

Fizyka statystyczna

Równanie Fokkera-Plancka, ruchy Browna i dyfuzja

P. F. Góra

<http://th-www.if.uj.edu.pl/zfs/gora/>

2023

Równanie master dla ciągłych rozkładów prawdopodobieństwa

Mamy równanie master dla ciągłych rozkładów prawdopodobieństwa:

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \int \left(W(y|y')P(y', t) - W(y'|y)P(y, t) \right) dy'. \quad (1)$$

$W(y|y')$ jest prawdopodobieństwem przejścia na jednostkę czasu ze stanu y' do stanu y . Potraktujmy je jako funkcję stanu początkowego i przesunięcia:

$$W(y|y') = W(y'; r), \quad r = y - y'. \quad (2)$$

W tych oznaczeniach równanie master przyjmuje postać

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \int W(y - r; r)P(y - r, t)dr - P(y, t) \int W(y; -r)dr. \quad (3)$$

Interesuje nas co dzieje się dla *małych* przeskoków.

Założenie o małych przeskokach oznacza, że

- $W(y'; r)$ jako funkcja r ma ostre maksimum w zerze,
- $W(y'; r)$ zmienia się powoli jako funkcja y' ,
- $P(y, t)$ także zmienia się powoli jako funkcja y .

Przy tych założeniach rozwijamy funkcję podcałkową w pierwszym wyrazie prawej strony (3) w szereg Taylora po r do drugiego rzędu, otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = & - \int r \frac{\partial}{\partial y} \{W(y; r)P(y, t)\} dr \\ & + \frac{1}{2} \int r^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \{W(y; r)P(y, t)\} dr . \end{aligned} \quad (4)$$

Zmieniwszy kolejność całkowania i różniczkowania w (4), otrzymamy następujące **równanie Fokkera-Plancka**:

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} \{A(y)P\} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \{B(y)P\}, \quad (5a)$$

$$A(y) = \int r W(y; r) dr, \quad (5b)$$

$$B(y) = \int r^2 W(y; r) dr. \quad (5c)$$

Równanie Fokkera-Plancka jest równaniem różniczkowym cząstkowym na zależną od czasu gęstość prawdopodobieństwa $P(y, t)$. $A(t)$ i $B(t)$ noszą nazwę **momentów przeskoku**. Są to, odpowiednio, wartość oczekiwana przesunięcia **na jednostkę czasu**, jeżeli wychodzimy ze stanu y , oraz wartość oczekiwana kwadratu takiego przesunięcia. Całkowania rozciągają się na całą dziedzinę możliwych przeskoków.

Biały szum gaussowski

Cząstka w bardzo krótkim przedziale czasowym $[t, t + \Delta t]$ wykonuje skok o długości $\xi(t)$ (dla uproszczenia założymy, że ruch jest jednowymiarowy), przy czym

$$\begin{cases} \xi(t) \text{ jest zmienną gaussowską} \\ \langle \xi(t) \rangle = 0 \\ \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \sigma^2 \delta(t - t') \end{cases} \quad (6)$$

Proces (6) nazywamy *gaussowskim białym szumem*. Przymiotnik “biały” pochodzi stąd, że funkcja korelacji nie wyróżnia żadnych częstości. Z ostatniego z warunków (6) wynika natychmiast, że

$$\langle (\xi(t))^2 \rangle = \sigma^2 \quad (7)$$

Bardzo ważny komentarz: Obecność delty Diraca w (6), a więc stwierdzenie, że w białym szumie gaussowskim nie ma żadnych korelacji czasowych, oznacza tyle, że wszelkie charakterystyczne skale czasowe obecne w *fizycznym* procesie, który *modelujemy* poprzez (6), są o wiele mniejsze, niż skale czasowe dostępne nam w pomiarze. Pomiary, odbywające się za pomocą jakiegoś procesu makroskopowego, są o wiele wolniejsze, niż “fundamentalne” procesy fizyczne. **W efekcie to, co obserwujemy, jest uśrednione po bardzo wielu zdarzeniach “fundamentalnych”.**

Przykład: Typowy pomiar fizyczny zajmuje rzędu $10^{-7} - 10^0$ s. Charakterystyczny czas wibracji atomów w sieci krystalicznej jest rzędu 10^{-15} s — ludzkość obecnie zbiera się do dokonywania pomiarów z taką dokładnością czasową. Cząstka brownowska doznaje w warunkach normalnych około 10^{21} zderzeń na sekundę. Interwałów czasowych rzędu 10^{-21} s nie jesteśmy w stanie mierzyć przy użyciu żadnej dostępnej nam aparatury.

Ruch Browna — matematyka

Niech cząstka wykonuje skoki modelowane przez (6). Natychmiast widać, że dla tego procesu momenty przeskoku (patrz (5)) wynoszą

$$A(t) = 0, \quad B(t) = \sigma^2,$$

a zatem równanie Fokkera-Plancka przybiera postać **równania dyfuzji**

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sigma^2 \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}, \quad (8)$$

którego rozwiązaniem z warunkiem początkowym $P(x, 0) = \delta(x)$ jest

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{x^2}{4Dt} \right], \quad (9)$$

gdzie $D = \sigma^2/2$. Jest to proces Wienera, o którym była mowa powyżej.

Fenomenologiczne uzasadnienie równania dyfuzji

Równanie dyfuzji było znane zanim sformułowano teorię procesów Markowa i zanim podano mikroskopowe wyjaśnienie ruchów Browna.

Przypuśćmy, że $B(y) = \text{const} = 2D$, a zamiast o prawdopodobieństwach, mówimy o zależnej od czasu gęstości jakiejś substancji, ϕ . Wówczas równanie Fokkera-Plancka przyjmuje postać równania ciągłości dla gęstości:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial y} = 0, \quad (10)$$

gdzie strumień J ma postać

$$J = -D \frac{\partial \phi}{\partial y} + A(y)\phi. \quad (11)$$

Można przyjąć, że równanie to, zwane pierwszym prawem Ficka, jest równaniem fenomenologicznym. Pod nieobecność dryfu ($A(y) \equiv 0$) głosi ono, że strumień jest proporcjonalny do gradientu gęstości i skierowany przeciwnie, niż gradient (dyfuzja stara się zniwelować gradienty).

