

Brownův pohyb podle Langevina

Milan Heczko

Brownův pohyb

Je to **náhodný pohyb mikroskopických částic** v kapalném nebo plynném médiu.

1827 – biolog a botanik Robert Brown

Pod mikroskopem pozoroval pylová zrnka ve vodním roztoku, která vykonávala neustávající náhodný pohyb. Aby vyloučil možnost, že pohyb je projevem případného života, opakoval experiment s částicemi prachu.

Moderní éra v teorii Brownova pohybu přišla s poznatkou Alberta Einsteina, který formuloval vztah mezi makroskopickou difúzní konstantou D a atomovými vlastnostmi hmoty.

Brownův pohyb

Einsteinův vztah:

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta a} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

kde R je plynová konstanta, Avogadrovo číslo je $N_A = 6,06 \cdot 10^{23}$ 1/mol, T je teplota, η je viskozita kapaliny a a je poloměr Brownovy částice. Samozřejmě $k_B = R/N_A$ je Boltzmannova konstanta.

Časový vývoj změny polohy Brownovy částice je nejlépe popsán pomocí tzv. **Langevinovy rovnice**.

Langevinova rovnice

Uvažujme makroskopickou částici v rovnováze s tepelným rezervoárem za teploty T .

Teorémy:

1) Ekvipartiční teorém

Pokud má systém stupeň volnosti určený zobecněnou souřadnicí x , a energie tohoto systému $E \propto x^2$, pak střední energie je $\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T$ a $\langle x \rangle = 0$.

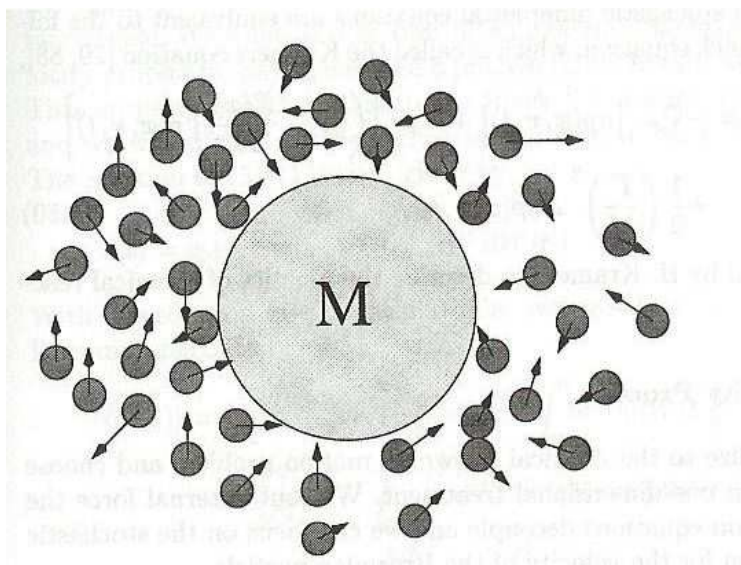
2) Flukтуаčně-disipativní (Langevinův) teorém

Působení disipativní síly („tření“) mezi částicí a rezervoárem vede k ustanovení rovnováhy. Ať už je mechanismus disipace jakýkoliv, je to stejný děj, který vytváří náhodnou, fluktuující sílu působící na částici. Mimo to jsou oba procesy jednoznačně určeny statistickou povahou mikroskopických sil (statistickou povahou zde myslíme např. rozdělení pravděpodobnosti).

Langevinova rovnice

Obvyklým projevem ztráty tepla disipací v mechanickém systému jsou třecí síly, jejichž tvar můžeme obecně napsat jako $F = -\alpha x$, kde α je určeno geometrií částice a viskozitou tekutiny obklopující částici.

Nyní se budeme zabývat 1D Brownovou částicí a její pohybovou rovnicí.



