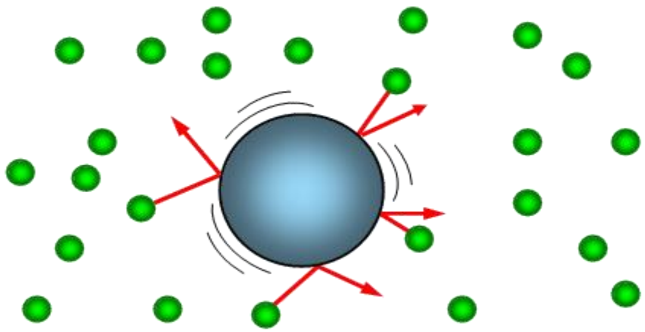
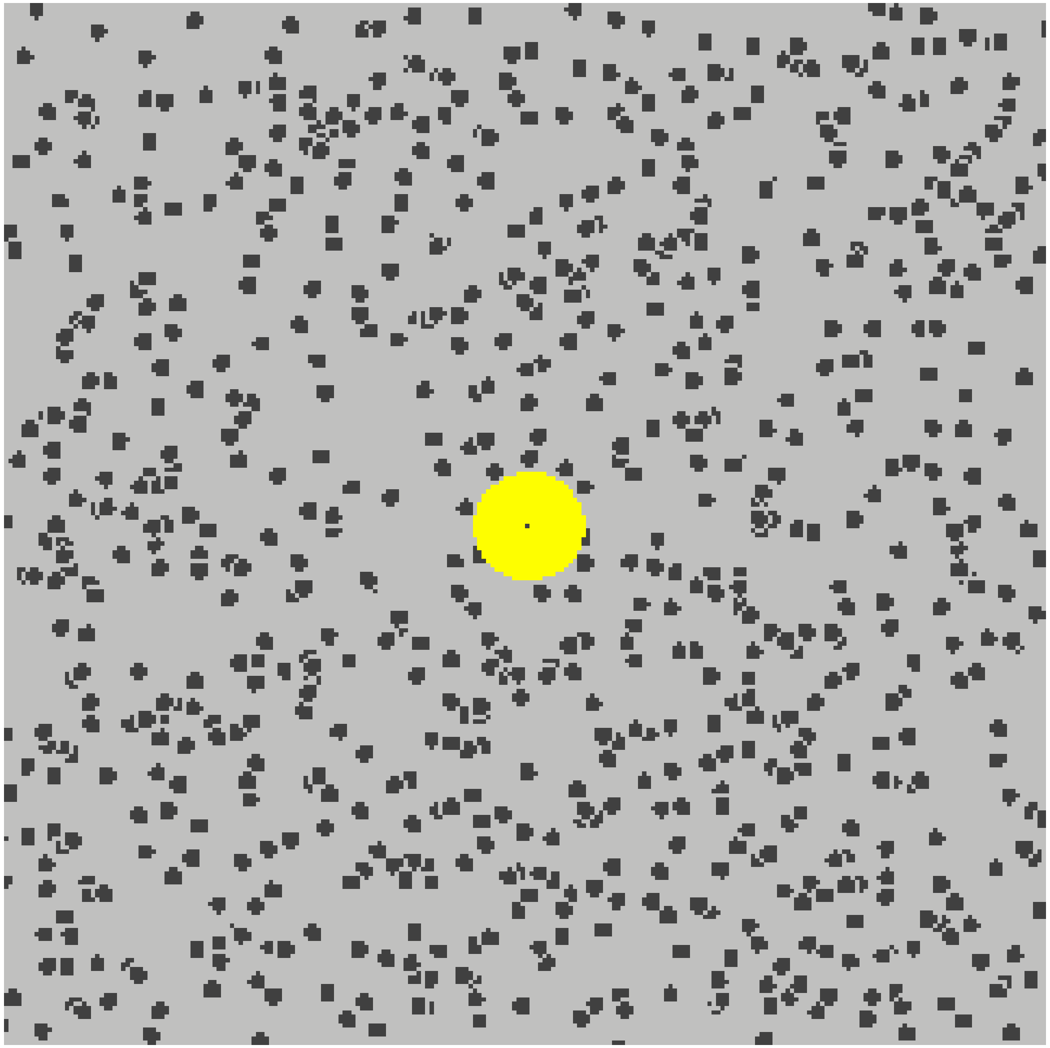
Броуновское движение взвешенных в жидкости частиц обусловлено совокупным действием столкновений с окружающими молекулами



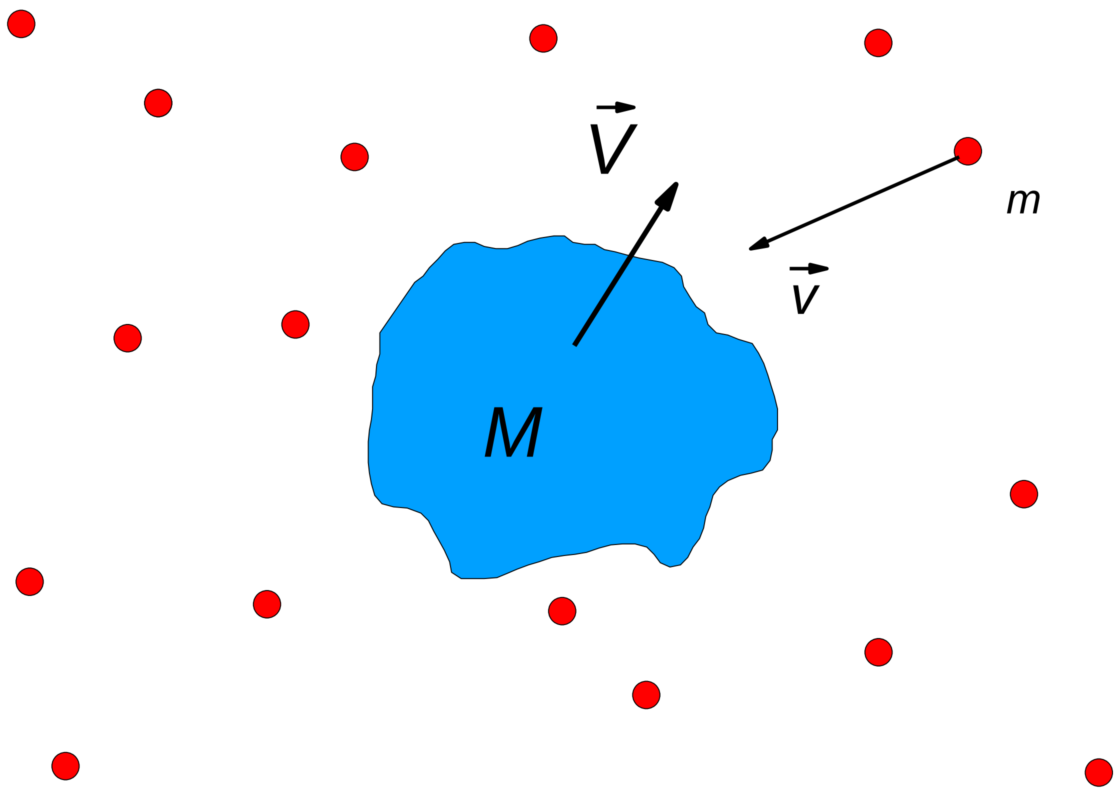


Экспериментальное изучение Перреном и объяснение им на основе теории (1908) стало доказательством молекулярной природы вещества