W przypadku wielowymiarowym równanie dyfuzji (bez dryfu) ma postać

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \phi(\mathbf{x}, t) . \quad (12)$$

Cząstka Rayleigha

Przyjmijmy, że cząstkę brownowską obserwujemy w mniejszej skali czasowej: przedziały Δt są małe w porównaniu z czasem, w jakim następuje relaksacja *prędkości*. Cząstka podlega przy tym tłumieniu na skutek tarcia lepkości: siła oporu jest proporcjonalna do prędkości, ale ma przeciwny znak, $dv/dt = -\gamma v$. Mamy zatem

$$A(t) = \frac{\langle \Delta v \rangle}{\Delta t} = -\gamma v, \quad B(t) = a_2 = \text{const} = 2\gamma kT, \quad (13)$$

gdzie ostatnia równość pochodzi z klasycznej termodynamiki. Równanie Fokkera-Plancka przybiera postać

$$\frac{\partial P(v, t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial v} (vP) + \frac{a_2}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial v^2}. \quad (14)$$

Równanie to nazywane jest **równaniem Ornsteina-Uhlenbecka**. Jego rozwiązaniem równowagowym jest

$$P(v) = \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \exp\left[-\frac{M}{2kT}v^2\right]. \quad (15)$$

Procesowi Ornsteina-Uhlenbecka odpowiada funkcja przejścia

$$T_\tau(v_2|v_1) = \sqrt{\frac{M}{2\pi kT(1 - e^{-2\gamma\tau})}} \exp\left[-\frac{M}{kT} \frac{(v_2 - v_1 e^{-\gamma\tau})^2}{2(1 - e^{-2\gamma\tau})}\right] \quad (16)$$

Funkcja autokorelacji procesu Ornsteina-Uhlenbecka jest proporcjonalna do $\exp(-\gamma\tau)$. Można pokazać, że proces ten jest jedynym stacjonarnym, gaussowskim procesem Markowa.

Cząstka brownowska w polu grawitacyjnym

Niech na cząstkę brownowską działa doatkowa, stała siła, na przykład siła $-Mg$ działająca przeciwnie do pionowego położenia cząstki. Na cząstkę działa siła tarcia (lepkości), więc średnia prędość dryfu $-g/\gamma$, gdzie γ jest współczynnikiem tarcia. Ta prędość dodaje się do prędości cząstki brownowskiej, a więc mamy teraz

$$A(y) = -\frac{g}{\gamma}, \quad B(y) = 2D = \text{const}.$$

Równanie Fokkera-Plancka ma postać

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \frac{g}{\gamma} \frac{\partial P}{\partial y} + D \frac{\partial^2 P}{\partial y^2}. \quad (17)$$

Nie ma ono rozwiązania stacjonarnego. Jeśli jednak przyjmiemy, że w $y = 0$ jest ścianka odbijająca, równanie (17) wystarczy rozwiązać dla $y \geq 0$

z warunkiem, że strumień znika dla $y = 0$:

$$\frac{g}{\gamma} P + D \frac{\partial P}{\partial y} = 0 \text{ dla } y = 0. \quad (18)$$

Rozwiązaniem równowagowym jest

$$P(y) \sim \exp \left[-\frac{Mg}{kT} y \right]. \quad (19)$$

Jest to tak zwany *wzór barometryczny*.

Uwaga: Warunek znikania strumienia na ogół *nie działa* dla procesów wielowymiarowych!

Dyfuzja z barierami pochłaniającymi

Rozpatrujemy dyfuzję jednowymiarową. Weźmy pewien przedział $I = [x_1, x_2]$ i zdefiniujmy prawdopodobieństwo, że cząstka w chwili t znajduje się w przedziale I :

$$\mathcal{P}(t) = \int_I P(x, t) dx \quad (20)$$

Prawdopodobieństwo to spełnia

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = J(x_1, t) - J(x_2, t) \quad (21)$$

gdzie J jest strumieniem

$$J(x, t) = A(x)P(x, t) - \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \{B(x)P(x, t)\}. \quad (22)$$

Jest to uogólnienie poprzednio zdefiniowanego strumienia (11).

Stacjonarne rozwiązanie równania Fokkera-Plancka musi spełniać

$$\frac{d}{dx} \{A(x)P_{\text{st}}(x)\} - \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \{B(x)P_{\text{st}}\} = 0. \quad (23)$$

W przypadku dyfuzji swobodnej $A(x) = 0$, $B(x) = 2D$ i rozwiązanie stacjonarne musi spełniać

$$P_{\text{st}} = C_1 x + c_2 \quad (24)$$

Założmy, że w punktach x_1, x_2 znajdują się bariery odbijające, co oznacza, że *wewnątrz* przedziału I strumień musi zniknąć:

$$J_{\text{st}} = -D \frac{dP_{\text{st}}}{dx} = 0 \quad (25)$$

a zatem $C_1 = 0$, $C_2 = \text{const}$, czyli

$$P_{\text{st}}(x) = \begin{cases} \frac{1}{|x_2 - x_1|} & x \in I \\ 0 & x \notin I \end{cases} \quad (26)$$

Przypuśćmy teraz, że w x_1, x_2 znajdują się bariery **pochłaniające**. Wówczas $P_{st} = 0$, gdyż cząstka prędzej lub później zostanie pochłonięta przez którąś z barier.

Napływający strumień cząstek

Niech w x_1, x_2 nadal będą bariery pochłaniające, cząstka wykonuje dyfuzję swobodną, ale w punkcie $x_0 \in I$ wstrzykiwane są nowe cząstki. Równanie ciągłości ma postać

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = F \delta(x - x_0). \quad (27)$$

Stacjonarny rozkład prawdopodobieństwa spełnia

$$P_{\text{st}} = \begin{cases} C_1(x - x_1) & x < x_0 \\ C_2(x_2 - x) & x > x_0 \end{cases} \quad (28)$$

z warunkiem ciągłości w x_0 , co prowadzi do

$$C_1(x_0 - x_1) = C_2(x_2 - x_0) \quad (29)$$

Całkując równanie (27) dostajemy

$$F = \int_{x_0^-}^{x_0^+} J dx = -D \left[\left. \frac{dP_{\text{st}}}{dx} \right|_{x_0^+} - \left. \frac{dP_{\text{st}}}{dx} \right|_{x_0^-} \right] = D(C_2 + C_1). \quad (30)$$

Ostatecznie prawdopodobieństwo ma postać

$$P_{\text{st}} = \begin{cases} \frac{F}{D} \frac{L_+}{L} (x - x_1) & x < x_0 \\ \frac{F}{D} \frac{L_-}{L} (x_2 - x) & x > x_0 \end{cases} \quad (31)$$

gdzie $L = x_2 - x_1$, $L_+ = x_2 - x_0$, $L_- = x_0 - x_1$.