Relativně velká částice vnořená v „moři“ pohybujících se molekul:

$$m\ddot{x} = \mathcal{F}(t) + F(t)$$

Langevinova rovnice

$F(t)$ - součet všech (pomalu se měnících) makroskopických sil

$F(t)$ - součet všech mikroskopických sil (rychlých, náhodných)

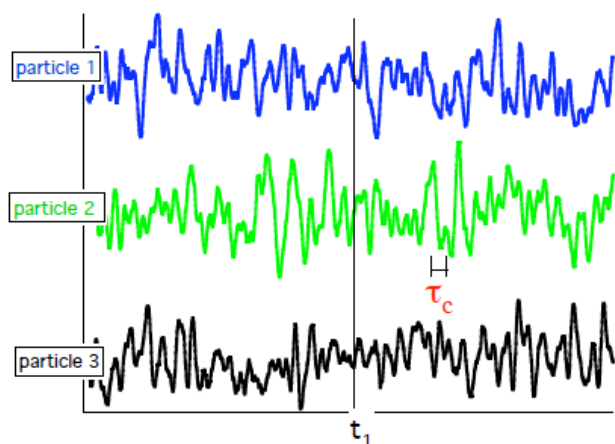
Statistická reprezentace:

$$F(t_1) \equiv \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N F^k(t_1)$$

Fluktuace v $F(t)$ jsou charakterizovány korelačním časem τ_c

Typicky $\tau_c \sim 10^{-14}$ s, což je střední (relaxační) doba mezi srážkami.

Langevinova rovnice



Příklad tří možných trajektorií částice v pomyslném „moři“ molekul.

Rozepíšeme rychlost částice:

$$v = \bar{v} + v'$$

v' - rychle měnící se část, která má nulovou střední hodnotu

\bar{v} - průměrná hodnota, dává informaci o dlouhodobém chování částice

Langevinova rovnice

Integrujeme pohybovou rovnici částice $mv = \mathcal{F}(t) + F(t)$ podle času. Platí, že časový interval $\tau \gg \tau_c$.

$$m(v(t + \tau) - v(t)) = \mathcal{F}(t)\tau + \int_t^{t+\tau} F(t') dt'$$

Předpokládali jsme, že vnější síly se mění s časem velmi pomalu.

Nicméně vidíme, že $F(t)$ mění v průběhu časového intervalu τ velmi často znaménko. Zkusme člen $F(t)$ zanedbat.

Langevinova rovnice

$$m \frac{d\bar{v}}{dt} = F$$

- výraz podává informaci pouze o vnějších silách
- žádné znaky chování typu fluktuace/„náhodná chůze“ jak bychom očekávali
- vztah nám neříká nic o vnitřní reakci disipativního typu, kterou očekáváme

Dále vidíme, že pokud jsou vnější síly $F = 0$, pak očekáváme, že se \bar{v} nakonec přiblíží 0, přestože bylo původně na nenulové hodnotě. Toto **očekávané chování** – vrácení systému do stavu rovnováhy – zde **nenastává**.

Zanedbání členu $F(t)$ - **NE!**

Langevinova rovnice

Člen $F(t)$ rozepíšeme na dvě části:

- „rychlou část“ F' obsahující statistické fluktuace
- „pomalou část“ \bar{F} , která se pokouší vrátit částici do rovnovážného stavu

$$F = \bar{F} + F'$$

Analogicky jako v našich předchozích závěrech bude $\langle F' \rangle = 0$ a dále můžeme odhadnout, že další složka (disipativní složka) musí být ve tvaru $\bar{F} = -\alpha \bar{v}$.

Nyní je již jasné, že složka \bar{F} bude právě tou silou, která po uplynutí určitého času t způsobí námi očekávaný pokles \bar{v} na nulu.

Langevinova rovnice

Napišeme původní pohybovou rovnici jen s „pomalu měnícími se“ složkami:

$$m \frac{d\bar{v}}{dt} = \mathcal{F} + \bar{F} = \mathcal{F} - \alpha \bar{v}$$

a nyní zahrneme i „rychlé“ složky (položíme $\alpha v \approx \alpha \bar{v}$). Dostáváme rovnici:

$$m \frac{dv}{dt} = \mathcal{F} + F'(t) - \alpha v$$

kteřá je označována jako **Langevinova rovnice**.

Pokud si představíme situaci jako působení fluktuující síly ze strany molekul termostatu na mesoskopickou částici, pak právě náhodná Langevinova síla $F'(t)$ spolu s třením $-\alpha v$ odrážejí účinek termostatu na systém.