Размер частицы порядка микрона

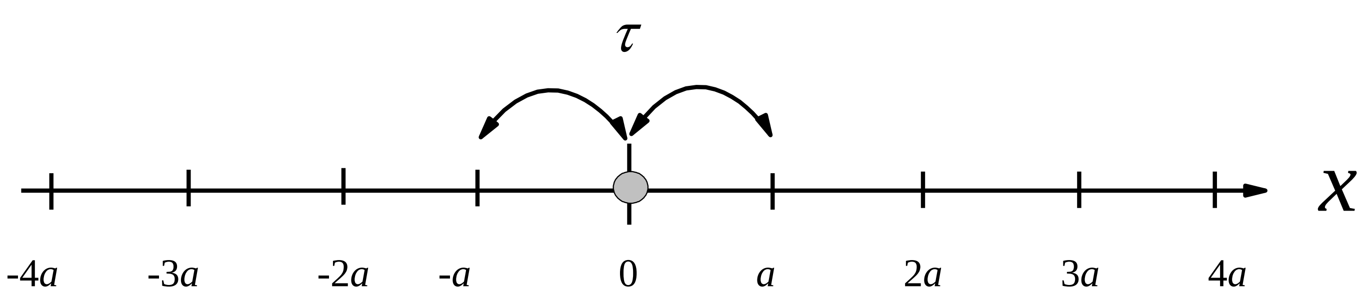
Взвешенная в жидкости макроскопическая частица тоже «молекула»

$$M\frac{\overline{V^2}}{2}=\frac{m\overline{v^2}}{2}=\frac{3}{2}kT$$



Модель одинаковых шагов

Частица совершает шаги величиной a между фиксированными узлами вдоль координаты x влево и вправо. Находится неподвижно в узле среднее время τ и затем быстро перескакивает в соседнее положение.

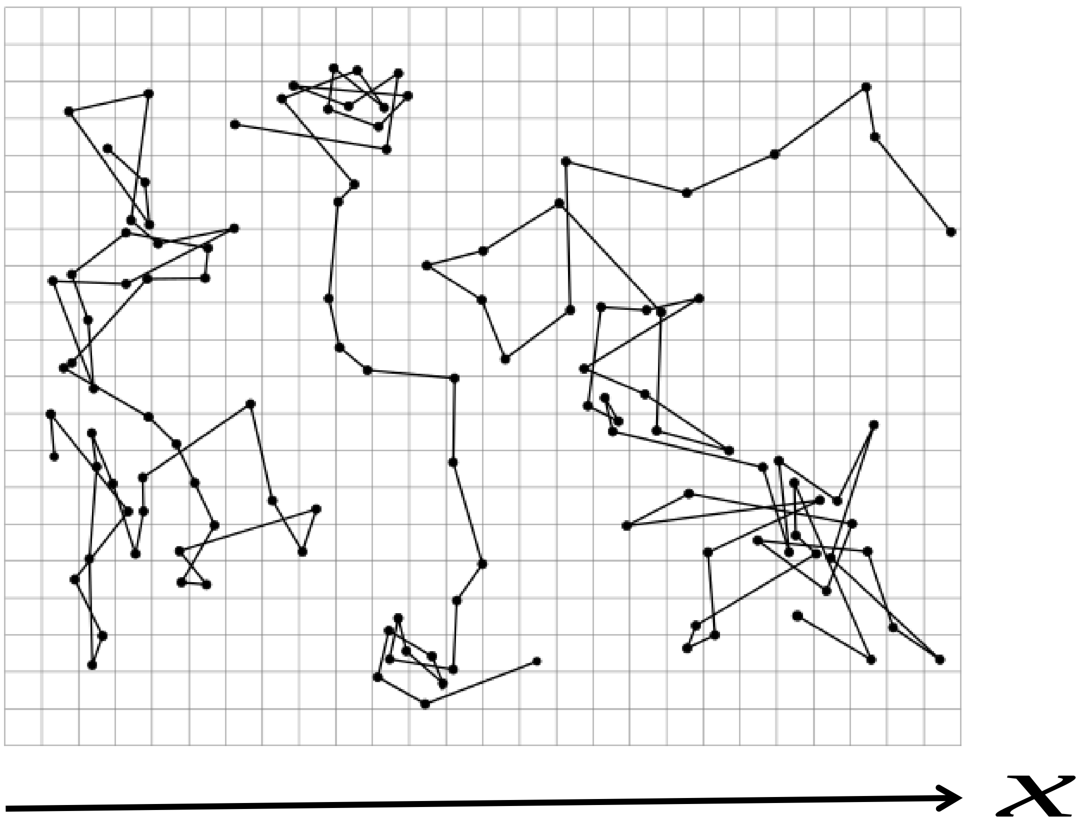


Перескок между соседними положениями с равной вероятностью
влево и вправо со средним временем τ

$$D = \frac{a^2}{2\tau}$$

Средний квадрат перемещения броуновской частицы

Разобьем на K одинаковых интервалов $\tau = t/K$. $x(0) \equiv x_0 = 0$



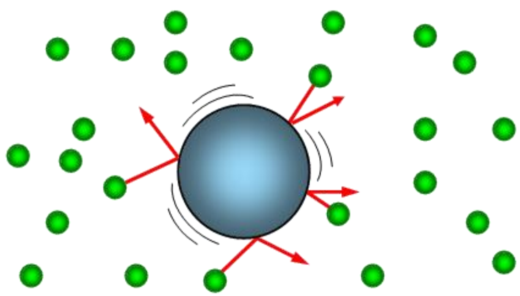
Для общего случая, когда шаги неодинаковы

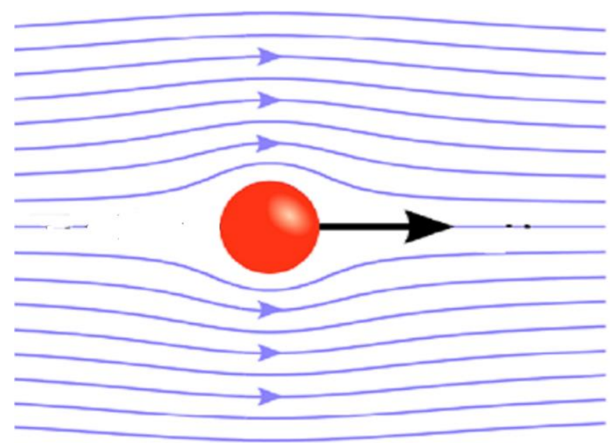
$$\overline{x^2(t)} = const \cdot t$$

Чему равна константа?