Wewnątrz przedziału I średnio znajduje się

$$N = \int_{x_1}^{x_2} P_{\text{st}}(x) dx = \frac{F}{2D} L_- L_+ \quad (32)$$

cząstek. Każda z cząstek opuści przedział I średnio po czasie równym średniej liczby cząstek podzielonej przez całkowity strumień wypływający. Z warunku stacjonarności całkowity strumień wypływający musi być równy strumieniowi wpływającemu, czyli średni czas wyjścia z przedziału wynosi

$$T_I = \frac{N}{F} = \frac{1}{2D} (x_0 - x_1)(x_2 - x_0). \quad (33)$$

Dyfuzja w polu sił zewnętrznych

Uogólniając przykład dyfuzji w jednorodnym polu grawitacyjnym, jeśli na cząstkę działa siła pochodząca od pewnego pola sił $F(y)$, równanie Fokkera-Plancka (w jednostkach fizycznych) przybiera postać

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = -\frac{1}{M\gamma} \frac{\partial}{\partial y} (F(y)P) + D \frac{\partial^2 P}{\partial y^2}. \quad (34)$$

Stacjonarne rozwiązanie równania Fokkera-Plancka

Rozważmy równanie Fokkera-Plancka w zewnętrznym polu sił (34). Jeżeli siły nie zależą od czasu, można zastanawiać się, czy istnieje rozwiązanie *stacjonarne*, czyli czy istnieje *niezależny od czasu rozkład prawdopodobieństwa* spełniający to równanie.

Równowaga może wystąpić wtedy, gdy wpływy zewnętrznego pola sił i sił stochastycznych prowadzących do dyfuzji w jakimś sensie się balansują. Praca wykonywana przez zewnętrzne siły musi być rozpraszana przez fluktuacje (mikroskopowy mechanizm tarcia), gdyż w przeciwnym razie zewnętrzne siły jakoś zmieniłyby układ. Efekt sił stochastycznych musi być powstrzymywany przez zewnętrzny potencjał, gdyż w przeciwnym wypadku układ zostałby zmodyfikowany na skutek dyfuzji. *Nie ma dyssypacji*

bez fluktuacji. Nie ma fluktuacji bez dyssypacji. Pomijając formalizm matematyczny, jest to istota *twierdzenia fluktuacyjno-dyssypacyjnego*.

Jeżeli rozwiązanie stacjonarne istnieje, $\frac{\partial P_{\text{st}}(y)}{\partial t} = 0$ i otrzymujemy

$$-\frac{1}{M\gamma}F(y)P_{\text{st}}(y) + D\frac{dP_{\text{st}}(y)}{dy} = 0, \quad (35)$$

którego rozwiązaniem jest

$$P_{\text{st}}(y) = \mathcal{N} \exp\left(\frac{1}{MD\gamma} \int F(y) dy\right), \quad (36)$$

gdzie $\mathcal{N} > 0$ jest stałą normalizacyjną. $P_{\text{st}}(y)$ jest rozkładem prawdopodobieństwa, a zatem

$$\mathcal{N} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{1}{MD\gamma} \int F(y) dy\right) dy = 1. \quad (37)$$

Istnienie całki w (37) jest warunkiem koniecznym istnienia stacjonarnego rozwiązania równania Fokkera-Plancka.

Dyfuzja w polu potencjału

Jeżeli pole sił, o jakim mowa była wyżej, jest potencjalne, $F(y) = -dU(y)/dy$ (w przypadku jednowymiarowym), (36) daje

$$P_{\text{st}}(y) = \mathcal{N} \exp\left(-\frac{1}{MD\gamma} U(y)\right), \quad (38)$$

a stałą \mathcal{N} także oblicza się z warunku normalizacji.

Przykład: Cząstki brownowskie w potencjale harmonicznym

Jeżeli gaz nieoddziałujących cząstek jest uwięziony w potencjale harmonicznym $U(y) = \frac{1}{2}ky^2$,

$$P_{\text{st}}(y) = \sqrt{\frac{k}{2\pi MD\gamma}} \exp\left(-\frac{ky^2}{2MD\gamma}\right). \quad (39)$$

Większość cząstek przebywa blisko centrum potencjału, ale istnieje niezerowe, choć **bardzo** małe, prawdopodobieństwo oddalenia się na dowolnie dużą odległość. Gaussowski rozkład (39) ma, rzecz jasna, skończoną średnią i skończoną wariancję. Gdyby kształt potencjału był inny tak, w ogólności, nie musiałoby być.

Jeśli w równaniu Fokkera-Plancka wyraz $B(y) \neq \text{const}$, analiza staje się znacznie trudniejsza. Oznacza to obecność *szumu parametrycznego*, a wynik zależy od **interpretacji procesu stochastycznego**: całki stochastyczne nie są dobrze zdefiniowane w sensie Riemanna i trzeba je dookreślić (interpretacja Ito, interpretacja Stratonowicza, interpretacja antykauzalna). Zagadnienie to wykracza poza ramy niniejszego wykładu.

Odkrycie ruchów Browna



Robert Brown
(1773–1858)
botanik szkocki

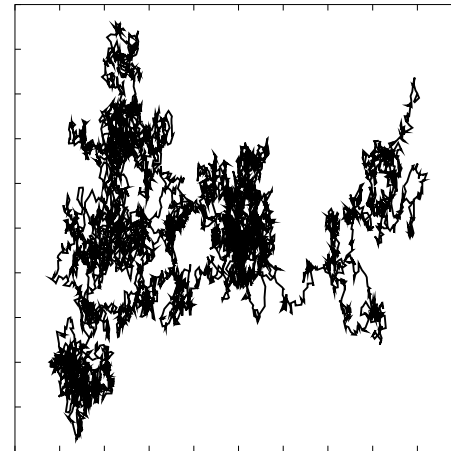
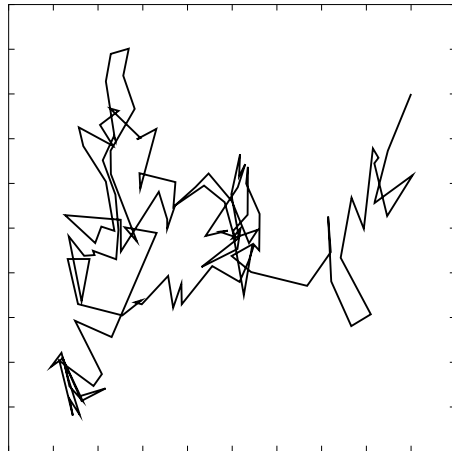
While examining the form of these particles immersed in water, I observed many of them very evidently in motion. . . These motions were such as to satisfy me, after frequently repeated observations, that they arose neither from currents in the fluid, nor from its gradual evaporation [konwekcja], but belonged to the particle itself.

