Лекция 21. Броуновское движение. Уравнение Ланжевена. Формула Эйнштейна. Флуктуационно-диссипационная теорема. Кинетическое уравнение Фоккера-Планка.

Явление броуновского движения хорошо известно. Оно было открыто в 1827 г. ботаником Броуном (Brown), обратившим внимание на непрекращающееся хаотическое движение маленьких частиц (спор грибов) в жидкости.

В каждый момент времени движение броуновской частицы определяется равнодействующей сил от столкновений с отдельными молекулами окружающей среды. Вследствие хаотического движения молекул это приводит к весьма сложному и непрекращающемуся движению броуновских частиц.

Явление броуновского движения послужило толчком к созданию теории неравновесных флуктуаций. Благодаря работам Ланжевена, Эйнштейна и Смолуховского были заложены основы современной теории броуновского движения.

21.1. Уравнение Ланжевена. Формула Эйнштейна. Флуктуационно-диссипационная теорема.

Представим броуновскую частицу в виде шарика радиуса R и массы m, который движется в жидкости с кинематической вязкостью ν со скоростью $\vec{\upsilon}$. При малых числах Рейнольдса, т.е. при условии $\mathrm{Re}=\upsilon R/\nu \ll 1$, сила, действующая на шарик, определяется формулой Стокса:

$$\vec{F} = -m\gamma\vec{\upsilon}, \quad \gamma = \frac{6\pi R}{m}\eta. \tag{21.1}$$

Здесь γ – коэффициент трения, $\eta = \rho\nu$ – динамическая вязкость.

Уравнение движения шарика с учетом лишь силы Стокса имеет вид

$$m\frac{d\vec{\upsilon}}{dt} = -m\gamma\vec{\upsilon}, \tag{21.2}$$

и его решение описывает относительно медленную релаксацию скорости шарика в вязкой среде с характерным временем $1/\gamma$:

$$\vec{v} = \vec{v}_0 e^{-\gamma t}. \tag{21.3}$$

Оно не описывает броуновского движения. Ланжевен (1908 г.) ввёл в уравнение движения дополнительную *случайную силу* $\vec{\zeta}$:

$$m\frac{d\vec{v}}{dt} = -m\gamma\vec{v} + m\vec{\zeta}, \tag{21.4}$$

существование которой не следует из уравнений гидродинамики. Эта сила возникает из-за наличия флуктуаций скорости, обусловленных тем, что окружающая броуновские частицы среда не является непрерывной, а имеет атомно-молекулярное строение. В теории, которая рассматривается далее, наличие такой силы постулируется. Эта сила называется *силой Ланжевена* или *ланжевеновским источником*.

Ланжевеновский источник – случайная функция времени. Если окружающая среда находится в состоянии равновесия, то соответствующий случайный процесс является стационарным. По определению стационарным процессом называется случайный процесс $x(t)$, статистические характеристики которого не меняются при произвольном сдвиге времени t на $t+t_0$. При этом средние от случайной величины $\langle x(t)\rangle$ не зависят от времени, а корреляционная функция $\langle x(t)x(t')\rangle$ случайных величин, взятых в моменты t и t', зависит только от разности $t'-t$.

Для каждой компоненты $\zeta_i(t)$ силы Ланжевена оба направления равноправны, поэтому среднее значение

$$\langle \zeta_i(t)\rangle = 0. \tag{21.5}$$

Среднее здесь берется по ансамблю многих систем, каждая из которых состоит из частицы, погруженной в жидкость.

Разделение силы, действующей на броуновскую частицу, на силу Стокса и силу Ланжевена имеет смысл, если время τ_c корреляции ланжевеновского источника, определяемое условием $\langle \zeta_i(t)\zeta_i(t')\rangle \simeq 0$ при $|t'-t| \ge \tau_c$, много меньше характерного времени $1/\gamma$ гидродинамического процесса в (21.3). Физический смысл этого утверждения состоит в том, что каждое соударение молекулы среды с частицей является очень быстрым, и последовательные соударения мало коррелируют друг с другом. Таким образом, должен существовать малый параметр

$$\tau_c \gamma << 1. \qquad (21.6)$$

В нулевом приближении по параметру $\tau_c \gamma$ время корреляции источника можно считать равным нулю. Такой случайный источник называется δ-коррелированным. Именно таким и представлял себе Ланжевен случайный источник в уравнении для броуновской частицы. Формулировка этого условия была, однако, иной, так как δ-функции были введены значительно позднее Дираком при создании квантовой теории.