Уравнение Ланжевена

$f(t)$ $\qquad$ $\overline{f(t)} = 0$





$$-\frac{1}{B}\frac{dx}{dt}$$

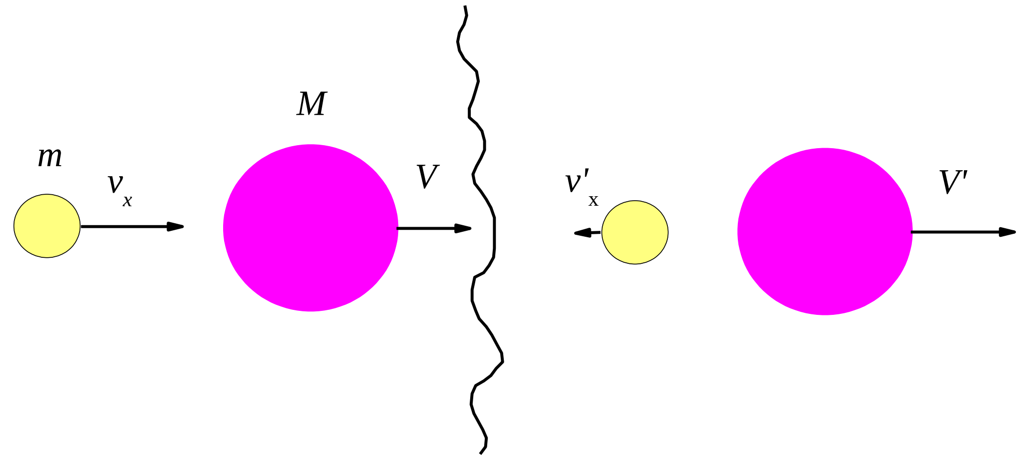
$\boldsymbol{x}$

$$M\frac{d^2x}{dt^2} = f(t) - \frac{1}{B}\frac{dx}{dt}$$

«толкающая» сила и тормозящая сила

Пояснение. Обе силы из-за столкновений с молекулами. Почему их две?

Столкновение двух упругих шаров.



Из уравнений механики для изменения импульса одного из шаров:

$$M(V_x' - V_x) = \frac{2M}{m+M} m v_x - \frac{2m}{m+M} M V_x$$

Изменения импульса обусловлено действием силы, видно, что два вклада

Следствие уравнения Ланжевена: соотношение Эйнштейна-Смолуховского

$$M\frac{d^2x}{dt^2} = f(t) - \frac{1}{B}\frac{dx}{dt} \quad \Rightarrow \quad Mx\frac{d^2x}{dt^2} = xf(t) - \frac{1}{B}x\frac{dx}{dt}$$

$$x\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d}{dt}\left(x\frac{dx}{dt}\right) - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \quad = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\frac{dx^2}{dt}\right) - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

$$\frac{1}{2}M\frac{d}{dt}\frac{dx^2}{dt} - M\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = xf(t) - \frac{1}{2B}\frac{dx^2}{dt}$$

Теперь усредняем по частицам

$$\overline{xf(t)} = 0 \qquad M\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = kT$$

$$\frac{\overline{dx^2}}{dt} = \frac{d\overline{x^2}}{dt} \qquad \left\{\text{так как } \frac{d}{dt}\overline{x^2} = \frac{d}{dt}\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{dx_i^2}{dt} = \frac{\overline{dx^2}}{dt}\right\}$$

Раньше доказали, что $\overline{x^2(t)} = const \cdot t$ $\Rightarrow$ $\frac{d}{dt}\frac{dx^2}{dt} = 0$

$$kT = \frac{1}{2B}\frac{d\overline{x^2}}{dt} \Rightarrow \overline{x^2} = 2kTBt = 2Dt$$

Формула (соотношение) Эйнштейна-Смолуховского

$$\overline{R^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} = 6Dt.$$

1905 — «Год чудес»

Журнал «Annalen der Physik» в 1905 году опубликовал три статьи Эйнштейна:

1. **«К электродинамике движущихся тел». С этой статьи начинается теория относительности.**
2. **«Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света». Объяснение фотоэффекта: одна из работ, заложивших фундамент квантовой теории.**
3. **«О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты» — работа, посвящённая броуновскому движению.**

