Teoria ruchów Browna

w podejściu Einsteina i Smoluchowskiego

Jakub Mielczarek   Marek Tylutki

Fizyka Teoretyczna IV rok

16 Października, 2006

Nieregularne ruchy mikroskopijnych drobin zawieszonych w cieczy były znane na długo przed tym, zanim botanik Robert Brown opublikował swoje obserwacje w 1828 roku, ale to on jako pierwszy podkreślił powszechność tego zjawiska i udowodnił, że ruchy te nie są przejawem życia.

O ruchu cząstek zawieszonych w cieczach w spoczynku, wynikającym z molekularno-kinetycznej teorii ciepła

Ciśnienie osmotyczne

Energia swobodna

$$F = -\frac{R}{N_A} T \ln \int e^{-\frac{EN_A}{RT}} dp_1 \ldots dp_n = -\frac{RT}{N_A} \ln B$$

$$\begin{aligned} dB &= dx_1 dy_1 dz_1 \ldots dz_n \cdot J \\ dB' &= dx_1' dy_1' dz_1' \ldots dz_n' \cdot J' \end{aligned}$$

$$dx_1 dy_1 dz_1 \ldots dz_n = dx_1' dy_1' dz_1' \ldots dz_n'$$

$$\frac{dB}{dB'} = \frac{J}{J'}$$

$$\frac{dB}{B} = \frac{dB'}{B}$$

$$J = J'$$

$$B = \int J dx_1 ... dz_n = J V^{*n}$$

$$F = -\frac{RT}{N_A} (\ln J + n \ln V^*)$$

Ciśnienie osmotyczne

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N_A} = \frac{RT}{N_A} f$$

Dyfuzja małych kulek zawieszonych w cieczy

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -D\nabla f \\ \mathbf{j} &= f\mathbf{v} \end{aligned}$$

Siła tarcia działająca na kulę

$$\mathbf{F} = \underbrace{6\pi\nu a}_{\text{ruchliwosc}-\eta} \mathbf{v}$$

$$\frac{f(x)F}{6\pi\nu a} - D\frac{\partial f(x)}{\partial x} = 0$$

$$\begin{aligned} F &= -\frac{\partial U(x)}{\partial x} \\ f(x) &= f(0)e^{-U(x)/kT} \\ k &= \frac{R}{N_A} \end{aligned}$$

Współczynnik dyfuzji

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\nu a}$$

Równanie dyfuzji

$$t \rightarrow t + \tau \quad \Longleftrightarrow \quad x \rightarrow x + \Delta$$

Rozkład przesunięć Δ

$$\phi(\Delta) d\Delta = \frac{dN}{N}$$

Własności

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta) d\Delta &= 1 \\ \phi(\Delta) &= \phi(-\Delta) \end{aligned}$$

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

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

$$\begin{aligned} f(x,t+\tau) &= f(x,t)+\tau\frac{\partial f}{\partial t} \\ f(x+\Delta,t) &= f(x,t)+\Delta\frac{\partial f(x,t)}{\partial x}+\frac{\Delta^2}{2!}\frac{\partial^2 f(x,t)}{\partial x^2}+\ldots \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
f+\tau\frac{\partial f}{\partial t} &= f\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta\phi(\Delta)}_{=1}+\frac{\partial f}{\partial x}\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta\Delta\phi(\Delta)}_{=0,\ \text{bo}\ \phi(\Delta)=\phi(-\Delta)}+\\
&+ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta\frac{\Delta^2}{2}\phi(\Delta)}_{=D\tau}+\ldots
\end{aligned}
$$

Równanie Dyfuzji

$$
\frac{\partial f}{\partial t}=D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}
$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

Warunki brzegowe

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x,t)dx &= N \\ \lim_{t \to 0} f(x,t) &= N\delta(x) \end{aligned}$$

Rozwiązanie równania dyfuzji

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

Średnie przesunięcie cząstek zawiesiny

$$\lambda_x = \sqrt{\bar{x}^2} = \sqrt{2Dt}$$
$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\nu a}$$

$$\lambda_x = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{1}{3\pi\nu a}}$$

Przykład

Dla wody w temperaturze $T = 17^0 C$, $\nu = 1.35 \cdot 10^{-2}$, t = 1 s i $2a = 0.001$ mm otrzymujemy
$\lambda_x = 0.8\ \mu$m

On the mean path of molecules of gas and its relationship to the theory of diffusion

- Marian Smoluchowski wyprowadził makroskopowe, obserwowalne efekty z rozważań wyłącznie mikroskopowych (procesy stochastyczne)
- argument za cząsteczkową budową materii

Dwa możliwe podejścia:

1. Pytamy o odległość pomiędzy punktem startowym i końcowym po n odbiciach (łatwiejsze do policzenia)
2. Pytamy o odległość przebytą po czasie t (stosuje sie również do oddzialywań międzycząsteczkowych jak r^{α})

Oba podejscia stają się równoważne dla dużych n oraz t.

