epsilon))}{\ln(\epsilon)}$$

Где $N(\epsilon)$ - это количество фаров радиуса ϵ , необходимое для покрытия исследуемого множества.

Фрактальная размерность Хаусдорфа для винеровского процесса $D = 1,5$ [3].

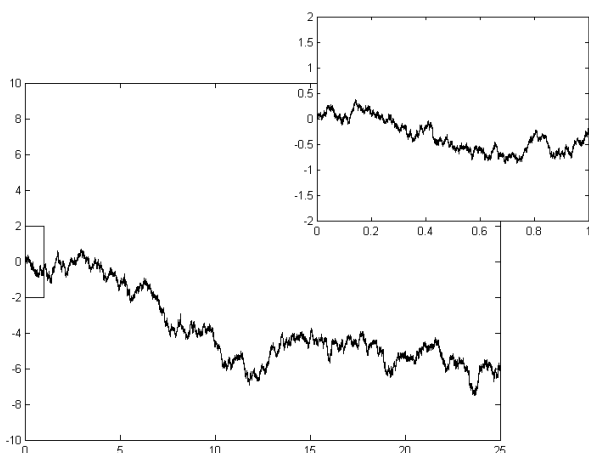


Рис. 5: Демонстрация масштабной инвариантности винеровского процесса.

При хаотическом движении частицы, случайно блуждая в веществе, могут встречаться и прилипать друг к другу. В результате этого процесса могут получаться достаточно большие структуры, образование которых мы рассмотрим в следующем пункте:

2.2 DLA кластеры, химическая агрегация

Хорошим примером фракталов является DLA кластер (Diffusion-limited aggregation), рост которого вызван слипанием свободно блуждающих частиц.

Немного изменим программу из части 1: сделаем так, чтобы частица могла блуждать не в произвольном направлении, а в одном из четырёх (сеточная структура поля). В центр поля поместим затравочную частицу (на неё будут налипать другие частицы в самом начале) и выпустим с произвольного положения частицу,

которая прилипнет к кристаллу, если окажется рядом. После прилипания повторяем процедуру: заново выпускаем БЧ и ждём, пока она не прилипнет. Эффективнее при проверке прилипания проверять не весь кристалл, а только ближайшие частицы и выпускать новые частицы с некоторого эффективного радиуса, который немного больше размеров кристалла: это сильно ускорит рост. [4]

После некоторого времени роста получается вот такая красивая структура:

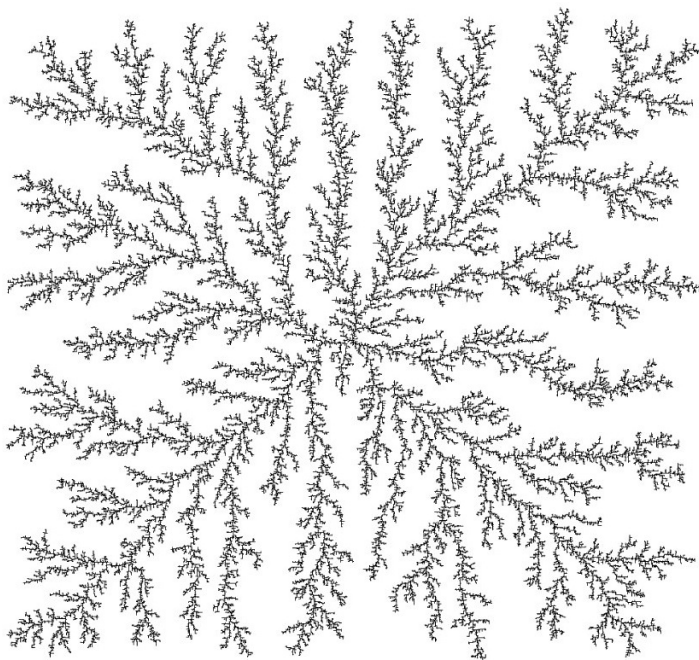


Рис. 6: DLA кластер.