$$D = kTB$$

$$D = \frac{kT}{6\pi a\eta}$$

Формула Стокса – Эйнштейна

Соотношение Эйнштейна

$$\overline{x^2} = 2kTBt = 2Dt$$

Формула Эйнштейна-Смолуховского

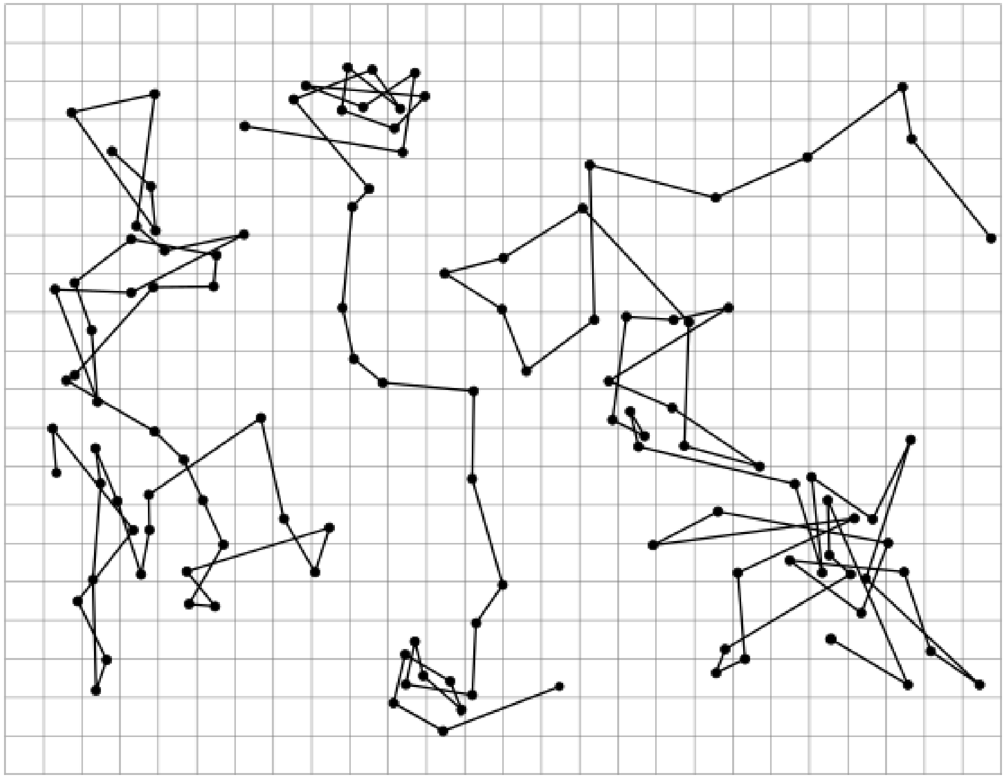
Опыты Перрена по наблюдению броуновского движения

Формула Эйнштейна-Смолуховского

$$\overline{x^2} = 2kTBt = 2Dt$$

Формула Стокса-Эйнштейна

$$D = kTB = \frac{kT}{6\pi a\eta}$$



Частицы размером 0.53 микрона под микроскопом, положения через 30 сек.

Из перемещений можно измерить *k*. А отсюда получается и число Авогадро, и масса молекул.

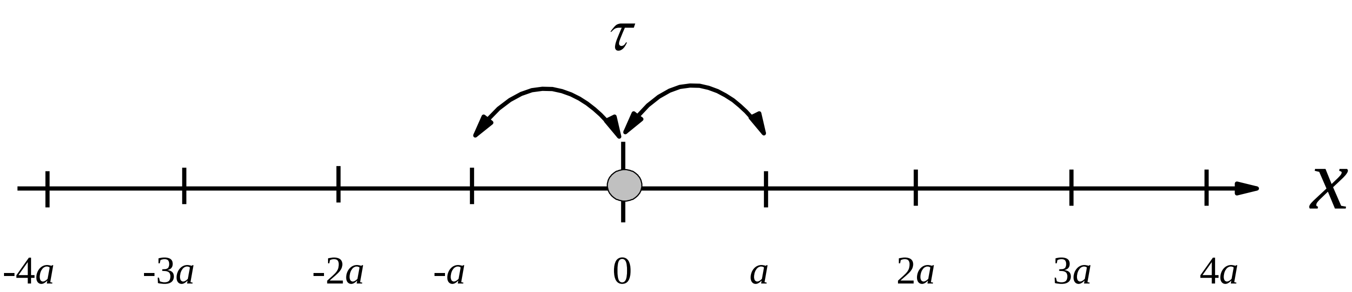
Сделаем оценку для величины перемещения молекул в жидкой воде (самодиффузия молекул) при нормальных условиях. В этом случае *D* ~ 2 10^{-5} см^2/с. Для *t* ~ 10^5 с (примерно 1 сутки) из

$$\overline{x^2} = 2Dt$$

получаем оценку

$$\sqrt{\overline{x^2}} \sim 1\,\text{см}$$

Распределение перемещений (модель одинаковых шагов)



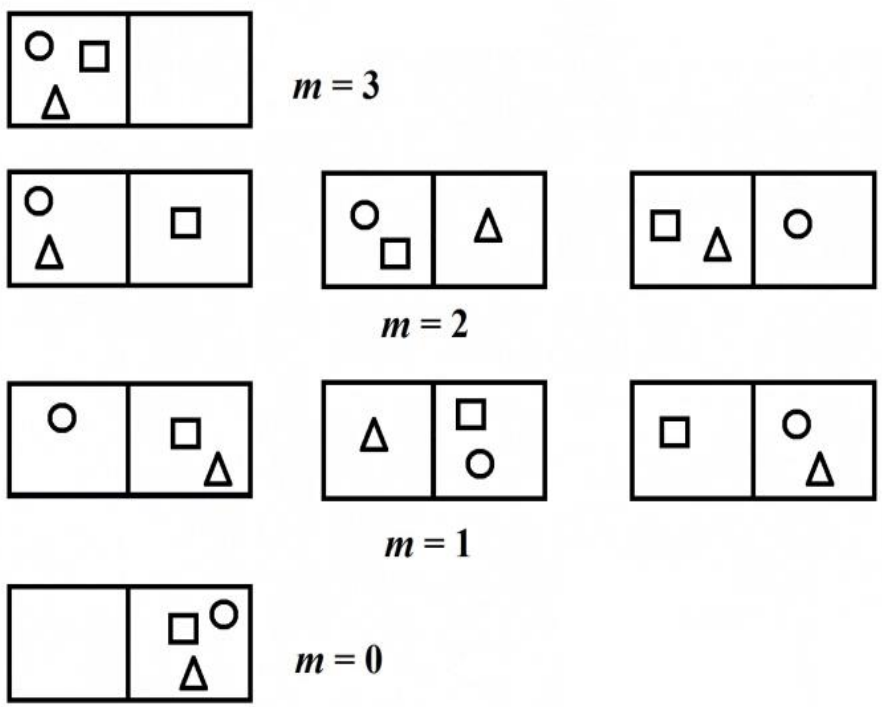
Перескок между соседними положениями с равной вероятностью влево и вправо со средним временем τ

$$\overline{x^2(t)} = 2Dt \qquad D = \frac{a^2}{2\tau}$$

Пусть частица совершила K шагов. С какой вероятностью она передвинулась на то или иное возможное расстояние?

Введем число шагов влево m = -K, -K+1,…0, соответственно есть K-m шагов вправо.
Эквивалентно случайному размещению K предметов по двум ячейкам.

Пример: K = 3.



Всего 2^3 = 8 способов размещения

3 шага влево (m=3): 1 способ,

Вероятность 1/8

2 шага влево, 1 шаг вправо (m=2): 3 способа,

Вероятность 3/8

1 шаг влево, 2 шага вправо (m=1): 3 способа,

Вероятность 3/8

3 шага вправо (m=0): 1 способ,

Вероятность 1/8

Число способов $\Omega(K,m)$ Вероятность $q(K,m)=\dfrac{1}{2^K}\Omega(K,m)$

$$\Omega(3,3)=1,\quad \Omega(3,2)=3,\quad \Omega(3,1)=3,\quad \Omega(3,0)=1$$

Для произвольного K.