Итак, запишем двухвременную корреляционную функцию как

$$\left\langle \zeta_i(t)\zeta_j(t') \right\rangle = 2D\delta_{ij}\delta(t-t'), \qquad (21.7)$$

где D — *интенсивность ланжевеновского источника*. Наличие символа Кронекера δ_{ij} показывает, что разные компоненты силы Ланжевена (при $i \neq j$) некоррелированы – статистически независимы, наличие δ-функции $\delta(t-t')$ демонстрирует, что время корреляции τ_c пренебрежимо мало по сравнению с временем $1/\gamma$.

Рассмотрим временную корреляцию двух случайных функций в разные моменты времени t, t' и введем обозначение для коррелятора

$$K_{ij}(t,t') = \left\langle x_i(t) x_j(t') \right\rangle. \qquad (21.8)$$

Для стационарного случайного процесса справедливо равенство

$$K_{ij}(t, t-\tau) = K_{ij}(t+\tau, t) = K_{ij}(\tau), \qquad (21.9)$$

так как при сдвиге аргументов на τ коррелятор не меняется. Отсюда следует, что

$$K_{ij}(\tau) = K_{ji}(-\tau) \qquad (21.10)$$

и, в частности,

$$K_{ij}(0) = K_{ji}(0). \tag{21.11}$$

Используем разложение Фурье функции $K_{ij}(\tau)$:

$$K_{ij}(\tau) \equiv \left\langle x_i x_j \right\rangle_\tau = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle x_i x_j \right\rangle_\omega e^{-i\omega\tau} d\omega. \tag{21.12}$$

Обратное преобразование имеет вид

$$\left\langle x_i x_j \right\rangle_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle x_i x_j \right\rangle_\tau e^{i\omega\tau} d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} K_{ij}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau. \tag{21.13}$$

Оно определяет *спектральную плотность* $\left\langle x_i x_j \right\rangle_\omega$ коррелятора. Из (21.13) и (21.10) следует, что спектральная плотность удовлетворяет условию

$$\left\langle x_i x_j \right\rangle_\omega = \left\langle x_j x_i \right\rangle_{-\omega}. \tag{21.14}$$

При $\tau = 0$ выражение (21.11) принимает вид

$$\left\langle x_i x_j \right\rangle_{\tau=0} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle x_i x_j \right\rangle_\omega d\omega. \tag{21.15}$$

Напротив, при $\omega = 0$ из (21.13) находим, что

$$\left\langle x_i x_j \right\rangle_{\omega=0} = \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle x_i x_j \right\rangle_\tau d\tau. \tag{21.16}$$

Подставим теперь разложение Фурье функций $x_i(t)$ и $x_j(t-\tau)$ в $K_{ij}(t, t-\tau)$. Получаем

$$\left\langle x_i(t) x_j(t-\tau) \right\rangle = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \left\langle x_{i,\omega} x_{j,\omega'} \right\rangle e^{-i(\omega+\omega')t + i\omega'\tau}. \tag{21.17}$$

Для того, чтобы интеграл в правой части (21.17) был функцией только τ (не зависел от t) и согласовывался с (21.12), должно иметь место равенство

$$\left\langle x_{i,\omega} x_{j,\omega'} \right\rangle = 2\pi \left\langle x_i x_j \right\rangle_\omega \delta(\omega + \omega'). \tag{21.18}$$

Так как $x_{j,-\omega'} = x^*_{j,\omega'}$, то (21.18) можно переписать и как

$$\left\langle x_{i,\omega} x^*_{j,\omega'} \right\rangle = 2\pi \left\langle x_i x_j \right\rangle_\omega \delta(\omega - \omega'). \tag{21.19}$$

Применим полученные общие формулы. Найдем прежде всего спектральную плотность ланжевеновского источника. Она следует из формул (21.7) и (21.13):

$$\left\langle \zeta_i \zeta_j \right\rangle_\omega = 2D\delta_{ij}. \tag{21.20}$$

Мы видим, что спектральная плотность ланжевеновского источника не зависит от частоты. Такой спектр называют *белым шумом*.

