Летняя школа по теоретической физике

Равенство Ярзинского и некоторые другие результаты стохастической термодинамики

С. А. Белан

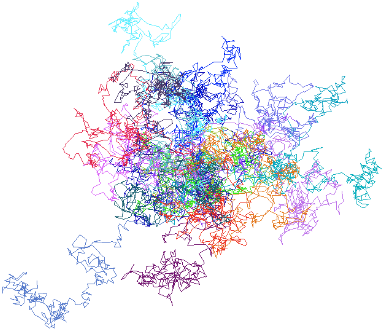
2025

Структура лекции

- понятие броуновского движения
- универсальность свойств случайных блужданий
- уравнение Ланжевена
- уравнение Фоккера-Планка
- работа внешней силы по перемешению броуновской частицы
- равенство Ярзинского
- теорема Крукса
- упражнение

Понятие броуновского движения

Броуновское движение - беспорядочное движение микроскопических частиц взвешенных в жидкости или газе, возникающее в результате многочисленных столкновений частиц с молекулами среды (частицы пыльцы, движение которых наблюдал Р. Броун, имеют характерный размер 10 мкм и испытывают порядка 10^{20} столкновений в секунду). Исследования броуновского движения внесли важный вклад в доказательство реальности существования атомов и молекул. Так, в 1908 году Ж. Перрен экспериментальным путем впервые извлек оценку для массы атома водорода, опираясь на предсказания статистической теории броуновского движения, опубликованной тремя годами ранее А. Эйнштейном.



Статистическое моделирование броуновского движения

Рассмотрим броуновскую частицу в сосуде макроскопического размера, заполненном жидкостью или газом, находящимся в состоянии теплового равновесия. На частицу действует поле тяжести Земли, а также, возможно, какие-то иные внешние поля. Мы хотим разработать теоретическую модель, которая бы воспроизводила статистические закономерности, присутствующие в данных наблюдений за ансамблем траекторий броуновской частицы, полученных при многократном повторении однотипной экспериментальной ситуации. Более конкретно, основной нашей задачей будет определение функции распределения $n(\vec{r}, t)$ координаты броуновской частицы $\vec{r}$ в момент времени t. Может показаться, что для достижения этой цели неизбежно придется провести статистический анализ динамических уравнений/законов сохранения, которым подчиняется взаимодействие частицы с бомбардирующими ее молекулами термостата. Оказывается, однако, что если интересоваться поведением броуновской частицы только за достаточно продолжительные промежутки времени, то искомую статистику броуновского движения можно предсказать в высокой степенью точности, исходя из самых общих соображений, вовсе не привлекая для этого законы механики. Возможным это становится благодаря явлению универсальности: крупномасштабная статистика довольно широкого класса случайных блужданий не зависит от мелкомасштабных статистических деталей.

Обсуждение мы начнем с абстрактной математической модели статистически однородного во времени случайного блуждания в неограниченном пространстве в отсутствии внешних полей. Анализ этой простой модели подскажет нам путь к общему методу статистического моделирования броуновского движения с учетом присутствия неоднородного в пространстве и переменного во времени внешнего силового поля.

Коэффициент диффузии

Пусть случайная скорость $\vec{v}(t)$ некоторой частицы является статистически однородной во времени и изотропной в пространстве, а интеграл по времени $\int_0^{+\infty} C(\tau)d\tau$ от автокорреляционной функции скорости $C(\tau) \equiv \langle \vec{v}(0)\vec{v}(\tau)\rangle$ конечен. Покажем, что на временах $t \gg \tau_c$, где $\tau_c \equiv \dfrac{\int_0^{+\infty} d\tau C(\tau)}{C(0)}$ - время корреляции скорости частицы, статистика вектора смещения частицы $\vec{r}(t) - \vec{r}(0) \equiv \int_0^t \vec{v}(t')dt'$ неизбежно является гауссовой.

