Ruch Browna

Ilona Kosińska
Instytut Inżynierii Biomedycznej i Pomiarowej
Politechnika Wrocławska

29 listopada 2008

Wstęp

Robert Brown
(1773-1858)
botanik szkocki

Obserwacje ruchu pyłków roślinnych w wodzie przez Roberta Browna (1827):

- dynamiczny i nieregularny ruch,
- nie jest przejawem życia.

Ruch Browna - obserwacje

Analiza wyników doświadczalnych:

- rodzaj cząstek nie odgrywa istotnej roli (pyłki roślin, cząstki nieorganiczne),
- szybkość ruchu większa dla mniejszych cząsteczek,
- zależność od rodzaju cieczy (lepkość),
- ruchy szybsze w wyższej temperaturze.

Ruch Browna

Albert Einstein
(1879-1955)
fizyk

Jako pierwszy ruch ten objaśnił A. Einstein w pracy:
Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, Ann. Phys. 17, 549560 (1905).

Ruch Browna

Dwa główne punkty rozumowania Einsteina:

- Ruch jest spowodowany przez bezgranicznie częste zderzenia cząstki pyłku z wiecznie poruszającymi się cząstkami płynu, w którym jest ona zanurzona.
- Ruch tych cząstek jest tak skomplikowany, że ich wpływ na ruch pyłku może być jedynie opisany probabilistycznie poprzez niezwykle częste, statystycznie niezależne zderzenia.

Początek stochastycznego modelowania zjawisk naturalnych.

Ruch Browna

Marian Smoluchowski
(1872-1917)
fizyk polski

Niezależnie to samo wyjaśnienie podał M. Smoluchowski:
Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen, Ann. Phys. 21, 756-780 (1906).

- Smoluchowski dobrze znał prace doświadczalne, natomiast Einstein wiedział jedynie, że ruchy Browna są obserwowane, ale nie znał szczegółów prac doświadczalnych.

Ruch Browna

Rozumowanie Einsteina:

- ruch każdej cząstki jest niezależny od pozostałych,
- przemieszczenia tej samej cząstki w różnych przedziałach czasu są niezależnymi procesami tak długo jak wybrane przedziały obserwacji nie są zbyt małe,
- rozważamy przedział τ, który jest bardzo mały w porównaniu do czasów obserwacji, ale wciąż na tyle duży, żeby w dwóch kolejnych odstępach τ ruch cząstki mógł być traktowany jako zdarzenia niezależne.

Ruch Browna

- n – całkowita liczba cząstek zanurzonych w roztworze,
- w przedziale τ X – owe współrzędne poszczególnych cząstek zmienią się o Δ, które dla każdej z nich ma różną (dodatnią bądź ujemną) wartość.
- liczba dn cząstek, których przemieszczenie jest z przedziału $\{\Delta, \Delta + d\Delta\}$ jest dana równaniem:

$$dn = n\phi(\Delta)d\Delta,$$

gdzie

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\Delta)d\Delta = 1.$$

$\phi(\Delta)$ - oznacza gęstość prawdopodobieństwa, że X – owa współrzędna cząstki zmieni się o Δ. Jest ona różna od zera dla bardzo małych wartości Δ oraz spełnia warunek:

$$\phi(\Delta) = \phi(-\Delta).$$

Ruch Browna

Kolejnym krokiem jest śledzenie zależności współczynnika dyfuzji od $\phi(\Delta)$.

- ograniczamy się do przypadku, w którym liczba cząstek ν na jednostkę objętości zależy jedynie od x i t: $\nu = f(x, t)$.
- Obliczenie rozkładu cząstek w chwili $t + \tau$ na podstawie znajomości rozkładu w chwili t:
  - na podstawie definicji $\phi(\Delta)$ dostajemy liczbę cząstek, które w chwili $t + \tau$ mają x-owe współrzędne z przedziału $x, x + dx$:

$$f(x, t + \tau)dx = dx \int_{-\infty}^{\infty} f(x + \Delta, t)\phi(\Delta)d\Delta.$$

odpowiednik *równania Chapmana – Kolmogorova*: niezależność wartości przemieszczenia Δ od historii ruchu; wystarczy znać położenie cząstki w chwili t, żeby znaleźć położenie cząstki w chwili $t + \tau$

Ruch Browna

- Ponieważ τ jest wciąż bardzo małe, możemy rozwinąć funkcję $f(x, t + \tau)$ w szereg:

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f(x, t)}{\partial t}.$$

- Dalej, możemy rozwinąć $f(x + \Delta, t)$ w potęgach Δ:

$$f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} + \ldots.$$

Ruch Browna

- Po podstawieniu otrzymujemy:

$$f + \frac{\partial f}{\partial \tau}\tau = f\int_{-\infty}^{\infty}\phi(\Delta)d\Delta + \frac{\partial f}{\partial x}\int_{-\infty}^{\infty}\Delta\phi(\Delta)d\Delta$$

$$+\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\Delta^2}{2}\phi(\Delta)d\Delta.$$