Один выбранный шар можно поменять с другими K способами (если не менять, это тоже способ), такая замена ни на что не повлияет. Для второго шара поменять можно только K – 1 способом. И так далее, всего получится $K(K\text{-}1)(K\text{-}2)\ldots 1 = K!$ способов. Но перемена внутри каждой ячейки ничего не дает, поэтому надо поделить на m! и (K-m)!

$$\Omega(K,\mathrm{m}) = \frac{K!}{m!(K-m)!}, \quad m = 0,1,\ldots K$$

Это число сочетаний из K по m

Бином Ньютона

$$(a+b)^K = \sum_{m=0}^{K} \frac{K!}{m!(K-m)!} a^m b^{K-m} \qquad (1+1)^K = \sum_{m=0}^{K} \frac{K!}{m!(K-m)!} = 2^K$$

Вероятность $$q(K,m)=\frac{1}{2^K}\Omega(K,m)=\frac{1}{2^K}\frac{K!}{m!(K-m)!}$$

$$\sum_{m=0}^{K} q(K,m)=1$$

Пройденный путь определяется разницей между числом шагов вправо и влево, то есть числом $k = (K - m) - m = K - 2m$.

$$q(K,m)\equiv p_K(k)=\frac{K!}{2^K\left(\frac{K-k}{2}\right)!\left(\frac{K+k}{2}\right)!},\qquad k=-K,(-K+2),...(K-2),K$$

$$\Delta k=\pm 2$$

Формула Стирлинга $$\ln(L!)\approx L\ln L-L$$

$$\ln(p_K(k)) \approx K\ln K - \tfrac{K-k}{2}\ln\tfrac{K-k}{2} - \tfrac{K+k}{2}\ln\tfrac{K+k}{2} - K + \tfrac{K-k}{2} + \tfrac{K+k}{2} - K\ln 2 =$$

Для $k << K$

$$K\ln K - \tfrac{K-k}{2}\ln(\tfrac{K}{2}(1-\tfrac{k}{K})) - \tfrac{K+k}{2}\ln(\tfrac{K}{2}(1+\tfrac{k}{K})) - K\ln 2 =$$

$$-\tfrac{K-k}{2}\ln(1-\tfrac{k}{K}) - \tfrac{K+k}{2}\ln(1+\tfrac{k}{K})$$

Разложение в ряд Тейлора до членов второго порядка малости:

$$\ln(p_K(k)) \approx -\tfrac{K-k}{2}(-\tfrac{k}{K} - \tfrac{1}{2}\tfrac{k^2}{K^2}) - \tfrac{K+k}{2}(\tfrac{k}{K} - \tfrac{1}{2}\tfrac{k^2}{K^2}) \approx -\frac{k^2}{2K}$$

$$p_K(k) \cong \exp(-\frac{k^2}{2K})$$

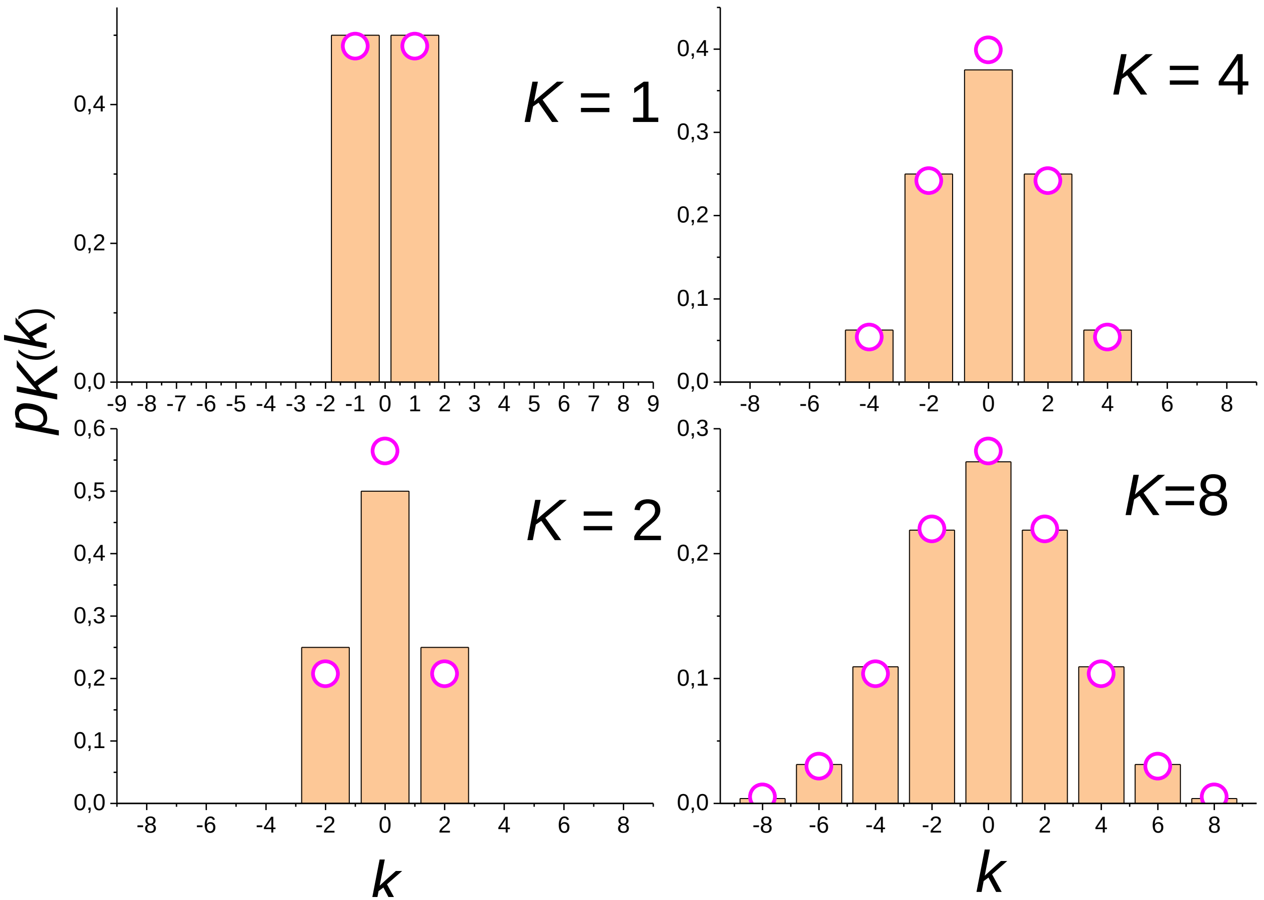
Если использовать более точную формулу Стирлинга, то ответом будет:

$$\ln(L!) \cong L\ln L - L + \ln\sqrt{2\pi L}$$

$$p_K(k) \cong \sqrt{\frac{2}{\pi K}}\exp(-\frac{k^2}{2K})$$

Сравнение точной и приближенной формул

$$p_K(k) = \frac{K!}{2^K\left(\frac{K-k}{2}\right)!\left(\frac{K+k}{2}\right)!} \qquad p_K(k) \cong \sqrt{\frac{2}{\pi K}}\exp\left(-\frac{k^2}{2K}\right)$$