Прежде всего вычислим первые два статистических момента $\langle \vec{r}(t) - \vec{r}(0)\rangle$ и $\langle \vec{(\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2}\rangle$. В силу предположения об изотропности сразу находим
$\langle \vec{r}(t) - \vec{r}(0)\rangle = \langle \int_0^t dt_1 \vec{v}(t_1)\rangle = \int_0^t dt_1 \langle \vec{v}(t_1)\rangle = 0$. Далее, если $t \gg \tau_c$, то

$$\langle \vec{(\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2}\rangle = \langle \int_0^t dt_1 \vec{v}(t_1) \int_0^t dt_2 \vec{v}(t_2)\rangle = \int_0^t \int_0^t dt_1 dt_2 \langle \vec{v}(t_1)\cdot\vec{v}(t_2)\rangle = \quad (1)$$

$$= \int_0^t \int_0^t dt_1 dt_2 C(t_2 - t_1) = 2\int_0^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 C(t_2 - t_1) \approx 2\int_0^t dt' \int_0^{+\infty} d\tau C(\tau) = 6Dt, \quad (2)$$

где величина D называется *коэффициентом диффузии* и определена как

$$\boxed{D = \frac{1}{3}\int\limits_0^{+\infty} dt \langle \vec{v}(0)\vec{v}(t)\rangle} \quad (3)$$

Соотношение (3) называется формулой Кубо-Грина.

Функция распределения вектора смещения

Для вычисления функции распределения $n(\vec{r};t)$ вектора $\vec{r}(t)$ в обсуждаемом пределе разобьем отрезок $[0,t]$ на интервалы длины Δt такой что $\tau_c \ll \Delta t \ll t$. Для заданной реализации случайного блуждания случайный вектор смещения частицы можно представить в виде суммы

$$\vec{r}(t) = \vec{r}(0) + \sum_{i=1}^{t/\Delta t} \Delta \vec{r}_i, \tag{4}$$

где $\Delta\vec{r}$ - вектор смещения за интервал времени $[(i-1)\Delta t, i\Delta t]$. Так длительность Δt намного превосходит время корреляции скорости частицы τ_c, то слагаемые в сумме (4) можно считать статистически независимыми.
Для нахождения плотности вероятности $n(\vec{r};t)$ различных реализаций вектора $\vec{r}$ в момент времени t представим ее как интеграл Фурье от характеристической функции

$$n(\vec{r};t) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q}\vec{r}} \langle e^{-i\vec{q}(\vec{r}(0)+\sum_{i=1}^{t/\Delta t} \Delta\vec{r})} \rangle = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}(0))} \langle e^{-i\vec{q}\Delta\vec{r}} \rangle^{t/\Delta t}. \tag{5}$$

Характеристическая функция случайного вектора смещения $\Delta\vec{r}$ за время Δt может выражена как

$$\langle e^{-i\vec{q}\Delta\vec{r}} \rangle = \langle \langle e^{-i\vec{q}\Delta\vec{r}} \rangle_{\theta,\varphi} \rangle_{\Delta r} = \int_0^{+\infty} d(\Delta r) p(\Delta r) \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \frac{d\varphi d\theta \sin\theta}{4\pi} e^{-iq\Delta r\cos\theta} = \tag{6}$$

$$= \frac{1}{2}\int_0^{+\infty} d(\Delta r) p(\Delta r) \int_{-1}^{+1} du e^{iq\Delta r u} = \int_0^{+\infty} d(\Delta r) p(\Delta r) \frac{\sin[q\Delta r]}{q\Delta r}, \tag{7}$$

где $p(\Delta r)$ - плотность распределения абсолютной величины вектора $\Delta\vec{r}$.