Можно добавить вероятность прилипания, которая будет определяться количеством соседних частиц. В этом случае получится так называемая химическая агрегация. Кристалл в таком случае получается более плотным. Т.е его размерность увеличивается:



Рис. 7: Химическая агрегация.

Если варьировать вероятность то можно получить более плотные кристаллы:

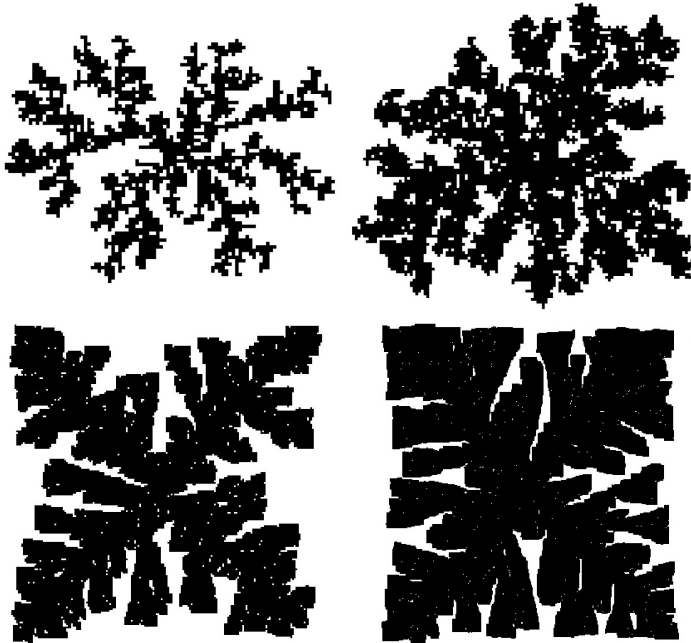


Рис. 8: Разная вероятность прилипания.

2.3 Симуляция коронного разряда с просчетом поля уравнением Лапласа

Интересной задачей является моделирование пробоя, ведь это очень красивое явление:



В двумерном случае имеем заданное в каждой точке электрическое поле, будем считать, что бездивергентное, и скалярный потенциал. Пусть также свободных зарядов нигде на поле нет, тогда из уравнения Максвелла для индукции поток через любую поверхность будет равен нулю:

$$\oint_S (D \cdot N) dS = \iint \operatorname{div} D dV = 0 \quad (2.1)$$

Если записать поток поля через клетку и приравнять к нулю, то получится уравнение Лапласа:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0 \quad (2.2)$$

Используя это уравнение можно получить выражение для потенциала в точке с координатами x

и y :

$$\varphi(x, y) = \frac{1}{4}(\varphi(x-1, y) + \varphi(x+1, y) + \varphi(x, y-1) + \varphi(x, y+1)) \quad (2.3)$$

Имея (2.3), можно итеративно просчитывать потенциал для всей решётки. Осталось придумать правило для роста так называемого стримера. Мы рассмотрим один из самых простых критериев роста, а именно модель НПВ: Нимейером, Пьетронеро и Висманом [5] впервые была предложена модель, которая позволяет описать рост структур разряда в диэлектриках. В основе модели лежит предположение, что структура растёт случайным образом, причем вероятность роста зависит только от локального электрического поля вблизи структуры.

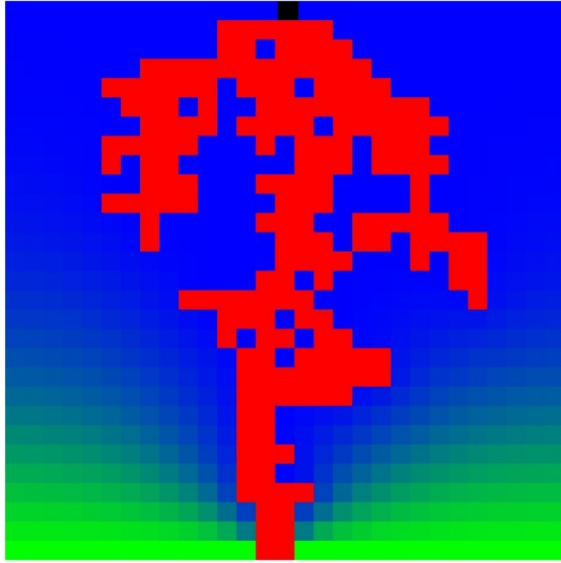


Рис. 9: Симуляция пробоя в геометрии "острие – плоскость". Потенциалы на разных сторонах диэлектрика помечены синим и зелёным цветами.