Найдем теперь спектральные плотности координат и скоростей броуновских частиц. Дополним уравнение (21.4) уравнением для радиуса-вектора броуновской частицы

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{\upsilon}. \tag{21.21}$$

Используя в левых и правых частях (21.4) и (21.21) разложение компонент $\upsilon_i(t)$, $\zeta_i(t)$ и $r_i(t)$ в интеграл Фурье, находим

$$-i(\omega + i\gamma)\upsilon_{i,\omega} = \zeta_{i,\omega}, \qquad -i\omega r_{i,\omega} = \upsilon_{i,\omega}, \tag{21.22}$$

где

$$\upsilon_{i,\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \upsilon_i(t) e^{i\omega t} dt, \; \zeta_{i,\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \zeta_i(t) e^{i\omega t} dt,$$

$$r_{i,\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} r_i(t) e^{i\omega t} dt. \tag{21.23}$$

С учетом соотношений (21.19) справедливо

$$\left\langle \upsilon_{i,\omega}\upsilon^*_{j,\omega'}\right\rangle = 2\pi\left\langle \upsilon_i\upsilon_j\right\rangle_\omega \delta(\omega-\omega'),$$

$$\left\langle \zeta_{i,\omega}\zeta^*_{j,\omega'}\right\rangle = 2\pi\left\langle \zeta_i\zeta_j\right\rangle_\omega \delta(\omega-\omega'),$$

$$\left\langle r_{i,\omega}r^*_{j,\omega'}\right\rangle = 2\pi\left\langle r_ir_j\right\rangle_\omega \delta(\omega-\omega'). \qquad (21.24)$$

Используя (21.22), находим

$$\left\langle \upsilon_{i,\omega}\upsilon^*_{j,\omega'}\right\rangle = \frac{\left\langle \zeta_{i,\omega}\zeta^*_{j,\omega'}\right\rangle}{\omega^2+\gamma^2} = \frac{2\pi\left\langle \zeta_i\zeta_j\right\rangle_\omega \delta(\omega-\omega')}{\omega^2+\gamma^2},$$

$$\left\langle r_{i,\omega}r^*_{j,\omega'}\right\rangle = \frac{\left\langle \upsilon_{i,\omega}\upsilon^*_{j,\omega'}\right\rangle}{\omega^2} = \frac{2\pi\left\langle \zeta_i\zeta_j\right\rangle_\omega \delta(\omega-\omega')}{\omega^2\left(\omega^2+\gamma^2\right)},$$

$$\left\langle r_{i,\omega}\upsilon^*_{j,\omega'}\right\rangle = i\frac{\left\langle \upsilon_{i,\omega}\upsilon^*_{j,\omega'}\right\rangle}{\omega} = i\frac{2\pi\left\langle \zeta_i\zeta_j\right\rangle_\omega \delta(\omega-\omega')}{\omega\left(\omega^2+\gamma^2\right)}. \qquad (21.25)$$

откуда с учетом (21.24) и (21.20) получаем спектральные плотности скоростей и координат броуновских частиц:

$$\left\langle \upsilon_i\upsilon_j\right\rangle_\omega = \frac{\left\langle \zeta_i\zeta_j\right\rangle_\omega}{\omega^2+\gamma^2} = \frac{2D}{\omega^2+\gamma^2}\delta_{ij},$$

$$\left\langle r_ir_j\right\rangle_\omega = \frac{\left\langle \zeta_i\zeta_j\right\rangle_\omega}{\omega^2\left(\omega^2+\gamma^2\right)} = \frac{2D}{\omega^2\left(\omega^2+\gamma^2\right)}\delta_{ij},$$

$$\left\langle r_i\upsilon_j\right\rangle_\omega = i\frac{\left\langle \zeta_i\zeta_j\right\rangle_\omega}{\omega\left(\omega^2+\gamma^2\right)} = i\frac{2D}{\omega\left(\omega^2+\gamma^2\right)}\delta_{ij}. \qquad (21.26)$$

Мы видим, что спектральные плотности скоростей и координат являются действительными функциями, а «перекрестные» спектральные плотности – мнимыми.

С помощью соотношения (21.12) по известной спектральной плотности (21.26) легко найти и сам временной коррелятор. Например, для временной корреляции скорости получаем

$$\left\langle \upsilon_i \upsilon_j \right\rangle_\tau = \delta_{ij} \frac{D}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} e^{-i\omega\tau} d\omega = \delta_{ij} \frac{D}{\gamma} e^{-\gamma|\tau|}, \qquad (21.27)$$

т.е., корреляции скорости затухают на временах $\tau \sim 1/\gamma$.