Так как $\langle r^2(t)\rangle = 6Dt$ и $\langle \Delta r^2\rangle = 6D\Delta t$, то в силу условия $t \gg \Delta t$ имеем $\langle r^2(t)\rangle \gg \langle \Delta r^2\rangle$. Это означает, что тело плотности распределения $n(\vec{r};t)$ намного шире чем тело функции $p(\Delta r)$, и при вычислении обратного преобразования Фурье в Ур. (5) можно подставить приближенное значение характеристической функции $\langle e^{-i\vec{q}\Delta\vec{r}}\rangle$ при малых q. Подставляя $\frac{\sin[q\Delta r]}{q\Delta r} \approx 1 - \frac{q^2(\Delta r)^2}{6}$, получаем

$$\langle e^{-i\vec{q}\Delta\vec{r}}\rangle \approx 1 - \frac{q^2\langle(\Delta r)^2\rangle}{6} = 1 - q^2 D\Delta t, \tag{8}$$

и, следовательно,

$$n(\vec{r};t) \approx \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}(0))} \left(1 - q^2 D\Delta t\right)^{\frac{t}{\Delta t}} \approx \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}(0)) - q^2 Dt} = \tag{9}$$

$$= \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}(0))^2}{4Dt}}. \tag{10}$$

Мы получили многомерное обобщение центральной предельной теоремы: сумма независимых и одинаково распределенных случайных векторов имеет гауссову статистику в пределе очень большого числа слагаемых при условии существования конечных статистических моментов. Здесь может возникнуть возражение, что хотя мы и выбрали достаточно большим шаг дискретизации $\Delta t \gg \tau_c$, рассматриваемые вектора лишь приближенно статистически независимы, и более того, каждый из них сам по себе представим в виде суммы уже весьма сильно зависимых друг от друга векторов-смещений частицы за интервалы времени менее τ_c. К счатью, более строгий анализ, лежащий за рамками излагаемого материала, показывает, что центральная предельная теорема остается справедливой в случае сложения членов длинной серии коррелированных случайных векторов при условии, что соответствующие корреляции достаточно быстро затухают с ростом расстояния между членами рассматриваемой серии.
Отметим, что формула (9) дает правильную аппроксимацию только для "тела" реальной функции распределения, в то время как "хвосты" могут быть существенно не гауссовыми.

Учет постоянной внешней силы

Как и прежде считая что частица находится в неограниченном пространстве, введем в рассмотрение однородное в пространстве и постоянное во времени поле внешней силы $\vec{f}$. В этом случае у скорости броуновской частицы появляется ненулевая средняя компонента $\langle \vec{v}(t) \rangle = \mu \vec{f}$, где μ - подвижность частицы. Несмотря на то, что обсуждаемая внешняя сила может действовать также и на молекулы термостата (как в случае, например, силы тяжести), приводя к неоднородности и анизотропии свойств последнего в пространстве, мы по прежнему будем считать статистические свойства хаотической компоненты скорости однородными по времени и изотропными. Такой подход оправдан, если характерное смещение частицы за время наблюдения t мало в сравнении с пространственным масштабом, на котором становится ощутимо обусловденное внешнем полем нарушение симметрии свойств термостата.

Для определения функции распределения вектора смещения $\vec{R}(t)$ на временах $t \gg \tau_c$ достаточно перейти в систему отсчета, движущуюся со скорость $\mu \vec{f}$, сведя таким образом задачу к рассмотренному выше сценарию изотропного случайного блуждания. В движущейся системе отсчета, искомая функция распределения дается формулой (9), а значит в исходной системе будем иметь

$$\boxed{n(\vec{r};t) = \frac{1}{(4\pi D t)^{3/2}} e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}(0)-\mu \vec{f} t)^2}{4Dt}}} \qquad (11)$$

Мораль

Мы выяснили, что на достаточно больших временах статистика смещения для однородного во времени и изотропного в пространстве случайного блуждания гауссова и параметризуется единственной величиной - коэффициентом диффузии D, который выражается через интеграл от автокорреляционной функции $C(\tau)$ случайной скорости $\vec{v}(t)$. Более того, крупномасштабная статистика остается гауссовой и в случае, когда случайное блуждание происходит на фоне постоянного среднего дрейфа.