Brown odkrył te ruchy w 1827, ale nie był pierwszy — już przed nim obserwowano mikroskopowe ruchy cząsteczek organicznych, ale przypisywano je jakiejś *sile życiowej*.

Brown obserwował ruchy żywych pyłków, obumarłych pyłków i zawiesiny nieorganicznej.

Dziwny charakter ruchów Browna

- Ruch bardzo nieregularny
- Trajektoria w różnych skalach czasowych wygląda podobnie



- Trajektoria nie zależy od historii
- Próby opisu w języku prędkości zawiodły.

Dwie prace, które wszystko wyjaśniły



Albert Einstein
(1879–1955)

A. Einstein, *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Ann. Phys. 17, 549–560 (1905).



Marian Smoluchowski
(1872–1917)

M. von Smoluchowski, *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*, Ann. Phys. 21, 756–780 (1906).

Mechanizm mikroskopowy

- Ruch wywołany jest zderzeniami z cząsteczkami rozpuszczalnika — ruchy Browna są obserwowalną manifestacją ruchów cieplnych
- Dlaczego efekty zderzeń “z lewej” i “z prawej” nie znoszą się? Znoszą się *statystycznie*, ale w każdej chwili występują *fluktuacje*, statystyczne odchylenia od średniej.
- Pomiedzy każdymi kolejnymi zarejestrowanymi położeniami nastąpiło *bardzo wiele* zderzeń elementarnych
- Proces zderzeń można (w dobrym przybliżeniu) opisywać jako ciągły w czasie
- Trajektorie są nieróżniczkowalne w żadnym punkcie
 - Ruchu nie da się scharakteryzować poprzez prędkość!
 - Druga zasada dynamiki $\left(\frac{d^2\vec{x}}{dt^2} = \frac{1}{m}\vec{F}(\vec{x}, t)\right)$ nie obowiązuje!
- Heurystyczne wyprowadzenie równania dyfuzji
- $\langle x \rangle = 0, \langle x^2 \rangle = 2Dt$

Bardzo prosty model

Rozpatrzmy gaz Boltzmann w stałej temperaturze. Obserwujemy jedną, wybraną cząstkę. Załóżmy, że pomiędzy zderzeniami wartość prędkości tej cząstki jest stała i wynosi v . Dla uproszczenia załóżmy także, że pomiędzy kolejnymi zderzeniami przebywa ona taki sam dystans, l . Wreszcie kierunek, w jakim cząstka porusza się po zderzeniu jest niezależny od kierunku, w którym poruszała się przed zderzeniem: zderzenia możemy traktować jako zdarzenia całkowicie losowe. Doznawszy N zderzeń cząstka jest w położeniu

$$\mathbf{X} = \sum_{i=1}^N \mathbf{x}_i, \quad (40)$$

gdzie \mathbf{x}_i są przesunięciami w kolejnych krokach, przy czym $|\mathbf{x}_i| = l$. Jest dość jasne, że

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\mathbf{X}}{N} = 0. \quad (41)$$

Natomiast

$$\begin{aligned} X^2 &= \mathbf{X} \circ \mathbf{X} = \sum_{i,j=1}^N \mathbf{x}_i \circ \mathbf{x}_j \\ &= l^2 \sum_{i,j=1}^N \cos \theta_{ij} = l^2 \sum_{i=1}^N \left(1 + \sum_{j \neq i} \cos \theta_{ij} \right). \end{aligned} \quad (42)$$

Kosinusy kątów pomiędzy różnymi przesunięciami możemy potraktować jak liczby losowe o rozkładzie jednostajnym w $[-1, 1]$. Ich uśredniona suma powinna zniknąć. Mamy zatem

$$\langle X^2 \rangle = l^2 N. \quad (43)$$

Założenie o stałej długości przesunięcia pomiędzy kolejnymi zderzeniami można złagodzić. Można założyć, że długości przesunięć dane są jakimś

rozkładem $g(l)$ (musi on posiadać wariancję), natomiast kierunki nadal pozostają niezależne. Wówczas zamiast powyższego wyrażenia otrzymamy

$$\langle X^2 \rangle = \langle l^2 \rangle N. \quad (44)$$

Jeśli $g(l)$ jest rozkładem Poissona

$$g(l) = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) \quad (45)$$

co oznacza całkowicie niezależne zderzenia, otrzymamy

$$\langle X^2 \rangle = 2\lambda^2 N = 2\lambda \langle v \rangle t \quad (46)$$

gdyż $\lambda N = \langle v \rangle t$. $\langle v \rangle$ jest średnią prędkością cząsteczek, a λ średnią drogą swobodną.

Dla cząsteczek powietrza $\langle v \rangle \sim 450$ m/s, $\lambda \sim 0.06$ μ m, co oznacza, że dyfundująca cząstka, przy braku turbulencji i dryfu, oddali się od punktu startowego o 1 m w ciągu ok. 5 godzin, a o 10 m w ciągu ok. 20 dni.