Для расчета электрического поля в диэлек-

трике область моделирования покрывается сеткой (например, квадратной в двумерном случае или кубической — в трехмерном), на которой решается уравнение Лапласа. Рост начинается с одной из точек на электроде. На каждом шаге роста с некоторой вероятностью может образоваться одна веточка разрядной структуры. Эта веточка будет соединять два соседних узла сетки, один из которых уже принадлежит разрядной структуре, а другой является «диэлектриком». Таким образом, из каждого узла двумерной сетки может образоваться до восьми веточек, если учитывать возможность роста и по диагоналям (для трехмерной сетки до 26 веточек). Мы учтём только 4 направления. Пусть E — среднее значение проекции электрического поля на направление, соединяющего два соседних узла сетки, между которыми может образоваться новая ветвь разрядной структуры. Обычно предполагают, что вероятность ее образования приблизительно равна $p(E) = E^\eta$ где η — так называемый показатель роста, зависящий только от свойств диэлектрика. На каждом шаге роста случайный процесс выбора новой веточки структуры реализуется следующим алгоритмом. Пробегаем по всем M узлам решетки, в которые возможен рост, и рассчитываем сумму:

$$Z = \sum_{i=1}^M E_k^\eta \quad (2.4)$$

где величина E_k — своя для каждой пары узлов и находится на каждом шаге роста по текущему распределению электрического поля. Затем разыгрывается случайное число ψ , равномерно распределенное от 0 до Z . Для этого используется формула $\psi = Z \cdot \text{random}()$. Затем повторно шаг за шагом рассчитывается (2.4) до тех пор, пока

текущая сумма ΣE_k^η не станет больше ψ . Тот узел, для которого сумма стала больше ψ , присоединяется к структуре. Новой образовавшейся веточке присваивается значение потенциала того электрода, с которого начался рост этого стримера, после этого идет пересчет поля. Таким образом формируется эквипотенциальная структура (рис. 9).

Такая модель роста принадлежит к классу однозвенных моделей, в которых считается, что проводящее звено, появившееся первым, подавляет рост остальных на текущем временном шаге.

При увеличении η уменьшается ветвистость структуры (рис. 10).

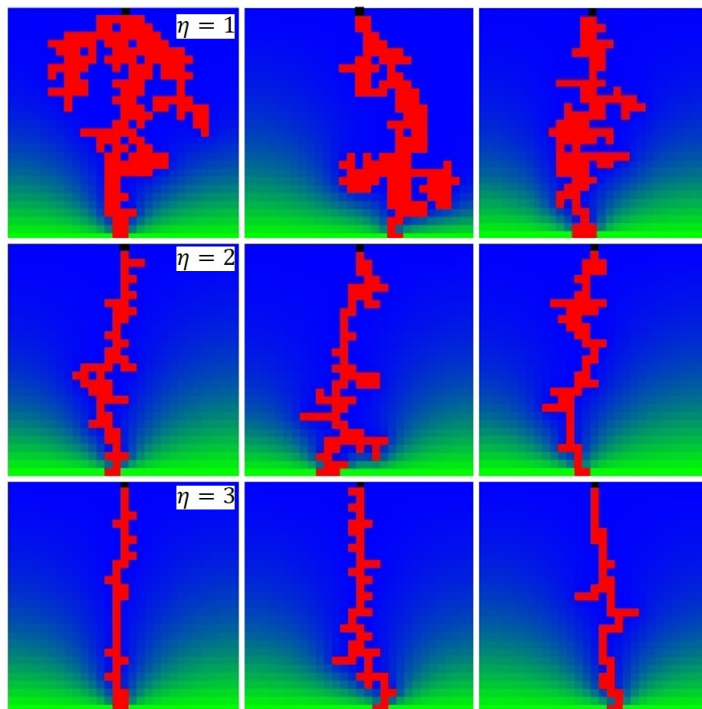


Рис. 10: Стримеры в диэлектриках с разным η .