Эти наблюдения лежат в основе следующего широко используемого методологического подхода: для теоретического описания крупномасштабных свойств случайных блужданий порой не обязательно знать точную статистику случайной скорости $\vec{v}(t)$ на малых временных масштабах; достаточно выбрать такой модельный вид для $\vec{v}(t)$, который наиболее удобен для вычислений, позаботившись лишь о том, чтобы параметры выбранной модели вопроизводили правильный коэффициент диффузии. Выявленная нами универсальность крупномасштабных свойств широкого класса случайных блужданий гарантирует, что формально неточная микроскопическая модель тем не менее даст правильные предсказания касательно крупномасштабных статистических свойств исследуемого процесса. Именно этот теоретический подход позволяет сконструировать статистическую модель броуновского движения в присутствии неоднородной переменной во времени внешней силы.

Броуновское движение в поле переменной неоднородной силы

Рассмотрим броуновскую частицу во внешнем поле потенциальной силы $\vec{f}(\vec{r},t) = -\vec{\nabla}U(\vec{r},t)$, которая в общем случае неоднородна в пространстве и переменна во времени.
Скорость частицы можно представить в виде суммы регулярной компоненты, связанной с действием внешней силы, и нерегулярной компоненты, обусловленной многочисленными столкновениями с молекулами термостата, то есть

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_{reg}(t) + \vec{v}_{th}(t). \tag{12}$$

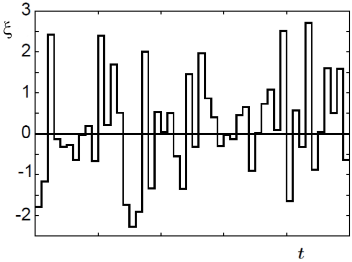
Дальнейший анализ основан на предположении, что в интересующей нас физической ситуации имеет место *разделение масштабов времени*. А именно, будем считать, что время корреляции случайной компоненты скорости частицы τ_c и стоксово время релаксации импульса частицы τ_{relax} (в дальнейшем мы покажем, что $\tau_c = \tau_{relax}$) на много порядков величины меньше чем время T_1, требуемое ей чтобы почувствовать неоднородность поля, переместившись на расстояния порядка масштаба этой неоднородности, и чем характерный масштаб времени T_2 изменения внешней силы за счет ее собственной временной зависимости. Тогда при вычислении смещения частицы $\Delta\vec{r}(t) = \int_t^{t+\Delta t} \vec{v}(t')dt'$ за интервал времени Δt, такой что $\tau_c, \tau_{relax} \ll \Delta t \ll T_1, T_2$, регулярная компонента скорости частицы будет давать вклад $\vec{v}_{reg}(t)\Delta t = \mu\vec{f}(\vec{r}(t),t)\Delta t$, где μ - подвижность частицы, а вклад хаотической компоненты $\int_t^{t+\Delta t} \vec{v}_{th}(t')dt'$ в силу *центральной предельной теоремы* можно промоделировать как гауссов случайный вектор с независимыми компонентами, каждая из которых имеет нулевое среднее и дисперсию $2D\Delta t$. Сказанное означает, что для описания стохастической динамики координаты частицы $\vec{r}(t)$ на временах $t \gg \tau_c, \tau_{relax}$ можно использовать дифференциальное уравнение

$$\frac{d\vec{r}(t)}{dt} = \mu\vec{f}(\vec{r}(t),t) + \vec{\xi}(t), \tag{13}$$

где $\vec{\xi}(t)$ - это любая случайная векторная функция времени, удовлетворяющая условию $\langle\vec{\xi}(t)\rangle = 0$, а также условию $\frac{1}{3}\int_0^{+\infty} dt\langle\vec{\xi}(0)\vec{\xi}(t)\rangle = D$, гарантирующему, что результат усреднения этой функции по интервалу времени $\Delta t \gg \tau_c$ имеет ту же статистику, что и результат аналогичного усреднения неизвестной нам истинной функции $\vec{v}_{th}(t)$.