Cząstka w kąpeli cieplnej

Rozpatrujemy* cząstkę o hamiltonianie $H_0 = p^2/(2m) + \phi(q)$, oddziałującą harmonicznje z wielką liczbą oscylatorów harmonicznycch, stanowiących rodzaj kąpeli cieplnej; same oscylatory ze sobą nie oddziałują. Hamiltonian całego układu ma postać

$$H = \frac{p^2}{2m} + \phi(q) + \sum_{\alpha} \left[\frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2 \left(x + \frac{g_{\alpha}}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2} q \right)^2 \right], \quad (47)$$

gdzie g_{α} jest stałą sprzężenia z oscylatorem o indeksie α (pozostałe oznaczenia są oczywiste). Z (47) otrzymujemy równania ruchu

*Patrz tutaj

$$\dot{q} = \frac{p}{m} \quad (48a)$$

$$\dot{p} = -\frac{d\phi}{dq} - \sum_{\alpha} g_{\alpha} x_{\alpha} - \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2}{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2} q \quad (48b)$$

$$\dot{q}_{\alpha} = \frac{p_{\alpha}}{m_{\alpha}} \quad (48c)$$

$$\dot{p}_{\alpha} = -m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 q - g_{\alpha} q \quad (48d)$$

lub w postaci alternatywnej

$$m\ddot{q} = -\frac{d\phi}{dq} - \sum_{\alpha} g_{\alpha} x_{\alpha} - \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2}{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2} q, \quad (49a)$$

$$m_{\alpha} \ddot{x}_{\alpha} = -m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 q - g_{\alpha} q. \quad (49b)$$

Równania na x_{α} są “proste”. Są to liniowe równania niejednorodne. Rozwiążemy je, a rozwiązania wstawimy do pierwszego z równań (49). W tym

celu skorzystamy z transformaty Laplace'a:

$$\tilde{q}(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} q(t) dt \quad (50a)$$

$$\tilde{x}_\alpha(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} x_\alpha(t) dt \quad (50b)$$

gdzie $s \in \mathbb{C}$. Z własności transformaty Laplace'a

$$\int_0^{\infty} e^{-st} \ddot{x}_\alpha(t) dt = s^2 \tilde{x}_\alpha - s x_\alpha(0) - \dot{x}_\alpha(0). \quad (51)$$

Zatem

$$\tilde{x}(s) = \frac{s}{s^2 + \omega_\alpha^2} x_\alpha(0) + \frac{1}{s^2 + \omega_\alpha^2} \dot{x}_\alpha(0) - \frac{g_\alpha}{m_\alpha} \frac{1}{s^2 + \omega_\alpha^2} \tilde{q}(s). \quad (52)$$

Aby teraz znaleźć $x_\alpha(t)$, należy znaleźć transformatę odwrotną prawej strony równania (52). Pierwszy człon daje $\cos \omega_\alpha t$, drugi $(1/\omega_\alpha) \sin \omega_\alpha t$. Trzeci człon zawiera iloczyn transformaty sinusa i transformaty $q(t)$, a zatem jest *splotem* tych dwu funkcji. Ostatecznie

$$x_\alpha(t) = x_\alpha(0) \cos \omega_\alpha t + \frac{\dot{x}_\alpha(0)}{\omega_\alpha} \sin \omega_\alpha t - \frac{g_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha} \int_0^t q(\tau) \sin \omega_\alpha(t-\tau) d\tau. \quad (53)$$

Okazuje się, że ostatni człon wygodnie jest przedstawić w innej postaci

całkując przez części:

$$\begin{aligned} -\frac{g_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha} \int_0^t q(\tau) \sin \omega_\alpha(t - \tau) d\tau &= \frac{g_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \int_0^t \dot{q}(\tau) \cos \omega_\alpha(t - \tau) d\tau . \\ &- \frac{g_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha^2} [q(t) - q(0) \cos \omega_\alpha t] \end{aligned} \tag{54}$$

Zauważmy też, że $\dot{x}_\alpha(0) = p_\alpha(0)/m_\alpha$.

Zbierając wszystkie człony i podstawiając wyrażenie na $x_\alpha(t)$ do pierw-

szego z równań (49) otrzymujemy

$$\begin{aligned}
 m\ddot{q} = & -\frac{d\phi}{dq} - \sum_{\alpha} g_{\alpha} \left[\left(x_{\alpha}(0) + \frac{g_{\alpha}}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2} q(0) \right) \cos \omega_{\alpha} t + \frac{p_{\alpha}(0)}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}} \sin \omega_{\alpha} t \right] \\
 & - \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2} \int_0^t \dot{q}(\tau) \cos \omega_{\alpha}(t - \tau) d\tau .
 \end{aligned} \tag{55}$$

Zauważmy, że dzięki trickowi z całkowaniem przez części (54), pozbyliśmy się członu liniowego w q . Zmieńmy teraz kolejność całkowania i sumowania.

Definiujemy **jądro pamięci**:

$$\Gamma(t) = \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2} \cos \omega_{\alpha} t \tag{56}$$

oraz siłę stochastyczną[†]:

$$\xi(t) = - \sum_{\alpha} g_{\alpha} \left[\left(x_{\alpha}(0) + \frac{g_{\alpha}}{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2} q(0) \right) \cos \omega_{\alpha} t + \frac{p_{\alpha}(0)}{m_{\alpha} \omega_{\alpha}} \sin \omega_{\alpha} t \right] \quad (57)$$

W tej notacji równanie (55) przybiera postać

$$m\ddot{q} = - \frac{d\phi}{dq} - \int_0^t \Gamma(t - \tau) \dot{q}(\tau) d\tau + \xi(t). \quad (58)$$

Równanie (58) nosi nazwę uogólnionego równania Langevina (Generalized Langevin Equation, GLE).

[†]Na tym etapie “siła stochastyczna” jest w pełni deterministyczna ☺

Równanie (58) jest równaniem różniczkowo-całkowym. Opisuje ruch w potencjale $\phi(q)$, z nielokalnym (w czasie) członem tłumiącym oraz pod wpływem *zewnętrznej*, zależnej od czasu siły $\xi(t)$.

Nasze dotychczasowe rozważania są **ściśle**, dokładne: nie dokonywaliśmy żadnych przybliżeń, nie przyjmowaliśmy żadnych założeń upraszczających. *Teoretycznie*, znając wszystkie masy i częstości oscylatorów kąpieli, stałe sprzężenia i warunki początkowe, moglibyśmy próbować rozwiązywać — choćby numerycznie — równanie (58) tak, jak zostało ono sformułowane. Byłoby to jednak skrajnie niepraktyczne.