3 Эксперимент

3.1 Экспериментальная установка и метод проведения эксперимента

На (рис. 11) приведена фотография нашей экспериментальной установки, включающей в себя микроскоп «Биолам» с веб-камерой «Trust» (разрешающая способность 1280x1024 пкс.), соединенной с компьютером.



Рис. 11: Экспериментальная установка.

К установке прилагается микроювета с покровным стеклом и объект-микрометр ОМ-П с ценой деления 10 мкм. На (рис. 12) показан разрез микроюветы.

На стеклянной подложке 1 наклеены две опорные полосы 2, между которыми расположено прямоугольное основание микроюветы 3, верхняя поверхность которого на 0.2 мм ниже верхней поверхности опорных полос. На основание микроюветы шприцем наносится капля раствора 4 и сверху накладывается покровное стекло 5 толщиной ≈ 150 мкм.

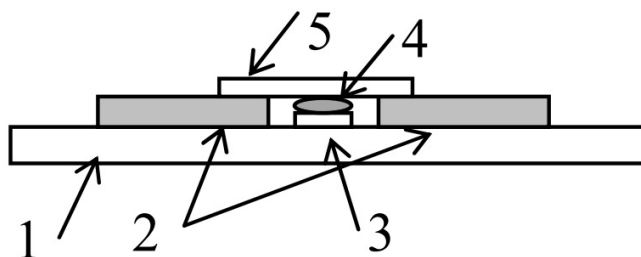


Рис. 12: Микрокювета.

Таким образом, между покровным стеклом и основанием создается пространство, заполненное раствором. Каплю раствора нужно наносить на основание таким образом, чтобы, с одной стороны, она полностью покрыла основание и между раствором и покровным стеклом не было пузырьков воздуха. С другой стороны, нужно наносить такое количество раствора, чтобы жидкость не касалась опорных полос и не затекала между ними покровным стеклом. Иначе раствор будет втягиваться в создавшееся капиллярное пространство и избавиться от потока жидкости во время измерений не удастся. После заправки кюветы и включения видеокамеры нужно дождаться, пока видимое течение жидкости (по общему движению БЧ) не прекратится. В качестве осветителя в микроскопе установлен светодиод синего цвета, позволяющий значительно уменьшить "ореол" вокруг частиц за счет уменьшения хроматических искажений.

С помощью программы "Brownian" разработанной в НГУ, производилась трассировка движения броуновской частицы с интервалом в 1 секунду. Всего было записано 200 секунд движения (т.е 200 кадров). Интерфейс программы на (рис. 13). Во время съемки фильма микроскоп был настроен на увеличение в 40 раз.

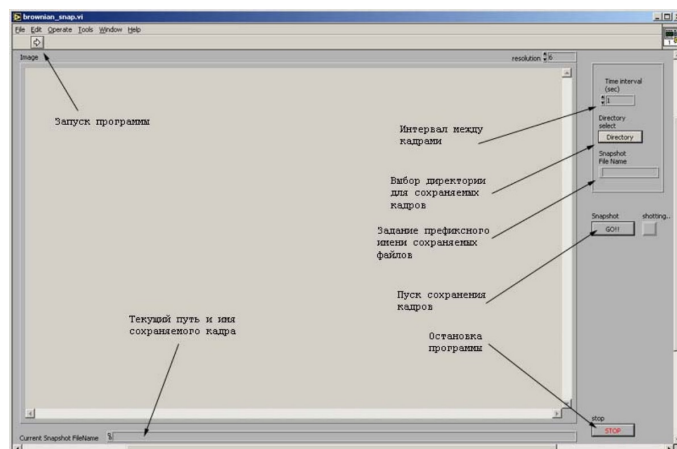


Рис. 13: Программа "Brownian".