Белый шум

Из соображений простоты аналитических вычислений удобно положить, что компоненты $\xi_\alpha(t)$ статистически независимы и представляют собой кусочно-постоянные случайные функции, для которых ширина каждой ступеньки равна τ_c, а случайные высоты ступенек независимы друг от друга и одинаково распределены с нормальной плотностью вероятности, характеризуемой нулевым средним значением и дисперсией $\sigma_\xi^2 = 2D/\tau_c$. Следует подчеркнуть, мы отнюдь не утверждаем, что компоненты истинной случайной скорости броуновской частицы имеют вид ступенчатых функций со статистически независимыми ступеньками строго одинаковой ширины (это заведомо неправильно). Мы лишь говорим, что решение уравнения (14) с функцией $\vec{\xi}(t)$ указанного вида будет давать правильные предсказания касательно статистических свойств броуновского движения на масштабах времени $t \gg \tau_c$.



Автокорреляционная функция такого процесса имеет вид $\langle \xi_\alpha(0)\xi_\beta(t)\rangle = \sigma_\xi^2 \delta_{\alpha\beta}(1 - \frac{|t|}{\tau_c}) I(|t| \le \tau_c)$. Поскольку время корреляции τ_c много меньше всех остальных масштабов времени, фигурирующих в задаче, то применительно к практике аналитических вычислений можно принять, что $\tau_c \to +0$ и, следовательно, $\langle \xi_\alpha(0)\xi_\beta(t)\rangle = 2D\delta_{\alpha\beta}\delta(t)$. Кусочно-постоянный гауссов процесс $\xi_\alpha(t)$, для которого $\tau_c \to +0$, $\sigma_\xi^2 \to +\infty$ и $\sigma_\xi^2 \tau_c = 2D$, называется *гауссовым белым шумом*.

Уравнение Ланжевена

Итак, мы пришли к следующему стохастическому дифференциальному уравнению

$$\boxed{\frac{d\vec{r}(t)}{dt} = \mu \vec{f}(\vec{r}, t) + \vec{\xi}(t)} \tag{14}$$

называемому *уравнением Ланжевена*, где компоненты вектора $\vec{\xi}(t)$ представляют собой независимые гауссовы белые шумы, статистика которых задана нулевыми средними и дельта-функциональным автокоррелятором

$$\boxed{\langle \xi_\alpha(t) \rangle = 0, \qquad \langle \xi_\alpha(t_1) \xi_\beta(t_2) \rangle = 2D \delta_{\alpha\beta} \delta(t_1 - t_2)} \tag{15}$$

Уравнение Фоккера-Планка

Рассмотрим функцию плотности распределения координаты броуновской частицы

$$n(\vec{r};t) = \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\vec{\xi},\vec{r}_0}(t)) \rangle, \tag{16}$$

где $\vec{r}_{\vec{\xi},\vec{r}_0}(t)$ - решение уравнения Ланжевена в момент времени t для заданной реализации случайного шума $\vec{\xi}(\tau)$ на интервале времени $\tau \in [0,t]$, а угловые скобки обозначают усреднение по различным реализациям случайного шума.

Из уравнения Ланжевена (14) следует, что эволюция функции $n(\vec{r};t)$ подчиняется следующему дифференциальному уравнению в частных производных

$$\boxed{\partial_t n(\vec{r};t) = -\mu \vec{\nabla} \cdot [\vec{f}(\vec{r},t) n(\vec{r};t)] + D \Delta n(\vec{r};t)} \tag{17}$$

которое называется *уравнением Фоккера-Планка* (или *уравнением Смолуховского*, или *прямым уравнением Колмогорова*).

Чтобы построить решение уравнения Фоккера-Планка, необходимо указать начальное условие, несущее информацию о положении частицы в начальный момент времени. Если, к примеру, $\vec{r}(0) = \vec{r}_0$, то соответствующее начальное условие имеет вид $n(\vec{r};0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$.

Далее, если внешняя сила обусловлена независящим от времени потенциалом $U(\vec{r})$ (так что $\vec{f} = -\vec{\nabla} U$), который имеет форму потенциальной ямы, то частица оказывается локализована в окрестности минимума потенциальной энергии, и статистически-стационарное решение уравнения Фоккера-Планка дается распределением Больцмана

$$n^{eq}(\vec{r}) = C \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{D/\mu} \right), \tag{18}$$

где C - численная константа, определяемая условием нормировки $\int d\vec{r} n^{eq}(\vec{r}) = 1$.