Załozenia

1. Cząstki posiadają tę samą prędkość (c) (średnia droga swobodna jest stała λ)
2. Po zderzeniu prawdopodobieństwo ruchu jest izotropowe (środek masy zderzających się cząstek pozostaje w spoczynku)

Prawdopodobieństwo pierwszego zderzenia

Rozkład prawdopodobienstwa dla drogi pokonanej przez czastkę:

$$p = e^{-\frac{\rho}{\lambda}}$$

Prawdopodobieństwo kolejnego zderzenia w przedziale $[x \ldots x + dx]$ wynosi:

$$p_1(x) = \frac{1}{2\lambda} \int_{|x|}^{\infty} d\rho \frac{e^{\frac{-\rho}{\lambda}}}{\rho}$$

Prawdopodobieństwo n-tego zdarzenia

$$p_n(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dz p_{n-1}(z) p_1(x-z)$$

Prawdopodobieństwo n-tego zdarzenia

$$\begin{aligned} p_n(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dz p_{n-1}(z) p_1(x-z) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{d}{dz}\left(\int p_{n-1}(z)\right) p_1(x-z) \end{aligned}$$

Prawdopodobieństwo n-tego zdarzenia

$$
\begin{aligned}
p_n(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dz p_{n-1}(z) p_1(x-z) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{d}{dz}\left(\int p_{n-1}(z)\right) p_1(x-z) \\
&= \underbrace{\left(\int p_{n-1}(\xi) d\xi\right) p_1(x-z)\Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \\
& \int_{-\infty}^{\infty} dz \left(\int^{z} d\xi p_{n-1}(\xi) p'(x-z)\right)
\end{aligned}
$$

Prawdopodobieństwo n-tego zdarzenia

$$
\begin{aligned}
p_n(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dz p_{n-1}(z) p_1(x-z) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{d}{dz}\Big(\int p_{n-1}(z)\Big) p_1(x-z) \\
&= \underbrace{\Big(\int p_{n-1}(\xi) d\xi\Big) p_1(x-z)\Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \\
& \int_{-\infty}^{\infty} dz \Big(\int^{z} d\xi p_{n-1}(\xi) p'(x-z)\Big) \\
&= \Big| z = x - y \Big| = -\int_{-\infty}^{\infty} dy p_1'(y) \int^{x-y} d\xi p_{n-1}(\xi)
\end{aligned}
$$

$$p_1(x) = \frac{1}{2\lambda} \int_{|x|}^{\infty} d\rho \frac{e^{\frac{-\rho}{\lambda}}}{\rho}$$

$$p_1(x) = \frac{1}{2\lambda}\int_{|x|}^{\infty} d\rho \frac{e^{\frac{-\rho}{\lambda}}}{\rho}$$

Ze znanego juz nam wzoru na $p_1(x)$:

$$p_1'(y) = -\frac{1}{2\lambda}\frac{e^{\frac{-|y|}{\lambda}}}{y}$$

$$p_1(x) = \frac{1}{2\lambda} \int_{|x|}^{\infty} d\rho \frac{e^{\frac{-\rho}{\lambda}}}{\rho}$$

Ze znanego juz nam wzoru na $p_1(x)$:

$$p_1'(y) = -\frac{1}{2\lambda} \frac{e^{\frac{-|y|}{\lambda}}}{y}$$

Możemy podstawić to do równania na p_n.