Siła stochastyczna

Zamiast rozpatrywać jakieś *konkretne*, niemożliwe do ustalenia warunki początkowe oscylatorów kąpeli cieplnej, będziemy uśredniać po zbiorze takich warunków. Niech symbol $\langle \dots \rangle$ oznacza taką średnią. Z samej postaci $\xi(t)$ (57) widać, że

$$\langle \dot{q}(0)\xi(t) \rangle = 0, \quad (59)$$

a dla licznych potencjałów — w szczególności dla takich, które nie zależą od nieparzystych potęg q — zachodzi także

$$\langle q(0)\xi(t) \rangle = 0. \quad (60)$$

W ten sposób “siła stochastyczna” (57) *statystycznie* nie zależy od warunków początkowych dla cząstki. Ponieważ nie chcemy, nie potrafimy śledzić wszystkich mikroskopowych stanów kąpeli cieplnej, deterministyczną, jak

dotąd, siłę stochastyczną zastępujemy procesem stochastycznym o zadanych własnościach. Ponieważ z analizy rozkładu kanonicznego wiemy, że odchylenia od średniej dla układu pozostającego w stanie równowagi[‡] mają charakter gaussowski, przyjmujemy, że $\xi(t)$ są gaussowskimi zmiennymi losowymi. Trzeba jeszcze określić funkcję korelacji takiego procesu.

[‡]Wyobraźmy sobie, że rozważana kąpiel ciepła sama jest w kontakcie z jakimś większym termostatem, który ustala jej temperaturę.

Jądro pamięci

Obecność w GLE, równanie (58), nielokalnego w czasie jądra pamięci odzwierciedla fakt, że kąpiel cieplna potrzebuje skończonego czasu na dostosowanie się do fluktuacji zmiennej dynamicznej q : Efektywna siła, z jaką kąpiel działa na układ, odzwierciedla *przeszłe* zachowania układu. Spodziewamy się jednak, że zachowania w **bardzo** odległej przeszłości nie będą wpływać na jego teraźniejsze zachowanie. Innymi słowy, “fizyczne” jądra pamięci powinny zanikać dla bardzo dużych czasów.

Średniując po warunkach początkowych, można pokazać, że

$$\langle \xi(0)\xi(t) \rangle = \sigma^2 \Gamma(t) \tag{61}$$

gdzie σ^2 jest pewną stałą, którą spróbujemy określić za chwilę. Istotą równania (61) jest stwierdzenie, że siła stochastyczna i jądro pamięci nie są dowolne, w tym sensie, że są ze sobą powiązane. **Funkcja korelacji siły stochastycznej jest**, z dokładnością do stałej multiplikatywnej, **równa jądro pamięci**. Postulujemy, że ta zależność musi być zachowana, gdy siłę stochastyczną zastąpimy gaussowskim procesem stochastycznym.

Powolna relaksacja

Przypuśćmy, że kąpiel cieplna bardzo wolno reaguje na fluktuacje w położeniu cząstki, q . Tak się może zdarzyć, gdy cząsteczki kąpeli są bardzo masywne w porównaniu z obserwowaną cząstką, $m \ll m_\alpha$. Wówczas, dla krótkich czasów, $\Gamma(t) \simeq \Gamma_0 = \text{const}$ i GLE przybiera postać

$$\begin{aligned} m\ddot{q} &\simeq -\frac{d\phi}{dq} - \int_0^t \Gamma_0 \dot{q}(\tau) d\tau + \xi(t) = -\frac{d\phi}{dq} - \Gamma_0(q(t) - q(0)) + \xi(t) \\ &= -\frac{d}{dq} \left(\phi + \frac{1}{2} \Gamma_0 (q - q(0))^2 \right) + \xi(t). \end{aligned} \quad (62)$$

W tym przypadku obecność pamięci (i tarcia) przejawia się jak obecność dodatkowego potencjału harmonicznego, mogącego uwięzić cząstki w pobliżu ich położen początkowych.

Znacznie ważniejsza jest przeciwna granica.

Szybka relaksacja

Jeśli kąpiel cieplna jest w stanie **bardzo** szybko, w granicy nieskończenie szybko, odpowiadać na fluktuacje zmiennej q , układ “nie pamięta” swoich przeszłych stanów. Dzieje się tak na przykład, gdy $m \gg m_\alpha$, jak to ma miejsce w przypadku cząstek brownowskich. Wówczas

$$\Gamma(t) = 2\gamma\delta(t), \quad (63)$$

a GLE przybiera postać

$$m\ddot{q} = -\frac{d\phi}{dq} - 2\gamma \int_0^t \dot{q}(\tau)\delta(\tau) d\tau + \xi(t) = -\frac{d\phi}{dq} - \gamma\dot{q} + \xi(t). \quad (64)$$

Odzyskaliśmy zwykłe, Stokesowskie tłumienie (siła tłumiąca jest proporcjonalna do prędkości). Oczywiście z uwagi na zależność (61), jeśli w układzie nie ma pamięci (czyli jeśli mamy do czynienia ze zwykłym, zlokalizowanym w czasie tłumieniem), także siła stochastyczna musi być δ -skorelowana, a zatem musi być białym szumem:

$$\langle \xi(0)\xi(t) \rangle = \sigma^2 \delta(t). \quad (65)$$

Przypadek przetłumiony

Bardzo często relaksacja jest ultra-szybka z uwagi na dużą wartość współczynnika tłumienia, γ . Taki przypadek jest uznawany za typowy, normalny. W takim wypadku zachodzi

$$|m\ddot{q}| \ll |\gamma\dot{q}| \quad (66)$$

Taki przypadek nazywamy *przetłumionym*. Wobec (66) człon inercyjny możemy zaniedbać i *uogólnione* równanie Langevina (64) przechodzi w

$$\dot{q} = -\frac{1}{\gamma} \frac{d\phi}{dq} + \frac{1}{\gamma} \xi(t). \quad (67)$$

(67) nosi nazwę równanie Langevina.