Объединение формул для четных и нечетных *K* – появляется множитель 1/2:

$$p_K(k) \cong \sqrt{\frac{2}{\pi K}} \exp(-\frac{k^2}{2K}) \qquad \Delta k = \pm 2$$

$$p_K(k) \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi K}} \exp(-\frac{k^2}{2K}) \qquad \Delta k = \pm 1$$

Обобщение на непрерывные блуждания

$$p_K(k) \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi K}} \exp(-\frac{k^2}{2K})$$

При $k << K$ изменение k на величину своего шага ± 1 показатель экспоненты меняет мало:

$(k + 1)^2/2K - k^2/2K = k/K + 1/K << 1$ (при изменении на +1)

Тогда формально k можно считать непрерывной переменной, с дифференциально малым приращением dk. Тогда вероятности того, что k лежит в интервале от k до $k + dk$:

$$p_K(k)dk \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi K}} \exp(-\frac{k^2}{2K})dk$$

Пройденный путь $x = ka$. Время наблюдения $t = K\tau$. Заменим k на x/a и K на t/τ. Тогда

$$p_K(k)dk \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi K}}\exp(-\frac{k^2}{2K})dk = \frac{1}{\sqrt{2\pi(t/\tau)}}\exp(-\frac{x^2}{2a^2(t/\tau)})\frac{1}{a}dx$$

Введем $D = a^2/2\tau$ Тогда

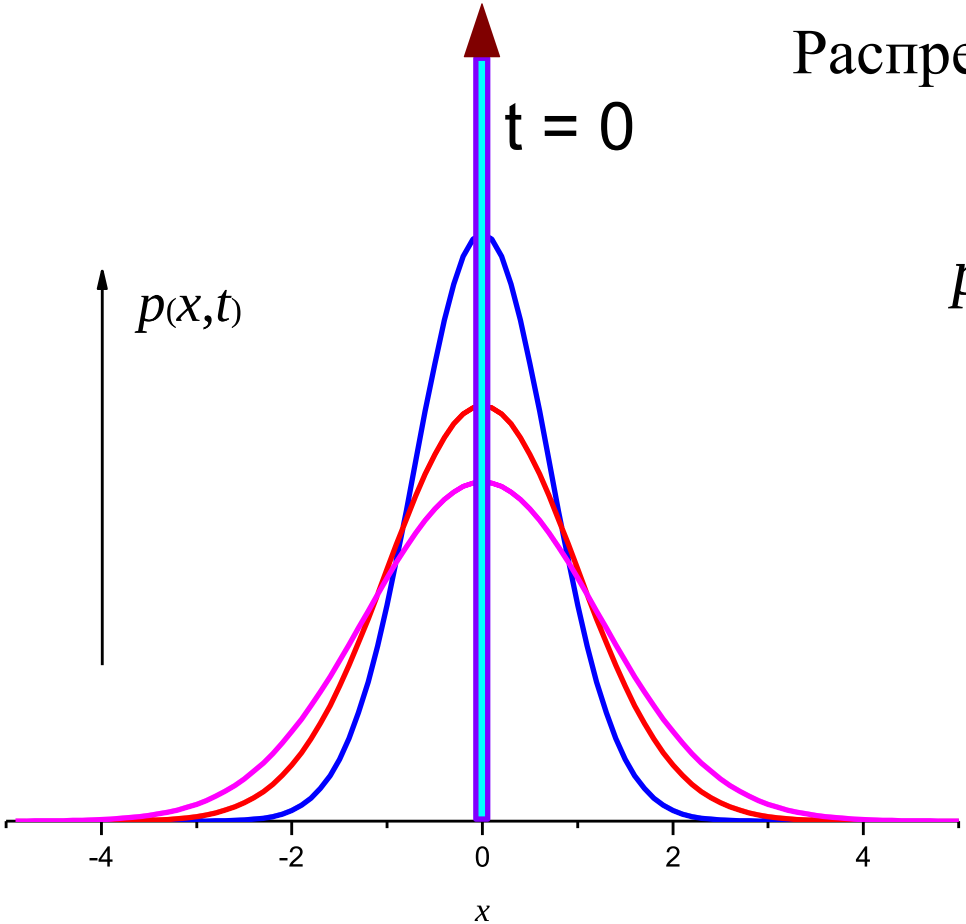
$$dW(x,t) = p(x,t)dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp(-\frac{x^2}{4Dt})dx$$

есть вероятность нахождения частицы в момент времени t в интервале расстояний от x до $x + dx$ ($K \to \infty$), и

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x,t)dx = 1 \qquad \overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x,t)dx = 2Dt$$

Опять формула Эйнштейна-Смолуховского

Распределение по перемещениям x



$$p(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp(-\frac{x^2}{4Dt})$$

$$p(x,t)dx = dW(x,t)$$

Вероятность в момент времени t найти частицу в интервале расстояний от x до $x + dx$

При $t = 0$ $p(x,0) = \delta(x)$. Три последовательные момента времени, t_0, $2t_0$, $3t_0$.