Учтем, что

$$\sum_{i=1}^{3} \left\langle \upsilon_i \upsilon_i \right\rangle_{\tau=0} = \left\langle \vec{\upsilon}^2 \right\rangle. \qquad (21.28)$$

Из (21.15) и (21.26) находим

$$\left\langle \vec{\upsilon}^2 \right\rangle = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^{3} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \upsilon_i \upsilon_i \right\rangle_\omega d\omega = D \sum_{i=1}^{3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi\left(\omega^2 + \gamma^2\right)} d\omega = \frac{3D}{\gamma}. \qquad (21.29)$$

Поскольку в состоянии равновесия средняя кинетическая энергия частиц любой массы равна $m\left\langle \vec{\upsilon}^2 \right\rangle / 2 = (3/2) k_B T$, то из формул (21.29) и (21.20) следуют соотношения, связывающие интенсивность *D* и спектральную плотность ланжевеновского источника с температурой *T* и диссипативным фактором γ:

$$D = \frac{\gamma k_B T}{m}, \qquad (21.30)$$

$$\left\langle \zeta_i \zeta_j \right\rangle_\omega = \frac{2\gamma k_B T}{m} \delta_{ij}. \qquad (21.31)$$

Первое из этих соотношений называют *формулой Эйнштейна*. Второе равенство дает простейший пример так называемой *флуктуационно-диссипационной теоремы*. Оно связывает спектральную плотность источника с диссипативным фактором γ и температурой.

Формула (21.29), согласно которой $\left\langle \vec{v}^2 \right\rangle$ не зависит от времени t и забывает о начальных значениях, становится справедливой на достаточно больших временах. Заметим, что уравнению (21.4) удовлетворяет функция

$$v_i(t) = v_{0,i}e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t}\int_0^t dt_1 e^{\gamma t_1}\zeta(t_1), \qquad (21.32)$$

откуда с учетом (21.5) следует

$$\left\langle v_i(t) \right\rangle = v_{0,i}e^{-\gamma t}. \qquad (21.33)$$

Подставляя (21.32) в выражение для $\left\langle v_i(t) v_j(t) \right\rangle$ и снова учитывая (1.5), находим

$$\left\langle v_i(t) v_j(t) \right\rangle = v_{0,i}v_{0,j}e^{-2\gamma t} + e^{-2\gamma t}\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{\gamma(t_1+t_2)} \left\langle \zeta(t_1)\zeta(t_2) \right\rangle. \quad (21.34)$$

Ввиду (21.7) из (21.34) находим

$$\left\langle v_i(t) v_j(t) \right\rangle = v_{0,i}v_{0,j}e^{-2\gamma t} + \frac{D\delta_{ij}}{\gamma}\left(1 - e^{-2\gamma t}\right), \qquad (21.35)$$

откуда при $t \geq 1/2\gamma$ вытекает (21.29).

21.2. Кинетическое уравнение Фоккера –Планка

От уравнения Ланжевена (21.4) для случайных функций времени $\vec{r}(t)$, $\vec{v}(t)$ можно перейти к уравнению для функции распределения скоростей и координат броуновских частиц – для одночастичной функции распределения $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$. Будем нормировать функцию распределения на полное число N броуновских частиц в системе

$$\int d\vec{r} d\vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = N. \qquad (21.36)$$

Будем считать, что при отдельном столкновении с молекулой среды положение частицы практически не меняется, а скорость меняется слабо. Обозначим через $w(\vec{v},\vec{v}')d\vec{v}'$ отнесенную к единице времени вероятность изменения скорости $\vec{v} \to \vec{v} + \vec{v}'$ броуновской частицы при столкновении с молекулой среды. При фиксированном N изменение функции распределения $f(\vec{r},\vec{v},t)$ можно представить в виде *кинетического уравнения баланса*

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial t} = -\vec{v}\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial \vec{r}} + \\ + \int d\vec{v}'\left\{w(\vec{v}-\vec{v}',\vec{v}')f(\vec{r},\vec{v}-\vec{v}',t) - w(\vec{v},\vec{v}')f(\vec{r},\vec{v},t)\right\}, \end{aligned} \tag{21.37}$$