$$p_n(x) \quad = \quad -\int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{1}{2\lambda} \frac{e^{\frac{-|y|}{\lambda}}}{y} \int^{x-y} dz p_{n-1}(z)$$

$$
\begin{aligned}
p_n(x) &= -\int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{1}{2\lambda} \frac{e^{\frac{-|y|}{\lambda}}}{y} \int^{x-y} dz p_{n-1}(z) \\
&= -\frac{1}{2\lambda} \left(\int_{-\infty}^{0} + \int_{0}^{\infty} \right) dy \frac{e^{\frac{-|y|}{\lambda}}}{y} \int^{x-y} dz p_{n-1}(z)
\end{aligned}
$$

$$\begin{aligned}
p_n(x) &= -\int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{1}{2\lambda} \frac{e^{\frac{-|y|}{\lambda}}}{y} \int^{x-y} dz p_{n-1}(z) \\
&= -\frac{1}{2\lambda} \left(\int_{-\infty}^{0} + \int_{0}^{\infty} \right) dy \frac{e^{\frac{-|y|}{\lambda}}}{y} \int^{x-y} dz p_{n-1}(z) \\
&= -\frac{1}{2\lambda} \int_{0}^{\infty} dy \frac{e^{\frac{-y}{\lambda}}}{y} \left\{ \int^{x-y} - \int^{x+y} \right\} dz p_{n-1}(z)
\end{aligned}$$

Transformata Fouriera

W celu wyliczenia tej całki wygodnie posłużyć się Transformatą Fouriera.

Transformata Fouriera

W celu wyliczenia tej całki wygodnie posłużyć się Transformatą Fouriera.
Dla p_1 FT przyjmuje postać:

$$p_1(x) = \frac{1}{2\lambda}\int_{|x|}^{\infty} d\rho \frac{e^{\frac{-\rho}{\lambda}}}{\rho}$$

$$p_1 = \frac{1}{\pi}\int dk\, p(k)\cos(kx) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} dk \cos(kx)\frac{\phi(k)}{\lambda k}$$

$$\phi(k) = \int_0^{\infty} dx \sin(kx)\frac{e^{\frac{-x}{\lambda}}}{x}$$

$$p_2(x) = -\frac{1}{2\lambda}\int_0^\infty \frac{e^{\frac{-y}{\lambda}}}{y} \underbrace{\left\{\int^{x-y} - \int^{x+y}\right\} dz \frac{1}{\pi\lambda}\int_0^\infty dk \cos(kz)\frac{\phi(k)}{k}}_{(*)}$$

$$p_2(x) = -\frac{1}{2\lambda}\int_0^\infty \frac{e^{\frac{-y}{\lambda}}}{y} \underbrace{\left\{\int^{x-y} - \int^{x+y}\right\} dz \frac{1}{\pi\lambda}\int_0^\infty dk \cos(kz)\frac{\phi(k)}{k}}_{(*)}$$

$$(*) = \int_0^\infty dk \frac{\phi(k)}{k}\frac{1}{k}\left\{\sin(k(x-y)) - \sin(k(x+y))\right\}$$

$$p_2(x) = -\frac{1}{2\lambda}\int_0^\infty \frac{e^{\frac{-y}{\lambda}}}{y} \underbrace{\left\{\int^{x-y} - \int^{x+y}\right\} dz \frac{1}{\pi\lambda}\int_0^\infty dk\cos(kz)\frac{\phi(k)}{k}}_{(*)}$$

$$(*) = \int_0^\infty dk \frac{\phi(k)}{k}\frac{1}{k}\{\sin(k(x-y)) - \sin(k(x+y))\}$$

$$p_2(x) = \frac{1}{2\pi\lambda^2}\underbrace{\int_0^\infty dy \frac{e^{\frac{-y}{\lambda}}}{y}\int_0^\infty dk \frac{\phi(k)}{k^2} 2\cdot\sin(ky)}_{\phi(k)} cos(kx)$$

$$p_2(x) = -\frac{1}{2\lambda}\int_0^\infty \frac{e^{\frac{-y}{\lambda}}}{y} \underbrace{\left\{\int^{x-y} - \int^{x+y}\right\} dz \frac{1}{\pi\lambda}\int_0^\infty dk \cos(kz)\frac{\phi(k)}{k}}_{(*)}$$

$$(*) = \int_0^\infty dk \frac{\phi(k)}{k}\frac{1}{k}\left\{\sin(k(x-y)) - \sin(k(x+y))\right\}$$

$$p_2(x) = \frac{1}{2\pi\lambda^2}\underbrace{\int_0^\infty dy \frac{e^{\frac{-y}{\lambda}}}{y}\int_0^\infty dk \frac{\phi(k)}{k^2} 2\cdot\sin(ky)}_{\phi(k)} cos(kx)$$

$$= \frac{1}{\pi\lambda^2}\int_0^\infty \left[\frac{\phi(k)}{k}\right]^2 \cos(kx)$$

Wzór na dowolne prawdopodobieństwo p_n

$$p_n(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} dk \left[\frac{\phi(k)}{\lambda k}\right]^n \cos(kx)$$