Дельта-функцией (или дельта-функцией Дирака) $\delta(x)$ называется

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & x \neq 0 \\ +\infty & x = 0 \end{cases}$$

при наложенном дополнительном условии $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)dx = 1$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x - x_0)dx = f(x_0)$$

Центральная предельная теорема теории вероятностей:

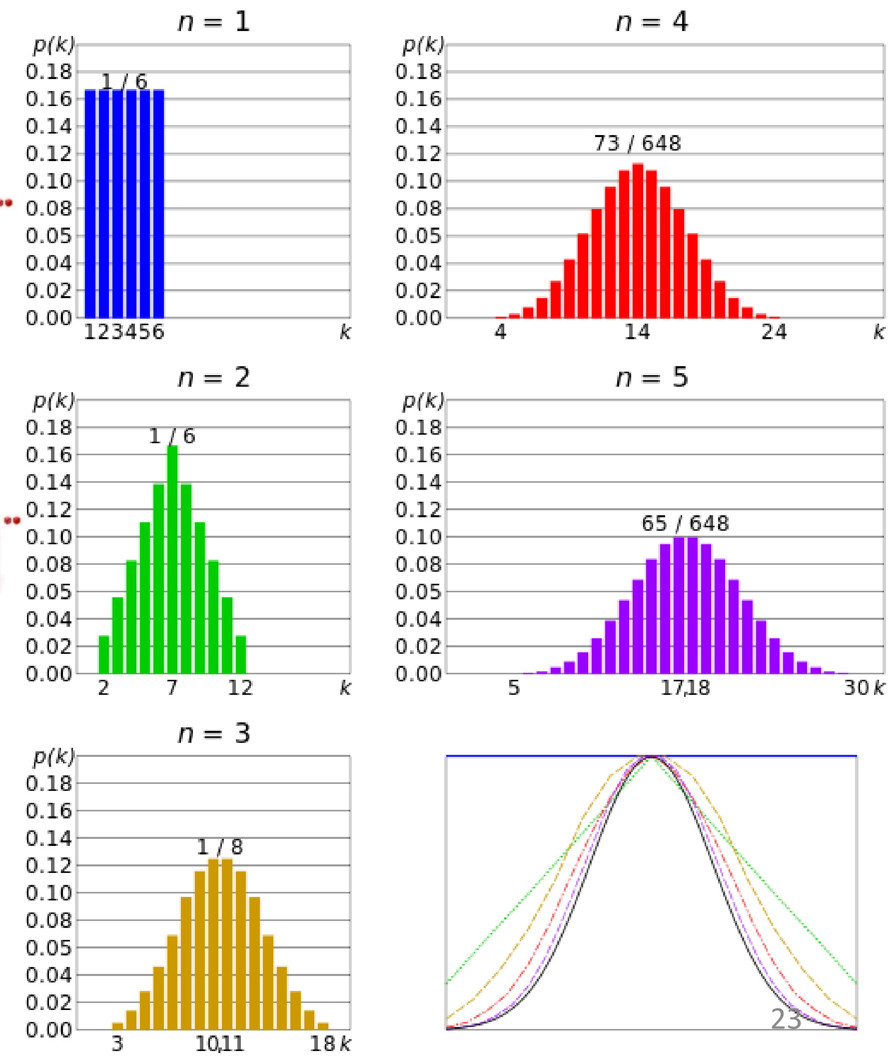
Сумма достаточно большого количества независимых случайных величин, имеющих примерно одинаковый масштаб, имеет нормальное распределение.

$$x_N = \sum_i \Delta x_i$$

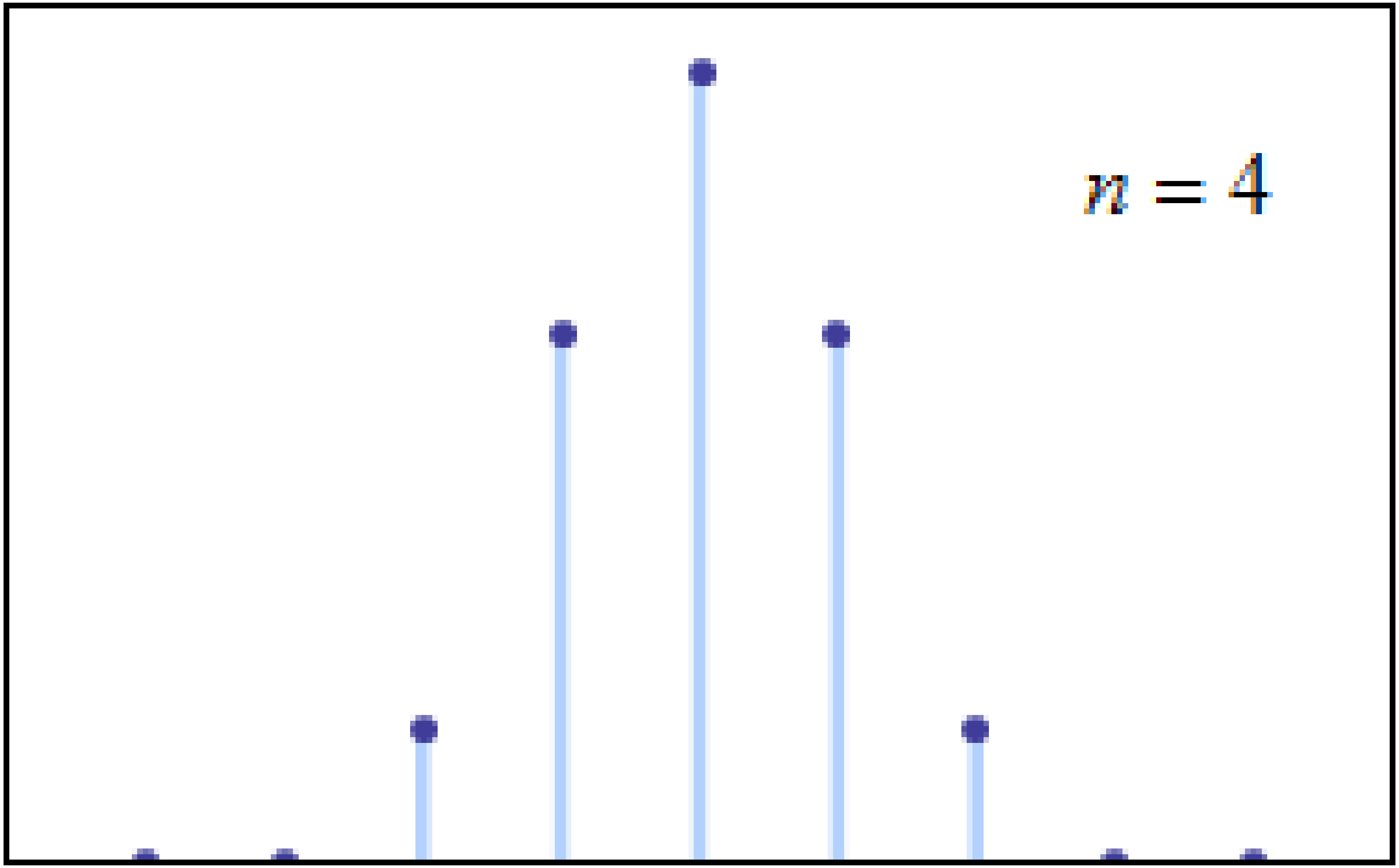
$$\mu = x_N / N$$

$$p(x_N) \xrightarrow[N\to\infty]{} \frac{1}{\sqrt{4\pi\overline{\Delta x^2}}}\exp\left(-\frac{(x_N-\mu)^2}{4\overline{\Delta x^2}}\right)$$