Z uwagi na $\phi(\Delta) = \phi(-\Delta)$, całka

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Delta\phi(\Delta)d\Delta = 0.$$

- Korzystamy z warunku normalizacji:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi(\Delta)d\Delta = 1,$$

Ruch Browna

- kładąc
$$\frac{1}{\tau}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\Delta^2}{2}\phi(\Delta)d\Delta = D,$$
znajdujemy
$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2},$$
Otrzymane równanie różniczkowe opisuje dyfuzję cząstki, a stała D jest współczynnikiem dyfuzji.

Ruch Browna

Rozwiązanie jest postaci:

$$f(x,t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi D}} \frac{e^{-x^2/4Dt}}{\sqrt{t}}.$$

Średnie przemieszczenie λ_x w kierunku x:

$$\lambda_x = \sqrt{x^2} = \sqrt{2Dt}.$$

Ruch Browna

Wyprowadzenie Einsteina jest oparte na założeniu, że zderzenia mają miejsce w chwilach $0, \tau, 2\tau, 3\tau, \ldots$ i otrzymane równanie na rozkład $f(x, t)$ i jego rozwiązanie są rozumiane jako przybliżenia, w których τ jest tak mały, że t może być uważane za ciągłą zmienną.

Proces Wienera

- Ruch Browna - to ruch, który jest bardzo nieregularny, trajektoria nie ma stycznej: co matematycznie oznacza, że trajektoria jest prawie wszędzie ciągła, ale nigdzie nie jest różniczkowalna (Wiener, 1923).
- Proces Wienera $W(t)$ (reprezentujący położenie cząstki Browna) spełnia poniższe równanie:

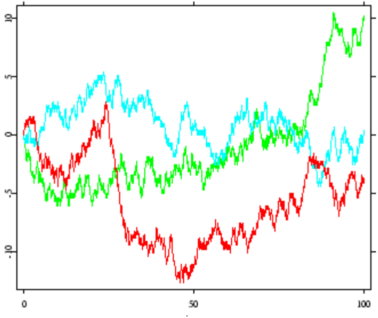
$$\frac{\partial}{\partial t} p(w, t | w_0, t_0) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial w^2} p(w, t | w_0, t_0)$$

  i jest to dokładnie to samo równanie różniczkowe, które wyprowadził Einstein (funkcja $f(x, t)$ w wyprowadzeniu Einsteina jest w istocie prawdopodobieństwem warunkowym $p(w, t|0, 0)$), gdzie $D = 1$. Proces Wienera jest zatem ruchem Browna.

Proces Wienera

- nieregularność

oś y: proces W(t), oś x: t



- nieróżniczkowalność
  pojedyncza trajektoria $W(t)$ jest ciągła (gdy $\Delta t \to 0$, $W(t + \Delta t) \to W(t)$), ale prawie nigdzie nie jest różniczkowalna $(|(W(t + \Delta t) - W(t))/\Delta t| \approx \infty)$
- oznacza, że prędkość cząstki Browna jest prawie zawsze nieskończona.

PROBLEM!

Proces Ornsteina-Uhlenbecka

Rozwiązanie:
Analiza ruchu cząstki Browna przy użyciu mniejszej skali czasowej. Przedziały czasu Δt uważa się za niewielkie w porównaniu z czasem, w którym następuje relaksacja prędkości. Są one jednak nadal duże w porównaniu z czasem trwania pojedynczego zderzenia badanej cząstki z cząstkami rozpuszczalnika. Ten bardziej realistycznym model ruchu Browna (lub też cząstki Reyleigha) jest nazywany procesem Ornsteina-Uhlenbecka, który otrzymujemy poprzez dodanie liniowego wyrazu opisującego dryft cząstki do równania dyfuzji:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(v,t) = \gamma \frac{\partial}{\partial v}(vp(v,t)) + \frac{1}{2} D \frac{\partial^2}{\partial v^2} p(v,t)$$

gdzie γ jest stałą, $V(t)$ - jest procesem opisującym prędkość cząstki.

Proces Ornsteina-Uhlenbecka

Dla zespołu identycznych cząstek Browna, które w $t = 0$ wszystkie znajdują się w położeniu $x = 0$ i których prędkości mają rozkład zgodny z rozkładem równowagowym położenie $X(t)$ jest procesem losowym danym przez

$$X(t) = \int_0^t V(t')dt'.$$

Proces $X(t)$ jest procesem gaussowskim. Jest całkowicie określony przez podanie jego pierwszego i drugiego momentu.
Nie jest to jednak proces Wienera! Co więcej proces $X(t)$ nie jest nawet procesem markowowskim, gdyż $X(t)$ jest związany z opisem w małej skali czasowej, charakterystycznej dla cząstki Rayleigha.