Langevinova rovnice

Nyní budeme řešit Langevinovu rovnici pro případ **absence vnějších sil** a v případě **tepelné rovnováhy**.

- vynásobíme obě strany rovnice výrazem x
- vnější síly $F = 0$
- provedeme středování všech členů rovnice:

$$mx \frac{d\dot{x}}{dt} = m \left[\frac{d}{dt} (x\dot{x}) - \dot{x}^2 \right] = -\alpha x\dot{x} + xF'(t)$$

- aplikujeme *Ekvipartiční teorém* na druhý výraz v závorce
- užijeme $\langle F'(t) \rangle = 0$

Langevinova rovnice

$$m\dot{x} \frac{d\dot{x}}{dt} = m \left[\frac{d}{dt} \langle x\dot{x} \rangle - \dot{x}^2 \right] = -\alpha x\dot{x} + xF'(t)$$

$\rightarrow k_B T/m$ $\rightarrow 0$

Výsledný vztah po všech zmíněných úpravách:

$$m \left\langle \frac{d}{dt} (x\dot{x}) \right\rangle = m \frac{d}{dt} \langle x\dot{x} \rangle = k_B T - \alpha \langle x\dot{x} \rangle$$

Máme LODR 1. řádu (nenáhodnou). Řešíme pro $\langle x\dot{x} \rangle$.

Langevinova rovnice

Obecné řešení LODR 1. řádu

$$\langle x\dot{x} \rangle = C e^{-\gamma t} + \frac{k_B T}{\alpha}$$

kde C je integrační konstanta a výraz $\gamma \equiv \frac{\alpha}{m}$. Výraz γ^{-1} se chová jako časová konstanta systému. Počáteční podmínka: předpokládejme, že všechny částice mají startovní pozici s $x=0$ v čase $t=0$, pak výraz výše můžeme přepsat do tvaru $0 = C + \frac{k_B T}{\alpha}$, takže dostáváme:

$$\langle x\dot{x} \rangle = \frac{k_B T}{\alpha} (1 - e^{-\gamma t})$$

Posledním krokem je nahrazení výrazu $\langle x\dot{x} \rangle$ ekvivalentním výrazem $\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$ a následná integrace.

Langevinova rovnice

Výsledek:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\alpha} \left(t - \gamma^{-1} (1 - e^{-\gamma t}) \right)$$

dosadíme $\alpha = m\gamma$, $\tau = \gamma^{-1}$ (relaxační doba):

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{m\gamma} \left(t - \tau (1 - e^{-t/\tau}) \right)$$

Pro tuto rovnici máme **dva limitní případy**.

Langevinova rovnice

1. $t \rightarrow \infty$

Pokud $t \gg \gamma^{-1}$ pak i $e^{-\gamma t} \rightarrow 0$. V tomto případě dostáváme:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\alpha} t$$

Výraz pro tzv. „náhodnou chůzi“ – rozdělání roste lineárně s časem.

Výraz $\frac{2k_B T}{\alpha}$ je zde **difúzní limitou** $\frac{k_B T}{\alpha} \equiv D$, což nám po dosazení třecí síly, která je dána Stokesovým zákonem

$$\alpha = 6\pi\eta a$$

dává EINSTEINŮV VZTAH, uvedený na počátku.

Langevinova rovnice

2. $t \rightarrow 0$

Pokud $t \ll \gamma^{-1}$ pak můžeme užít aproximace:

$$e^{-\gamma t} = 1 - \gamma t + \frac{1}{2}\gamma^2 t^2 \dots$$

po dosazení

$$\langle x^2 \rangle = 2 \frac{k_B T}{m\gamma} \left[t - \frac{1}{\gamma} (1 - 1 + \gamma t - \frac{1}{2}\gamma^2 t^2 + \dots) \right] \approx \langle (\dot{x}t)^2 \rangle$$

neboli

$$\langle x^2 \rangle \approx \frac{k_B T}{m} t^2$$

což je tzv. **balistický rozlet** volné částice.

Efektivní rychlost je $\sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ – tj. typická známá tepelná rychlost.

Reference

- *Reif, F. Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, McGraw Hill New York, 1965. (15.5 Langevin Equation)*

Děkuji za pozornost!