Калибровка установки производилась с помощью объекта-микрометра ОМ-П при увеличении в 4 раза (рис. 14).

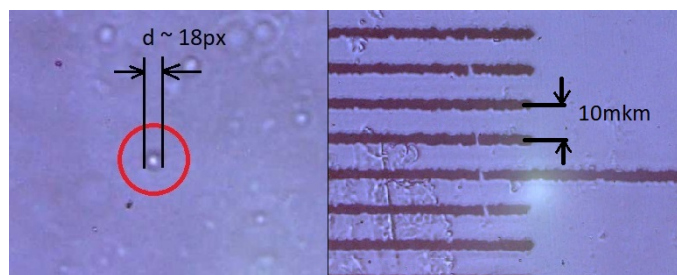


Рис. 14: Один кадр фильма, обведена частица, за которой производилось наблюдение. Справа объект-микрометр ОМ-П. (Слева увеличение в 40 раз, справа в 4 раза)

После калибровки можно оценить размер частицы. В нашем случае её диаметр $d = 1,8 \pm 0,1 \mu m$.

В результате, мы получили последовательные положения частицы, которые условно можно соединить прямыми (рис. 15).

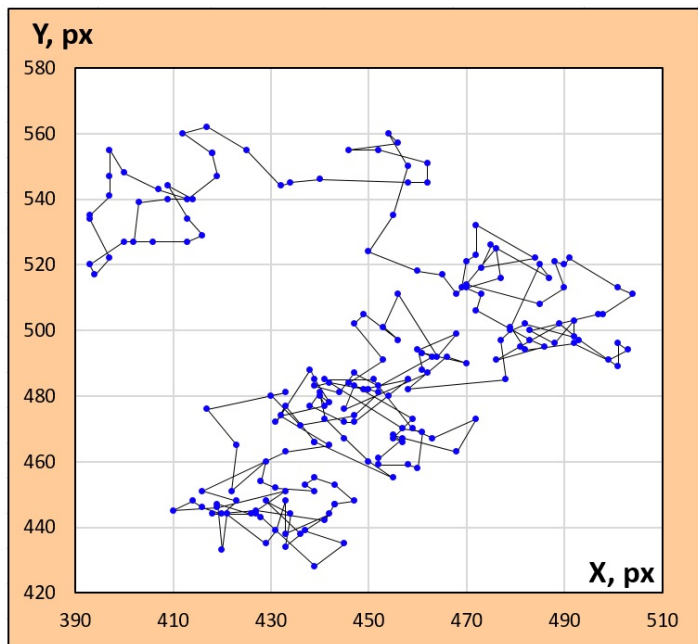


Рис. 15: Экспериментально полученная траектория БЧ. $d = 1,83 \pm 0,01 \mu km$

Для проверки 1 закона броуновского движения (1.2) нужно построить график зависимости $\Delta \bar{r}^2 = \Delta \bar{x}^2 + \Delta \bar{y}^2$ от t . Т.к $t = n\tau$ ($\tau = 1$ сек), то (1.1) можно записать как

$$\Delta \bar{x}^2 = n\lambda^2$$

Для получения графика зависимости $\Delta \bar{r}^2$ от t мы вычислили $\Delta \bar{x}^2$ и $\Delta \bar{y}^2$ для различных n (табл. 16). В итоге получился следующий график (рис. 17).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I		
	x	y	$\Delta x(1)$	$\Delta y(1)$	Δx^2_1	Δy^2_1	$\Delta x(2)$	$\Delta y(2)$	Δx^2_2	...	Δx^2_{10}
1			x_1-x_2	y_1-y_2			x_1-x_3				
2			x_2-x_3	y_2-y_3							
3			x_3-x_4	y_3-y_4			x_3-x_5				
...			x_4-x_5	y_4-y_5							
n											
					$\langle \Delta x^2 \rangle_1$	$\langle \Delta y^2 \rangle_1$			$\langle \Delta x^2 \rangle_2$		$\langle \Delta x^2 \rangle_{10}$

Рис. 16: Принцип получения $\Delta \bar{x}^2$ и $\Delta \bar{y}^2$ для различных n .