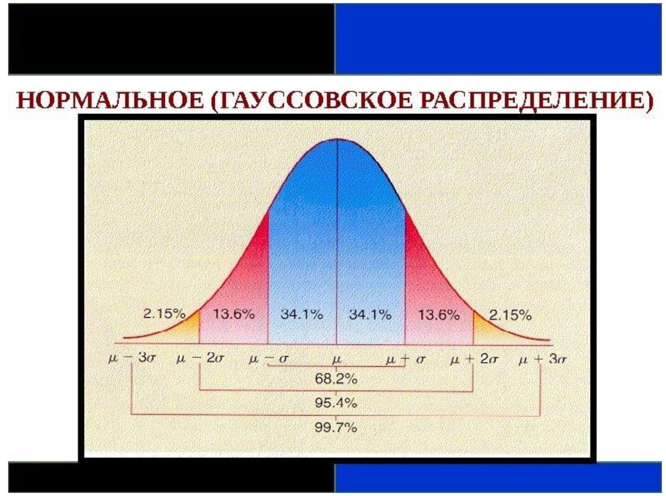
Сумма, выпадающая при одновременном бросании *n* кубиков:

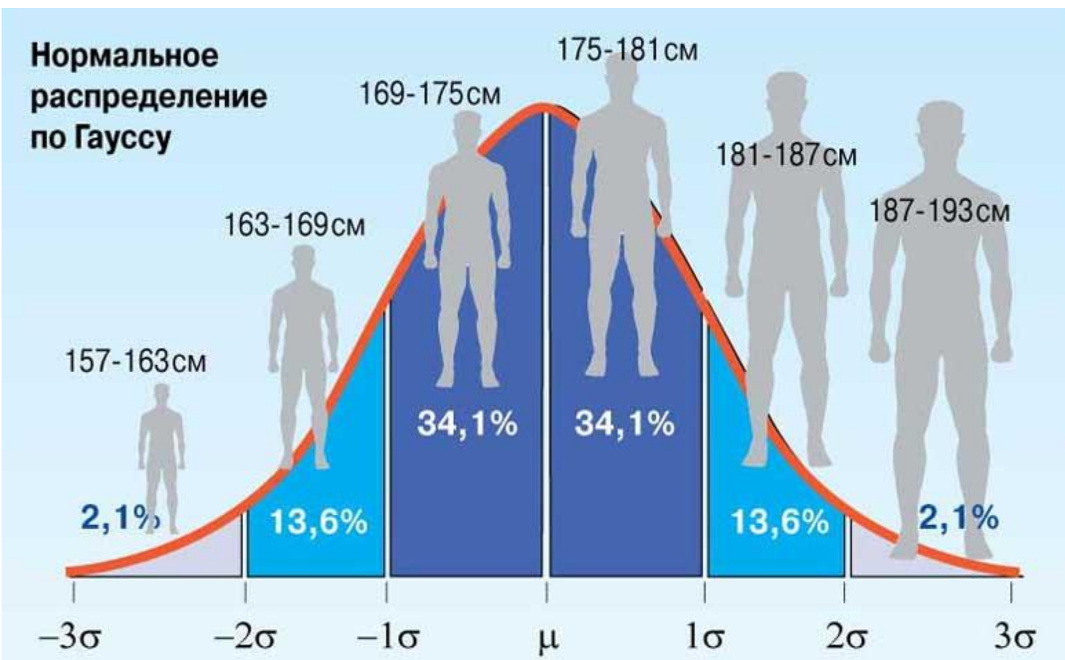


n кубиков бросаем много раз. Вероятности той или иной суммы:

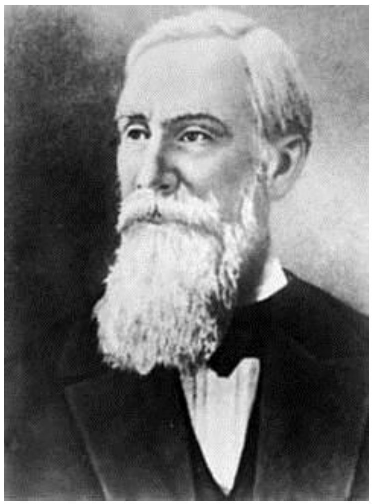


$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\delta^2}\right)$$





Русские математики 19-го – начала 20-го веков, внесшие большой вклад в теорию вероятности и стохастических процессов

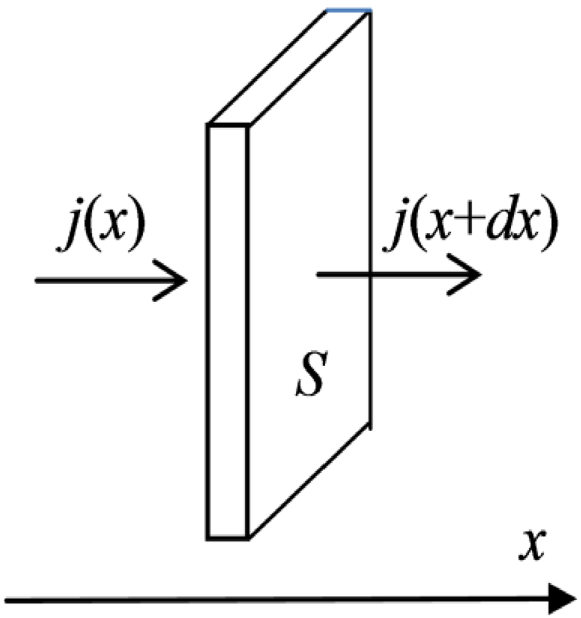


Пафнутий Л. Чебышев
1821 – 1894
Первое доказательство центральной предельной теоремы

Андрей А. Марков
1856 – 1922
Уточнение

Александр М. Ляпунов
1857 - 1918
Обобщение

Уравнение диффузии



Нестационарный случай

$$dn(x,t)Sdx = (j(x,t) - j(x+dx,t))Sdt$$

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \frac{j(x,t) - j(x+dx,t)}{dx}$$

$$= -\frac{\partial j(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x}$$

$$j = -D\frac{\partial n}{\partial x}$$

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x}$$

Второй закон Фика