Граничные условия

Кроме того, уравнение (17) следует дополнить граничными условиями, конкретный вид которых зависит от особенностей взаимодействия броуновской частици с поверхностью стенок сосуда.

Пусть, к примеру, стенка непроницаема, так что при столкновении частица просто отражается от нее. Требуемая форма граничного условия становится очевидной, если мы заметим, что уравнение Фоккера-Планка можно представить в форме уравнения непрерывности

$$\frac{\partial n(\vec{r};t)}{\partial t} = -\vec{\nabla}\cdot\vec{j}(\vec{r};t), \tag{19}$$

где

$$\vec{j}(\vec{r};t) = \mu\vec{f}(\vec{r},t)n(\vec{r};t) - D\vec{\nabla}n(\vec{r};t) \tag{20}$$

это поток вероятности. Непроницамость стенки означает равенство нулю проекции потока вероятности $j_\perp(\vec{r};t)_{\partial\Omega}$ на внешнюю единичную нормаль к поверхности стенке, то есть

$$j_\perp(\vec{r};t)|_{\partial\Omega} = 0. \tag{21}$$

В противоположной ситуации, когда столкнувшись со стенкой частица прилипает к ней или разрушается, то для определения решения $n(\vec{r},t)$ внутри сосуда следует ставить нулевое граничное условие

$$n(\vec{r};t)|_{\partial\Omega} = 0, \tag{22}$$

что соответствует поглощению вероятности на поверхности стенки.

В литературе по математической физике условие типа (21) называется краевым условием Неймана, а условие (22) - краевым условием Дирехле. Возможно также граничное условие смешанного типа, $(j_\perp(\vec{r};t) - \alpha n(\vec{r};t))|_{\partial\Omega} = 0$, которые известно как условие Робена или радиационное условие. Физически оно соответствует промежуточному сценарию, когда броуновская частица при столкновении со стенкой отскакивает или прилипает с некоторыми вероятностями .

Соотношение Эйнштейна-Смолуховского

Если внешний потенциал $U(x)$ не зависит от времени и неограниченно возрастает на бесконечности, то у уравнения Фоккера-Планка (17) существует стационарное беспотоковое решение. В одномерном случае оно имеет следующий вид

$$n_{eq}(x) = n(0)\exp\left(-\frac{U(x)-U(0)}{D/\mu}\right). \tag{23}$$

Сравнивая этот ответ с известным из равновесной статистической механики распределением Больцмана

$$n_{eq}(x) = n(0)\exp\left(-\frac{U(x)-U(0)}{k_B T}\right), \tag{24}$$

где T - температура термостата и k_B - постоянная Больцмана, приходим к формуле

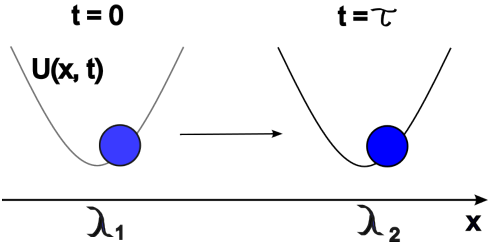
$$\boxed{D = \mu k_B T} \tag{25}$$

известной как соотношение Эйнштейна-Смолуховского.

Для сферической частицы подвижность выражается как $\mu = 1/(6\pi\eta a)$, где a - радиус частицы η - динамическая вязкость жидкости. Значит соотношение Эйнштейна-Смолуховского также можно записать в следующей форме: $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$.

Работа в микромире

Рассмотрим броуновскую частицу в потенциальной яме. В начальный момент времени координата частицы x_0 имеет равновесное (больцмановское) распределение.



Обозначим через λ_1 начальную x-координату минимуму потенциала. Пусть в момент времени $t = 0$ центр ловушки начинает двигаться по закону произвольного вида $\lambda(t)$ и это движение прекращается в момент $t = \tau$ так что $\lambda(0) = \lambda_1$, $\lambda(\tau) = \lambda_2$. Форма потенциала при этом остается неизменной.