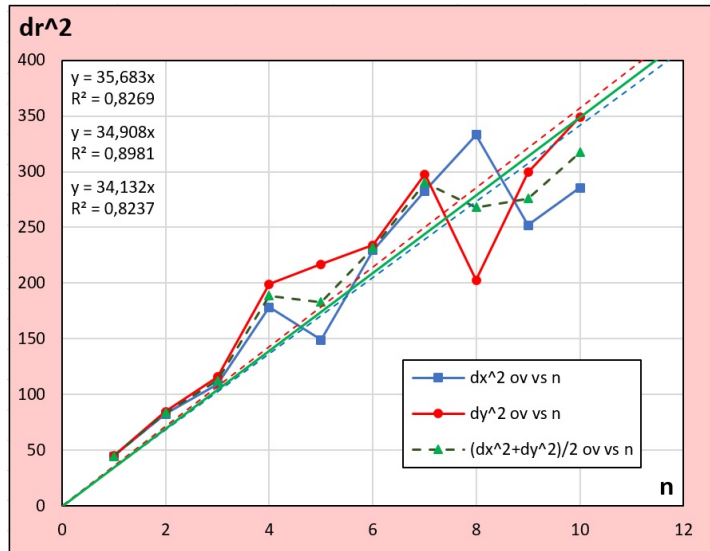


Рис. 17: График зависимости $\Delta \bar{x}^2$ и $\Delta \bar{y}^2$ и $\Delta \bar{r}^2$ от t . Наблюдается линейная зависимость.

Как видно, получилась линейная зависимость, а значит наблюдаемое нами движение действительно является броуновским.

Имея коэффициент наклона сразу получаем коэффициенты диффузии D_x , D_y и D_r :

$$D_x = 0,176 \pm 0,005 \mu km^2/s$$

$$D_y = 0,184 \pm 0,005 \mu km^2/s$$

$$D_r = \frac{D_x + D_y}{2} = 0,18 \pm 0,01 \mu km^2/s$$

4 Заключение

В данной работе нами были изучены законы броуновского движения Эйнштейна-Смолуховского, рассмотрено движение БЧ, как Винеровский случайный процесс и экспериментально проверен первый закон броуновского движения (1.2). В эксперименте было получено, что наблюдаемое в эмульсии движение частиц является броуновским. С помощью графика зависимости $\Delta \bar{r}^2$ от t был получен коэффициент диффузии.

Была описана простая модель броуновского движения (модель одинаковых шагов), которая была смоделирована на компьютере. Модель одинаковых шагов хороша не только своей простотой, но и возможностью добавления в неё

внешнего воздействия на частицы. Как показал компьютерный газ, распределение по потенциальной энергии БЧ после некоторого времени совпадает с Больцмановским.

При хаотическом движении частицы, случайно блуждая в веществе, могут встречаться и прилипать друг к другу. В результате этого процесса могут образовываться достаточно большие структуры, называемые DLA кластерами (Diffusion-limited aggregation), образование которых мы рассмотрели с помощью модели одинаковых шагов. Модель химической агрегации получается при варьировании вероятности прилипания - таким образом можно получать разные по плотности и ветвистости структуры.

Список литературы

- [1] Броуновское движение. А.Эйнштейн, М. Смолуховский. Сб. ст. [пер. с нем. и франц.]. М.- Л., ОНТИ, 1936. – 608 с.
- [2] Леви П. Стохастические процессы и броуновское движение, пер. с франц.. М.: Наука, Физматлит, 1972 г. -376 с.
- [3] Пригарин С. М. - Модели случайных процессов и полей в методах Монте-Карло, алгоритмы и приложения. НГУ.
- [4] Д. А. Медведев, А. Л. Куперштох, Э. Р. Прууэл, Н. П. Сатонкина, Д. И. Карпов - МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ЯВЛЕНИЙ НА ПК.
- [5] Niemeyer L., Pietronero L., Wiesmann H. J. Fractal dimension of dielectric breakdown // Physical Review Letters. 1984. V. 52, N 12. P. 1033–1036.