فصل ۱

متوسط پویش آزاد و برخوردها

برخورد مولکولها بطور بنیادی یک رویداد مکانیک کوانتومی است. اما در یک گاز رقیق مولکولها بیشتر زمان شان را در بین برخوردها صرف می‌کنند بطوریکه می‌توان آنها را بصورت توپهای بلیارد کلاسیکی بررسی کرد و از جزئیات که در جریان هر برخورد اتفاق می‌افتد صرفه‌نظر کرد. همه آن چیزی که باید درباره‌ی آن دقت کنیم این است که سرعتهای مولکولی بعد از برخوردها بطور تصادفی (random) می‌باشد. در این فصل قصد داریم اثر برخوردها در یک گاز را مدل کنیم و مفاهیم متوسط زمان برخورد (mean collision time)، سطح مقطع برخورد (collision cross-section) و متوسط پویش آزاد (mean free path) را توسعه دهیم.

۱.۱ متوسط زمان برخورد

در اینجا یک مولکول خاصی را در حال حرکت در یک گاز از مولکولهای مشابه دیگر بررسی می‌کنیم. فرض می‌کنیم که مولکول تحت بررسی با سرعت v حرکت می‌کند و دیگر مولکولهای گاز در حالت پایا می‌باشند. به وضوح این ساده سازی بیش از حد ناخوشایند است، اما ما این فرض را بعدا سست و راحت خواهیم کرد. ما همچنین یک مقیاس برخورد σ به هر مولکولی اختصاص خواهیم داد که چیزی شبیه سطح مقطع مولکولی ما است. باز هم، ما این تعریف را در بخش بعد اصلاح خواهیم کرد. در یک زمان $\mathrm{d}t$، مولکول موردنظر حجم $\sigma\, v\mathrm{d}t$ را جاروب خواهد کرد. اگر مولکول دیگری در داخل این حجم قرار بگیرد یک برخورد اتفاق خواهد افتاد. با n مولکول در واحد حجم، احتمال یک برخورد در واحد حجم برابر است با $n\sigma\, v\mathrm{d}t$. اینجا $P(t)$ را بصورت

$P(t) =$ احتمال مولکولی که تا لحظه t برخورد نکرده است.

تعریف می‌کنیم. حساب مقدماتی اشاره می‌کند که

$$P(t+\mathrm{d}t) = P(t) + \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t,$$

اما $P(t+\mathrm{d}t)$ احتمال یک مولکول که تا لحظه t برخوردی نمی‌کند ضربدر احتمال برخورد نکردن مولکول در یک زمان متوالی $\mathrm{d}t$، یعنی

$$P(t+\mathrm{d}t) = P(t)(۱ - n\sigma\, v\mathrm{d}t).$$

از مقایسه دو عبارت بالا داریم

$$\frac{\mathrm{d}P(t)}{\mathrm{d}t} = -P(t)n\sigma\, v \Rightarrow \frac{\mathrm{d}P(t)}{P(t)} = -n\sigma\, v\mathrm{d}t,$$

به ازای $P(۰) = ۱$ تابع توزیع مولکولی که تا لحظه t برخورد نکرده است برابر خواهد بود با

$$P(t) = e^{-n\sigma v t}.$$

احتمال بدون برخورد تا زمان t و پس از آن برخورد در $\mathrm{d}t$ متوالی برابر است با

$$P(t)n\sigma v\mathrm{d}t = e^{-n\sigma v t}n\sigma v\mathrm{d}t.$$

تابع توزیع بالا نرمال است. یعنی

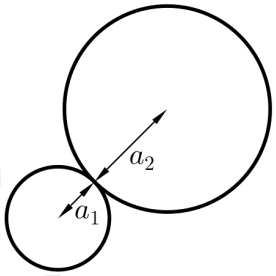
$$\int_{۰}^{\infty} e^{-n\sigma v t}n\sigma v\mathrm{d}t = ۱$$

در ادامه متوسط زمان طی شده بین برخوردها برای یک مولکول را بدست می‌آوریم،

$$\langle t\rangle = \tau = \int_{۰}^{\infty} te^{-n\sigma v t}n\sigma v\mathrm{d}t = \frac{۱}{n\sigma v}.$$

۲.۱ سطح مقطع برخورد

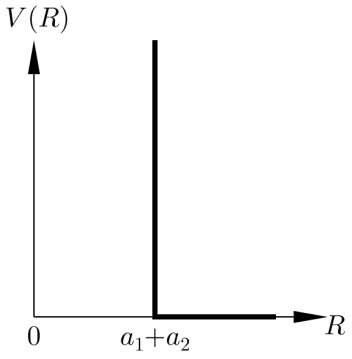
در این بخش قصد داریم فاکتور σ را با جزئیات بیشتر بررسی کنیم. ما دو کره با شعاعهای $a_۱$ و $a_۲$ که یک پتانسیل کره سخت مطابق شکل زیر بین آنها عمل می‌کند را بررسی می‌کنیم. این پتانسیل بر حسب فاصله