где первое слагаемое в правой части описывает изменение за единицу времени функции $f(\vec{r},\vec{v},t)$ за счет возможной неоднородности системы, а интеграл учитывает локально (в элементе объема $d\vec{r}$) приход-уход броуновских частиц в заданном элементе пространства скоростей $d\vec{v}$ за счет столкновений с молекулами среды. Согласно сделанным предположениям, функция $w(\vec{v},\vec{v}')$ быстро убывает с увеличением $\vec{v}'$, так что основную роль в интеграле играют значения $\vec{v}'$, малые по сравнению со средней скоростью броуновских частиц. Это обстоятельство позволяет произвести в подынтегральном выражении разложжение

$$\begin{aligned} w(\vec{v}-\vec{v}',\vec{v}')f(\vec{r},\vec{v}-\vec{v}',t) \simeq w(\vec{v},\vec{v}')f(\vec{r},\vec{v},t) - \\ -\sum_i v_i'\frac{\partial}{\partial v_i}\left[w(\vec{v},\vec{v}')f(\vec{r},\vec{v},t)\right] + \frac{1}{2}\sum_{i,k} v_i'v_k'\frac{\partial^2}{\partial v_i \partial v_k}\left[w(\vec{v},\vec{v}')f(\vec{r},\vec{v},t)\right]. \end{aligned} \tag{21.38}$$

В результате кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial t} + \vec{v}\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial \vec{r}} = -\sum_i \frac{\partial}{\partial v_i}\left\{A_i f(\vec{r},\vec{v},t) - \sum_k \frac{\partial}{\partial v_k}\left[B_{ik} f(\vec{r},\vec{v},t)\right]\right\}, \tag{21.39}$$

где величины A_i и B_{ik} определяются соотношениями

$$A_i \equiv \int d\vec{v}' v_i' w(\vec{v},\vec{v}'), \qquad B_{ik} \equiv \frac{1}{2}\int d\vec{v}' v_i' v_k' w(\vec{v},\vec{v}'). \quad (21.40)$$

С учетом смысла функции $w(\vec{v},\vec{v}')$ как плотности вероятности перехода $\vec{v} \to \vec{v}+\vec{v}'$ за единицу времени, величины A_i и B_{ik} могут быть представлены как средние:

$$A_i = \lim_{\Delta t\to 0}\frac{\langle \Delta v_i\rangle_{\Delta t}}{\Delta t} = \left\langle \frac{dv_i}{dt}\right\rangle, \qquad B_{ik} = \frac{1}{2}\lim_{\Delta t\to 0}\frac{\langle \Delta v_i \Delta v_k\rangle_{\Delta t}}{\Delta t}. \quad (21.41)$$

Так как ввиду (21.33) и (21.35) справедливо $\langle v_i(t)\rangle = v_{0,i}e^{-\gamma t}$ и $\langle v_i(t) v_k(t)\rangle - \langle v_i(t)\rangle\langle v_k(t)\rangle = \delta_{ik}\frac{D}{\gamma}\left(1-e^{-2\gamma t}\right)$, то имеет место

$$A_i = -\gamma v_i, \qquad B_{ik} = D\delta_{ik}. \quad (21.42)$$

Соответственно, кинетическое уравнение (21.39) записывается в виде

$$\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial t} + \vec{v}\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial}{\partial \vec{v}}\left\{\gamma\vec{v} f(\vec{r},\vec{v},t) + D\frac{\partial}{\partial \vec{v}} f(\vec{r},\vec{v},t)\right\}. \quad (21.43)$$

Это кинетическое уравнение Фоккера-Планка, неравновесное решение которого описывает релаксацию по скоростям броуновских частиц. С учетом соотношения Эйнштейна (21.30) выражение в скобках в правой части этого уравнения может быть представлено как

$$\gamma\vec{v} f(\vec{r},\vec{v},t) + D\frac{\partial}{\partial \vec{v}} f(\vec{r},\vec{v},t) = D\left(\frac{m\vec{v}}{k_B T} f(\vec{r},\vec{v},t) + \frac{\partial}{\partial \vec{v}} f(\vec{r},\vec{v},t)\right). \quad (21.44)$$

Очевидно, что для максвелловского распределения, играющего роль равновесного решения уравнения (21.43), выражение (21.44) обращается в ноль.