Работа W_τ, совершенная над частицей внешней силой $\vec{f} = -\vec{\nabla} U$ за время τ, является функционалом от шума $\xi(t)$ и протокола $\lambda(t)$, а также зависит от начальной координаты частицы x_0, и равна

$$W_\tau[x_0, \xi(t), \lambda(t)] = \int_0^\tau \frac{\partial U(x_{\xi, x_0}(t), t)}{\partial t} dt. \tag{26}$$

Какова статистика стохастической работы W_τ?

Флуктуационные теоремы

Функция плотности распределения $p(w)$ работы W_τ зависит от конкретной формы потенциала U и протокола движения центра ловушки $\lambda(t)$.

Тем не менее, удается сформулировать модельно-независимое утверждение известное как *равенство Ярзинского* универсально справедливое для любого профиля потенциальной ямы и любого закона перемещения при условии, что начальная координата частицы x_0 имеет больцмановское распределение:

$$\boxed{\left\langle \exp\left[-\frac{W_\tau}{k_B T}\right]\right\rangle_{\xi, x_0} = 1} \tag{27}$$

Если дополнительно предположить, что потенциал возвращается в исходную точку, причем имеет место симметрия $\lambda(t) = \lambda(\tau - t)$, то можно получить следующий результат

$$\boxed{p(-w) = p(+w)\exp\left[-\frac{w}{k_B T}\right]} \tag{28}$$

известный как *теорема Крукса*.

Важно отметить, что указанные соотношения справедливы в том числе для сильно-неравновесных процессов движения внешнего потенциала, длительность которых мала в сравнении с временем релаксации частицы на дне стационарной потенциальной ямы.

Исследовательский проект

Вывод универсальных статистических неравенств на флуктуации работы в неравновесных процессах с коллоидными частицами

- Вычисление точной функции распределения работы, совершаемой внешней силой над броуновской частицей для случая гармоноческой ловушки, перемещающейся с постоянной скоростью. Проверка выполнения равенства Ярзинского.
- Вывод следствий из равенства Ярзинского и теоремы Крукса. Примеры:

$$\langle W_\tau \rangle \geq 0,$$

$$Pr[W_\tau \leq -w] \leq \exp\left[-\frac{w}{k_B T}\right],$$

$$\left\langle W_\tau \exp\left[-\frac{W_\tau}{k_B T}\right]\right\rangle \leq 0.$$

- Вывод новых статистических неравенств из равенства Ярзинского и теоремы Крукса.

Формула Фейнмана-Каца

Как мы знаем, на временах $t \gg \tau_c$ динамика координаты броуновской частицы с подвижностью μ в поле внешней силы $f(x,t)$ может быть описана уравнением Ланжевена

$$\dot{x}(t) = \mu f(x,t) + \xi(t). \tag{29}$$

Обозначим через $x_{\xi,x_0}(t)$ решение этого уравнения для заданной реализации белого шума $\xi(t)$ и фиксированного начального условия $x(0) = x_0$.

Далее, рассмотрим такую же броуновскую частицу в поле той же внешней силы, но при наличии эффекта объемного поглощения. Словом, мы будем считать, что, находясь в точке x частица с вероятностью $\gamma(x,t)dt$ будет поглощена за время dt. Плотность распределения $g(x;t|x_0;0)$ координаты такой частицы описывается уравнением Фоккера-Планка, в которое добавлен член, отвечающий за поглощение, а именно

$$\begin{cases} \partial_t g(x;t|x_0;0) = D\partial_x^2 g(x;t|x_0;0) - \mu\partial_x[f(x,t)g(x;t|x_0;0)] - \gamma(x,t)g(x;t|x_0;0), \\ g(x;0|x_0;0) = \delta(x-x_0). \end{cases} \tag{30}$$

Оказывается, стохастические траектории $x_{\xi,x_0}(t)$ в первой задаче и функция $g(x;t|x_0;0)$ во-второй связаны соотношением

$$g(x;t|x_0;0) = \left\langle \delta(x - x_{\xi,x_0}(t)) \exp\left[-\int_0^t d\tau \gamma(x_{\xi,x_0}(\tau),\tau)\right]\right\rangle_\xi , \tag{31}$$

которое известно как *формула Фейнмана-Каца*.