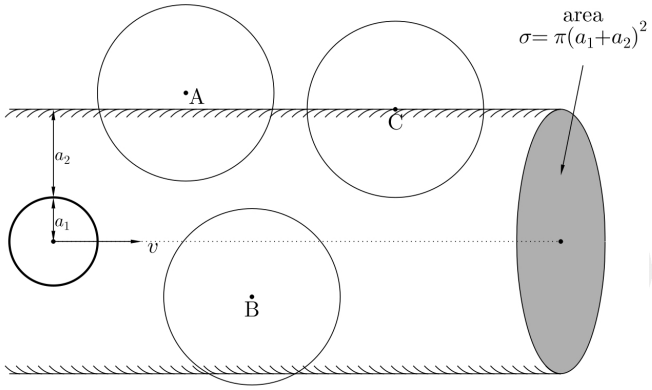
مرکز به مرکز کره‌ها، R، بصورت زیر داده می‌شود

$$V(R) = \begin{cases} ۰ & R > (a_۱ + a_۲) \\ \infty & R \le (a_۱ + a_۲) \end{cases}$$

پارامتر برخورد b بین دو مولکول در حال حرکت بصورت فاصله نزدیکترین رویارویی تعریف می‌شود. برای



یک پتانسیل کره سخت فقط یک برخورد وجود دارد اگر $b < a_۱ + a_۲$. اینجا روی مولکول به شعاع $a_۱$ متمرکز می‌شویم که مولکولهای نوع دیگر (به شعاع $a_۲$) بصورت نشان داده شده در شکل زیر در اطراف آن توزیع شده‌اند. وقتی برخوردی بین مولکول $a_۱$ و دیگر مولکولها صورت می‌گیرد که مرکز مولکولها در کانالی به شعاع $a_۱ + a_۲$ قرار بگیرد. بصورتی که در شکل مشخص است مولکول با برچسب A برخوردی ندارد ولی مولکولهای B و C برخورد خواهند کرد. مولکول $a_۱$ می‌تواند یک کانال خیالی با سطح مقطعی به مساحت $\pi(a_۱ + a_۲)^۲$ را جاروب کند. مساحت این کانال سطح مقطع برخورد $\sigma = \pi(a_۱ + a_۲)^۲$ نامیده می‌شود. برای $a_۱ = a_۲ = a$ سطح مقطع پراکندگی برابر $\sigma = \pi\, d^۲$ که $d = ۲a$ قطر مولکولی است.



آیا پتانسیل کره سخت درست است؟ پتانسیل کره سخت تقریب خوبی در دمای پایین است، اما با افزایش درجه حرارت به تدریج تقریب بدتر می‌شود. مولکولها واقعا کره سخت نیستند و وقتی با سرعت بالایی حرکت می کنند و یکدیگر را با اندازه حرکت بیشتری کنار می‌زنند به اطلاعاتی بیشتر از یک جهت ضربه نیاز است که باعث برخورد می‌شود. به عنوان مثال گازی که گرم می‌شود ممکن است سطح مقطع کوچکتری داشته باشد.

۳.۱ متوسط پویش آزاد

با در نظر گرفتن متوسط زمان برخورد، بدست آوردن متوسط پویش آزاد بصورت

$$\lambda = \langle v\rangle\tau = \frac{\langle v\rangle}{n\sigma\, v}$$

بسیار مورد توجه قرار دارد. اما با v در رابطه بالا چه باید بکنیم؟ در حالت اولیه $\langle v\rangle$ استفاده می‌شود اما آن کاملا درست نیست. چه اتفاقی افتاده است؟

رویکرد ما در پراکندگی مولکولی بر روی حرکت یک مولکول تمرکز دارد بطوریکه دیگر مولکولها مانند اردکهای نشسته ثابت در فضا هستند که منتظرند تا برخوردی اتفاق بیفتد. واقعیت کاملا متفاوت است: تمام مولکول ها در اطراف شما را می بینند. بنابراین ما باید به v در مخرج کسر بالا بصورت سرعت متوسط نسبی بپردازیم، یعنی $\langle v_r\rangle$ که

$$\vec{v}_r = \vec{v}_۱ - \vec{v}_۲,$$

که $v_۱$ و $v_۲$ سرعتهای دو مولکول با برچسبهای ۱ و ۲ هستند. ما داریم

$$v_r^۲ = v_۱^۲ + v_۲^۲ - ۲v_۱ \cdot v_۲$$

چون $\langle v_۱ \cdot v_۲\rangle = ۰$ بنابراین

$$\langle v_r^۲\rangle = \langle v_۱^۲\rangle + \langle v_۲^۲\rangle = ۲\langle v^۲\rangle.$$

کمیتی که ما می‌خواهیم $\langle v_r \rangle$ است، اما آنچه ما عبارتی برای آن داریم $\langle v_r^۲ \rangle$ است. اگر احتمالی که سرعت مولکولها را توصیف می‌کند توزیع ماکسول‌ـ بولتزمن باشد، خطا در $\langle v_r \rangle \approx \sqrt{\langle v_r^۲ \rangle}$ کوچک است، با یک مرتبه معقول از تقریب می‌توان نوشت

$$\langle v_r \rangle \approx \sqrt{\langle v_r^۲ \rangle} \approx \sqrt{۲}\langle v \rangle.$$

متوسط پویش آزاد برابر است با

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{n\sigma \langle v_r \rangle} \approx \frac{۱}{\sqrt{۲}n\sigma},$$

بازاء $n = p/k_BT$ داریم

$$\lambda \approx \frac{k_BT}{\sqrt{۲}p\sigma}.$$

دانشگاه قم
مظفّری