Równanie Fokkera-Plancka

Równaniu Langevina (67) odpowiada równanie Fokkera-Plancka

$$\frac{\partial P(q, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{1}{\gamma} \frac{d\phi}{dq} P \right) + \frac{\sigma^2}{\gamma^2} \frac{\partial^2 P}{\partial q^2}. \quad (68)$$

σ^2 jest tą samą stałą, która występuje w (65) i określa intensywność szumu. Rozwiązanie stacjonarne tego równania, jeśli istnieje[§], czyli jeśli jest normalizowalne, ma postać

[§]To znaczy, jeśli potencjał jest dostatecznie wiążący; już potencjał harmoniczny ma tę własność.

$$P(q) = \mathcal{N} \exp\left(-\frac{\gamma}{\sigma^2} \phi(q)\right). \quad (69)$$

Oczekujemy, że jeśli układ jest w równowadze z kąpielą cieplną o temperaturze T , rozkład ten będzie mieć charakter Boltzmannowski, $P \sim \exp(-\phi/k_B T)$. W takim wypadku musi zachodzić

$$\sigma^2 = \frac{k_B T}{\gamma}. \quad (70)$$

Związek (70) nosi nazwę relacji Einsteina-Smoluchowskiego. Wiąże on temperaturę, natężenie fluktuacji i współczynnik tłumienia. Jego fizyczną

treścią jest, że *nie ma dyssypacji bez szumu i nie ma szumu bez dyssypacji*.

Relacja Einsteina-Smoluchowskiego łączy współczynniki transportu (σ^2 , γ), których obecność wiąże się z makroskopowym brakiem równowagi, z równowagową energią termiczną. Oznacza to, że (milcząco) przyjęliśmy założenie, że *lokalnie* warunki równowagi obowiązują.

Twierdzenie fluktuacyjno-dyssypacyjne

Spróbujmy uogólnić relację Einsteina-Smoluchowskiego. Tak zależność (61), jak i jej szczególna postać (65), wzięte dla $t=0$, określają intensywność szumu. Nie zależy ona od pamięci szumu, czyli od czasowej zależności funkcji korelacji. To, co uzyskaliśmy dla szumu białego, możemy uogólnić na szum z dowolną pamięcią. W miejsce zależności (61) otrzymamy wówczas

$$\langle \xi(0)\xi(t) \rangle = k_B T \left(\frac{1}{\gamma} \Gamma(t) \right). \quad (71)$$

Czynnik $1/\gamma$ możemy włączyć do jądra pamięci. Wyrażenie (71) nosi nazwę **twierdzenia fluktuacyjno-dyssypacyjnego**, a przedstawione wyżej rozważania służyły do jego heurystycznego (bo, mimo wszystko, nie ścisłego) uzasadnienia.

Uwagi

1. Powyższe rozważania są słuszne dla kąpieli cieplnej złożonej z nieoddziałujących oscylatorów harmonicznym, sprzężonych harmonicznie do obserwowanej cząstki. Ważne, że uzyskane wyniki — uogólnione równanie Langevina, równanie Langevina, twierdzenie fluktuacyjno-dyssypacyjne - nie zależą od charakteru potencjału $\phi(q)$, opisującego cząstkę odsprzęgniętą od kąpieli: formalny kształt tych wyrażeń jest taki sam dla (prawie) dowolnego, fizycznie sensownego potencjału. Na ogół przemilcza się założenie o charakterze kąpieli i przyjmuje się, że na cząstkę działa gaussowski szum o korelacjach czasowych odpowiadających jądro pamięci. Można *próbować* rozważać inne postacie kąpieli cieplnej, ale jest to bardzo trudne i analitycznie niewykonalne (trzeba robić pewne dodatkowe przybliżenia). W takich przypadkach twierdzenie fluktuacyjno-dyssypacyjne może mieć inną postać, chociaż oczekujemy, że w granicy powinno dążyć do postaci (71).
2. Podejście to można uogólnić na przypadek wielowymiarowy, gdzie zamiast jednej zmiennej q mamy wektor \mathbf{q} , a zamiast siły deterministycznej $-d\phi/dq$ mamy $-\nabla\Phi(\mathbf{q})$. W takim wypadku szum (siła stochastyczna) także musi mieć charakter wektorowy, jądro pamięci jest pewną macierzą, a twierdzenie fluktuacyjno-dyssypacyjne dotyczy macierzy kowariancji szumu.

Czas wyjścia

Cząstka startuje z punktu $x_0 \in I = [x_1, x_2]$ w chwili t_0 . Prawdopodobieństwo, że pozostanie w tym przedziale w chwili t wynosi

$$\mathcal{P}_{x_0}(t) = \int_{x_1}^{x_2} W(x_0, t_0 | x, t) dx \quad (72)$$

gdzie $W(x_0, t_0 | x, t)$ jest prawdopodobieństwem przejścia z (x_0, t_0) do (x, t) . **Równanie (72) jest słuszne tylko w przypadku**, gdy cząstka nie może wrócić do przedziału I , gdy go opuści, a więc **gdy w x_1, x_2 znajdują się bariery pochłaniające lub odbijające**. Zachodzi

$$\mathcal{P}_{x_0}(t) = \int_t^{\infty} \left(-\frac{\partial \mathcal{P}_{x_0}(\tau)}{\partial \tau} \right) d\tau. \quad (73)$$

Średni czas wyjścia wynosi

$$\langle T_I \rangle = \int_0^\infty \tau \left(-\frac{\partial \mathcal{P}_{x_0}(\tau)}{\partial \tau} \right) d\tau = \int_0^\infty \mathcal{P}_{x_0}(\tau) d\tau \quad (74)$$

Rozpatrzmy dyfuzję, w której dryf $A(x)$ nie zależy od czasu, natomiast $B(x) = 2D = \text{const}$. Wówczas mamy równanie Fokkera-Plancka

$$\frac{\partial \mathcal{P}_{x_0}(t)}{\partial t} = A(x_0) \frac{\partial}{\partial x_0} \mathcal{P}_{x_0}(t) + D \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} \mathcal{P}_{x_0}(t), \quad (75)$$

gdzie znak w pierwszym członie zmienił się, bo różniczkujemy po czasie “końcowym”, nie “początkowym”. Niech $t_0 = 0$. Całkując to równanie dostajemy

$$A(x) \frac{\partial}{\partial x} \langle T_I(x) \rangle + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \langle T_I(x) \rangle = -1 \quad (76)$$

gdzie x oznacza teraz punkt startowy, a prawa strona wynika z warunków $\mathcal{P}_x(0) = 1, \mathcal{P}_x(\infty) = 0$.

Jeśli przyjmiemy, że

$$\Phi(x) = \exp\left(\frac{1}{D} \int A(x) dx\right) \quad (77)$$

równanie (76) przybiera postać

$$\frac{d}{dx} \left(\Phi(x) \frac{d \langle T_I(x) \rangle}{dx} \right) = -\frac{1}{D} \Phi(x) \quad (78)$$

i można je rozwiązać w kwadraturach, stałe całkowania dobierając tak, aby spełnione były odpowiednie warunki brzegowe w x_1, x_2 . Prowadzi to do dość skomplikowanych, ale użytecznych wyrażeń ogólnych na czas wyjścia z przedziału I .