Этот результат имеет довольно понятное происхождение: ненулевой вклад в $g(x;t|x_0;0)$ дают все решения уравнения Ланжевена (29), для которых частица достигла точки x в момент t, не успев до этого поглотиться.

Вывод равенства Ярзинского

По постановке задачи, плотность распределения координаты частицы при $t < 0$ (то есть до начала движения ловушки) дается формулой Больцмана

$$p(x;0) = p_0^{eq}(x) = \frac{\exp(-\frac{U(x,0)}{k_B T})}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-\frac{U(x,0)}{k_B T})}, \tag{32}$$

и, таким образом, имеет форму "купола"в окрестности минимума потенциала $U(x,0)$.

Рассмотрим вспомогательную функцию

$$\tilde{p}(x;t) \equiv \frac{\exp(-\frac{U(x,t)}{k_B T})}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-\frac{U(x,0)}{k_B T})}. \tag{33}$$

Прямой подстановкой легко убедиться, что она удовлетворяет уравнению

$$\partial_t \tilde{p}(x;t) = D\partial_x^2 \tilde{p}(x;t) - \mu \partial_x [f(x,t)\tilde{p}(x;t)] - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial U(x,t)}{\partial t} \tilde{p}(x;t), \tag{34}$$

с начальным условием $\tilde{p}(x;0) = p_0^{eq}(x)$, а значит с учетом формулы Фейнмана-Каца можно записать

$$\tilde{p}(x;\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_0 g(x;\tau|x_0;0)\tilde{p}(x_0;0) = \tag{35}$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_0 \tilde{p}(x_0;0) \left\langle \delta(x - x_{\xi,x_0}(\tau)) \exp\left[-\frac{1}{k_B T}\int_0^\tau dt \frac{\partial U(x_{\xi,x_0}(t),t)}{\partial t}\right] \right\rangle_\xi = \tag{36}$$

$$= \left\langle \delta(x - x_{\xi,x_0}(\tau)) \exp\left[-\frac{W_{\xi,x_0}(\tau)}{k_B T}\right] \right\rangle_{\xi,x_0}. \tag{37}$$

То есть

$$\frac{\exp(-\frac{U(x,\tau)}{k_B T})}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-\frac{U(x,0)}{k_B T})} = \left\langle \delta(x - x_{\xi,x_0}(\tau)) \exp\left[-\frac{W_{\xi,x_0}(\tau)}{k_B T}\right]\right\rangle_{\xi,x_0}. \tag{38}$$

Здесь x_0 - начальная координата частицы, имеющая больцмановскую плотность распределения. Проинтегрируем оба части последнего равенства по x

$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-\frac{U(x,\tau)}{k_B T})}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-\frac{U(x,0)}{k_B T})} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left\langle \delta(x - x_{\xi,x_0}(\tau)) \exp\left[-\frac{W_{\xi,x_0}(\tau)}{k_B T}\right]\right\rangle_{\xi,x_0}, \tag{39}$$

$$1 = \left\langle \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x - x_{\xi,x_0}(\tau)) \exp\left[-\frac{W_{\xi,x_0}(\tau)}{k_B T}\right]\right\rangle_{\xi,x_0}, \tag{40}$$

$$\boxed{1 = \left\langle \exp\left[-\frac{W_{\xi,x_0}(\tau)}{k_B T}\right]\right\rangle_{\xi,x_0}} \tag{41}$$

Следствия:

$$Pr[W_{\xi,x_0}(\tau) < 0] > 0, \tag{42}$$

$$\langle W_{\xi,x_0}(\tau)\rangle \geq 0. \tag{43}$$