Wzór na dowolne prawdopodobieństwo p_n

$$p_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dk \left[\frac{\phi(k)}{\lambda k} \right]^n \cos(kx)$$

Obliczmy funkcię ϕ w przybliżeniu:

Wzór na dowolne prawdopodobieństwo p_n

$$p_n(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty dk \left[\frac{\phi(k)}{\lambda k}\right]^n \cos(kx)$$

Obliczmy funkcię ϕ w przybliżeniu:

$$\begin{aligned}
\phi(q) &= \int_0^\infty dx \sin(qx) \frac{e^{\frac{-x}{\lambda}}}{x} \\
&= \int_0^\infty dx \frac{e^{\frac{-x}{\lambda}}}{x}\left\{qx - \frac{(qx)^3}{3!} + \frac{(qx)^5}{5!} + \dots\right\} \\
&= \left| \int_0^\infty e^{-\beta x} x^n = n! \beta^{-(n+1)} \right| \\
&= \int_0^\infty d(qx) e^{-\frac{qx}{q\lambda}} \left\{1 - \frac{(qx)^2}{3!} \dots\right\} = q\lambda \left\{1 - \frac{(qx)^2}{3}\right\}
\end{aligned}$$

W granicy dużej liczby zderzeń:

W granicy dużej liczby zderzeń:

$$
\begin{aligned}
p_n(x) &= \frac{1}{\pi}\int_0^\infty dk \cos(kx)\left(1-\frac{(k\lambda)^2 n}{3n}\right)^n \\
&\xrightarrow{n\to\infty} \frac{1}{\pi}\int_0^\infty dk \cos(kx) e^{\frac{-(k\lambda)^2 n}{3}}
\end{aligned}
$$

W granicy dużej liczby zderzeń:

$$
\begin{aligned}
p_n(x) &= \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} dk \cos(kx) \left(1 - \frac{(k\lambda)^2 n}{3n}\right)^n \\
&\xrightarrow{n\to\infty} \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} dk \cos(kx) e^{\frac{-(k\lambda)^2 n}{3}} \\
&= \frac{1}{2\lambda}\sqrt{\frac{3}{\pi n}} e^{-\frac{3x^2}{4\lambda^2 n}}
\end{aligned}
$$

Dla jednego wymiaru:

$$p_n(x) = \frac{1}{2\lambda}\sqrt{\frac{3}{\pi n}}e^{-\frac{3x^2}{4\lambda^2 n}}$$

Dla jednego wymiaru:

$$p_n(x) = \frac{1}{2\lambda}\sqrt{\frac{3}{\pi n}}e^{-\frac{3x^2}{4\lambda^2 n}}$$

Dla trzech wymiarów przestrzennych:

$$p_n(\vec{x}) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\right)^3 e^{-\frac{\beta^2\vec{x}^2}{t}}$$

Gdzie $\beta \overset{OZN}{=} \sqrt{\frac{3}{4c\lambda}}$

Otrzymujemy zwykłe rozwiązanie równania dyfuzji !!

Otrzymujemy zwykłe rozwiązanie równania dyfuzji !!

$$
\begin{aligned}
\psi(\vec{x}, t) &= \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\right)^3 \int d^3x' \psi_0(\vec{x'}) e^{-\frac{\beta^2(\vec{x}-\vec{x'})^2}{t}} \\
&= \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi} t^{3/2}} \int_0^\infty \psi_0(r) e^{\frac{-\beta^2 r^2}{t}} r^2 dr
\end{aligned}
$$

$$
\partial_t \psi(x, t) = D\nabla^2 \psi(x, t) \qquad \Rightarrow \qquad D = \frac{1}{4\beta^2} = \frac{c\lambda}{3}
$$

Otrzymujemy zwykłe rozwiązanie równania dyfuzji !!

$$\begin{aligned}\psi(\vec{x},t) &= \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\right)^3 \int d^3x' \psi_0(\vec{x'}) e^{-\frac{\beta^2(\vec{x}-\vec{x'})^2}{t}} \\ &= \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi} t^{3/2}} \int_0^\infty \psi_0(r) e^{\frac{-\beta^2 r^2}{t}} r^2 dr\end{aligned}$$

$$\partial_t \psi(x,t) = D\nabla^2\psi(x,t) \qquad \Rightarrow \qquad D = \frac{1}{4\beta^2} = \frac{c\lambda}{3}$$

Nie uwzględniamy nieizotropowości ruchu cząstki po odbiciu (*persistence of velocity*)