Proces Ornsteina-Uhlenbecka

W wielkiej skali czasowej jedynie różnice czasu dużo większe od czasu tłumienia prędkości równego $1/\gamma$ są dozwolone, a zatem:

$$t_2 - t_1 \gg \frac{1}{\gamma}.$$

W tym przybliżeniu $X(t)$ jest tożsame z rozwiązaniem dla ruchu Browna.

Równanie Langevina

Paul Langevin (1872-1946) fizyk francuski

Langevin zaprezentował nową metodę rozwiązania zagadnienia, całkowicie różną od Einsteina. Swoje rozumowanie oparł na poniższych przesłankach:

- z mechaniki statystycznej (równowaga termiczna):

$$\langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{1}{2} k T$$

gdzie T - temperatura bezwzględna, k - stała Boltzmanna.

Równanie Langevina

- Na cząstkę o masie m działają siły:
  - tarcie lepkie opisane tym samym wyrażeniem co w makroskopowej hydrodynamice:

    $$-6\pi\eta a \frac{dx}{dt}$$

    gdzie η jest lepkością a a jest średnicą sferycznej cząstki (założenie kształtu)
  - inna fluktuująca siła R, która reprezentuje nieustanne zderzenia cząstek roztworu z cząstką Browna. Wszystko co się o niej zakłada to to, że powinna z równym prawdopodobieństwem przyjmować dodatnie jak i ujemne wartości.

Równanie Langevina

Równanie ruchu jest dane równaniem Newtona z siłą losową R:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\eta a\frac{dx}{dt} + R,$$

po pomnożeniu przez x, mamy:

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}(x^2) - mv^2 = -3\pi\eta a\frac{d(x^2)}{dt} + xR,$$

gdzie $v = dx/dt$. Następnie średniujemy po dużej liczbie różnych cząstek i otrzymujemy:

$$\frac{m}{2}\frac{d^2\langle x^2\rangle}{dt^2} + 3\pi\eta a\frac{d\langle x^2\rangle}{dt} = kT,$$

gdzie wyraz $\langle xR\rangle = 0$ - *na podstawie nieregularności wielkości R*

Równanie Langevina

Znajdujemy rozwiązanie:

$$\frac{d\langle x^2\rangle}{dt} = kT/(3\pi\eta a) + Ce^{-6\pi\eta a t/m},$$

gdzie C jest dowolną stałą. Langevin oszacował, że eksponenta dąży do zera w czasie rzędu 10^{-8} s (znacząco szybko) - pomijamy ten wyraz, mamy:

$$\langle x^2\rangle - \langle x_0^2\rangle = [kT/3\pi\eta a]\, t,$$

co jest tożsame z równaniem otrzymanym niezależnie przez Einsteina przy uwzględnieniu, że:

$$D = kT/(6\pi\eta a).$$

Równanie Langevina

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\eta a\frac{dx}{dt} + R$$

Każde z rozwiązań równania Langevina reprezentuje inną losową trajektorię. Korzystając z podstawowych własności funkcji losowej R możemy otrzymać mierzalne rezultaty.

Równanie Langevina

Porównanie

- Einstein założył *explicite*, że w wystarczająco dużej skali czasu zmiana Δ jest niezależna od poprzedniej wartości Δ (markowowskość).
- U Langevin'a zawarte *implicite* poprzez położenie $\langle xR \rangle = 0$ (nieregularność funkcji R) oraz założenie o statystycznej niezależności x i R.

Ruch Browna - komentarz

- rozróżnienie pomiędzy szumem *wewnętrznym* a *zewnętrznym* w układzie:
  - *szum zewnętrzny* - są to fluktuacje, które powstały w układzie pod każdym względem deterministycznym wskutek przyłożenia siły losowej, o której zakładamy, że znamy jej własności stochastyczne;
  - *szum wewnętrzny* - sam układ jako taki składa się z oddzielnych cząstek, a szum jest właściwy dla samego mechanizmu, który wywołuje ewolucję stanu układu i nie można go oddzielić od równań ruchu;
  - Przykład. Cząstka Browna wraz z otaczającą ją cieczą stanowi zamknięty układ fizyczny z szumem wewnętrznym. Jednakże Langevin potraktował tę cząstkę jako układ mechaniczny, na który działa siła wywierana przez ciecz. Siłę tę rozłożył na deterministyczną siłę tłumienia oraz na siłę losową, którą traktował jako siłę zewnętrzną.

Literatura

- C.W.Gardiner, *Hanbook of stochastic methods* (1983)
- N. G. van Kampen, *Procesy stochastyczne w fizyce i chemii* (1990)
- P.F. Góra, *Sto lat teorii ruchw Browna* (2005)