Problem Arrheniusa

Przypuśćmy, że cząstka porusza się w polu potencjału $U(x)$. Wówczas dryf ma postać

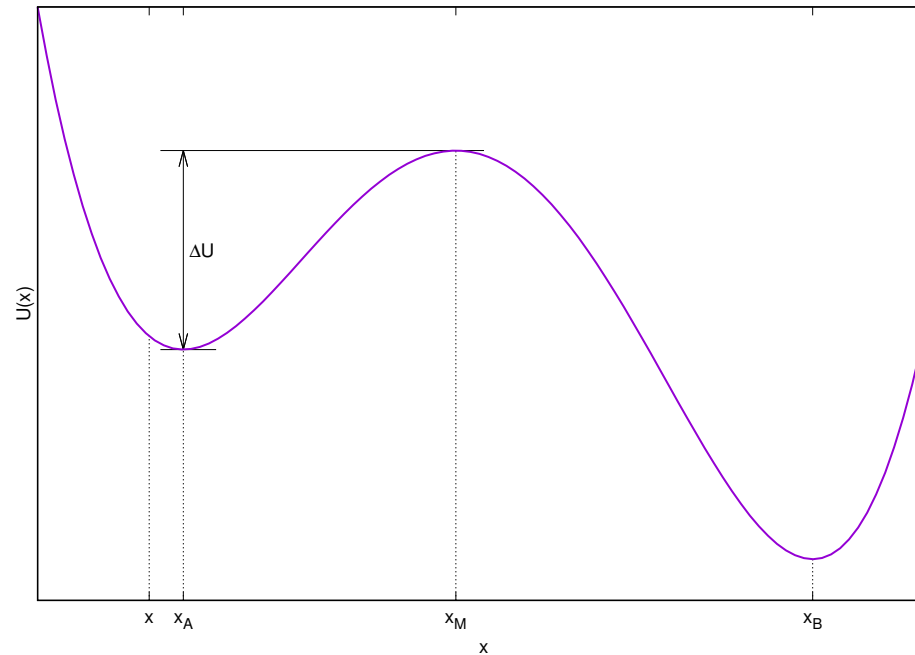
$$A(x) = -\frac{1}{\gamma} \frac{dU}{dx}, \quad (79)$$

gdzie γ jest współczynnikiem tarcia.

Przypuśćmy, że potencjał $U(x)$ ma dwie studnie, cząstka startuje, z punktu x leżącego w okolicy lewego, płytszego minimum, znajdującego się w x_A . Prawe, głębsze minimum leży w punkcie x_B . Minima oddzielone są barierą, która ma maksimum w x_M . Niech w jakimś punkcie $x_1 < x_A$ znajduje się bariera odbijająca

$$\lim_{x \rightarrow x_1} \frac{d \langle T(x) \rangle}{dx} = 0 \quad (80)$$

a w x_B bariera pochłaniająca. Jaki jest średni czas $\langle T(x) \rangle$ przejścia od x do x_B ?



Z odbijającego warunku brzegowego wynika, że

$$\frac{d \langle T(x) \rangle}{dx} = -\frac{1}{D\Phi(x)} \int_{x_1}^x \Phi(y) dy \quad (81)$$

a z zastosowania warunku pochłaniającego w x_B

$$\langle T(x) \rangle = \frac{1}{D} \int_x^{x_B} e^{\frac{U(y)}{\gamma D}} dy \int_{x_1}^y e^{-\frac{U(z)}{\gamma D}} dz \quad (82)$$

Jest to wyrażenie ogólne, ale można je przybliżyć rozwijając potencjał w okolicach minimum i maksimum i korzystając z tego, że $\gamma D = k_B T$:

$$U(z) \simeq U(x_A) + \frac{1}{2}\alpha_1(z - x_A)^2 \quad (83a)$$

$$U(y) \simeq U(x_M) - \frac{1}{2}\alpha_2(y - x_M)^2 \quad (83b)$$

Ostatecznie

$$\langle T(x) \rangle = \frac{2\pi}{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2}} \frac{1}{\gamma} e^{\frac{\Delta U}{k_B T}}, \quad (84)$$

gdzie $\Delta U = U(x_M) - U(x_A)$ jest wysokością bariery oddzielającej “fałszywe” minimum od “prawdziwego”. Ten ważny wynik otrzymał Kramers w 1940. Wcześniej Arrhenius, korzystając z argumentów heurystycznych, otrzymał podobny wynik dla stałej reakcji, czyli $\langle T(x) \rangle^{-1}$.

Dyfuzja i dyfuzja anomalna

Dla cząstki brownowskiej, czyli opisywanej procesem Wienera, zachodzi $\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$. Zależność tę można uogólnić i rozważyć procesy, dla których

$$\langle x^2(t) \rangle \sim t^\alpha \quad (85)$$

Po lewej stronie mamy średni kwadrat przesunięcia w czasie t . Gdy $\alpha = 1$, mamy normalną dyfuzję. Gdy $0 < \alpha < 1$, cząstka pokrywa mniejszy obszar, niż w dyfuzji normalnej w takim samym czasie. Taki ruch nazywamy *subdyfuzją*. Gdy $\alpha > 1$, cząstka pokrywa większy obszar; taki ruch nazywamy *superdyfuzją*. Ogólnie przypadki $\alpha \neq 1$ nazywamy *dyfuzją anomalną*.

Komentarz: Nie jest to, tak naprawdę, ściśle. O tym, czy ruch jest dyfuzją normalną czy anomalną decydują procesy mikroskopowe odpowiedzialne za ten ruch. Znane są przypadki, w których $\alpha = 1$, ale mechanizm mikroskopowy jest inny od dyfuzyjnego, więc także zaliczane są do dyfuzji anomalnej.

Przykładem subdyfuzji jest ruch, w którym “dyfundująca” cząstka jest pułapkowana — na przykład ruch ładunków elektrycznych w półprzewodniku amorficznym. W superdyfuzji od czasu do czasu występują bardzo długie skoki, a trajektoria nie musi być ciągła.