Ruchy Browna

Stosując metody fizyki statystycznej do opisu układów wielu ciał, koncentrowaliśmy się dotychczas na ich charakterystykach uśrednionych po dostatecznie długich interwałach czasowych. Nie zajmowały nas natomiast fluktuacje tych charakterystyk, pojawiające się, gdy skala czasowa obserwacji jest dostatecznie krótka. Rozważmy dla przykładu ciśnienie wytwarzane przez gaz, które, jak wiemy, jest skutkiem zderzeń cząstek gazu ze ściankami naczynia. Przypuśćmy, że mierzymy ciśnienie wywierane na powierzchnię A, w którą w czasie τ uderza średnio jedna cząstka. Jeśli bezwładność czasowa barometru jest dużo dłuższa niż τ, a z taką sytuacją mamy zwykle do czynienia, to będzie on wskazywał dobrze nam znane uśrednione ciśnienie. Jeśli natomiast czas reakcji Δt przyrządu będzie porównywalny z τ, jego wskazania będą silnie fluktuować zależnie od liczby cząstek, które faktycznie uderzą w powierzchnię A w czasie Δt.

Dla ciśnienia owe przypadkowe fluktuacje są najczęściej mało ważne. Występują jednak zjawiska i procesy, zwane stochastycznymi, o przebiegu których właśnie przypadkowe zdarzenia decydują. Ruchy Browna są pierwszym poznanym procesem stochastycznym i historycznie najważniejszym - zrozumienie jego mechanizmu miało bowiem kluczowe znaczenie dla zaakceptowania hipotezy o molekularnej strukturze materii. W 1827 roku Robert Brown[1] zaobserwował nieustanny chaotyczny ruch drobin zawieszonych w cieczy. Dużo czasu upłynęło nim Albert Einstein i Marian Smoluchowski[2] wykazali w latach 1905-1906, że ruch Browna jest efektem oddziaływania drobiny z otaczającymi ją molekułami cieczy, które same są w nieustannym cieplnym ruchu. Przewidzieli oni występowanie pewnych regularności tych ruchów, które wkrótce zaobserwował Jean Perrin[3], za co otrzymał nagrodę Nobla w 1926 roku.

Prezentując teorię ruchów Browna, przedstawimy najpierw ujęcie problemu zaprezentowane przez Einsteina w pracy z 1905 roku, a następnie zajmiemy się podejściem sformułowanym przez Paula Langevina[4]. Chociaż omawiać będziemy wyłącznie ruchy Browna, przedstawione metody stosowalne są do szerokiej klasy zjawisk stochastycznych.

Podejście Einsteina

- Wyobraźmy sobie ciecz, w której unosi się N drobin, mogących się poruszać w dwóch (po powierzchni cieczy), czy nawet w trzech wymiarach. My jednak interesujemy się na początek ruchem jednowymiarowym, czyli rzutem położeń drobin na oś x.

- Niech $n(t,x)$ będzie gęstością drobin w czasie t w punkcie x. Zachodzi, oczywiście, warunek normalizacji
$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, n(t,x) = N. \tag{1}$$

- Cząsteczki cieczy doświadczają bezustannego ruchu cieplnego, a uderzając w obserwowaną drobinę powodują jej przesunięcia w prawo lub w lewo. Załóżmy, że w czasie τ drobina zmienia pozycję o Δ z prawdopodobieństwem $\phi(\Delta)$.

- Ze względu na probabilistyczny sens $\phi(\Delta)$ spełniony jest warunek normalizacji
$$\int_{-\infty}^{\infty} d\Delta\, \phi(\Delta) = 1, \tag{2}$$
a symetria ruchu w prawo i w lewo wymaga, aby
$$\phi(\Delta) = \phi(-\Delta). \tag{3}$$

[1] Robert Brown (1773 - 1858) - szkocki botanik.
[2] Marian Smoluchowski (1872 - 1917) - polski fizyk, pionier fizyki statystycznej, alpinista i taternik.
[3] Jean Baptiste Perrin (1870 - 1942) - fizyk francuski.
[4] Paul Langevin (1872 - 1946) - francuski fizyk teoretyk.

- Jeśli w chwili $t+\tau$ drobina znajduje się położeniu x, to z prawdopodobieństwem $\phi(\Delta)$ była w położeniu $x-\Delta$ w chwili t. Możemy więc zapisać
$$n(t+\tau,x)=\int_{-\infty}^{\infty}d\Delta\, n(t,x+\Delta)\,\phi(\Delta), \tag{4}$$
gdzie uwzględniliśmy warunek (3).

- Zakładając, że τ jest dużo krótsze niż czas Δt, w którym $n(t,x)$ ulega istotnej zmianie, czyli $|n(t,x)-n(t+\Delta t,x)|$ jest rzędu $n(t,x)$, rozwijamy gęstość wokół chwili t
$$n(t+\tau,x)=n(t,x)+\frac{\partial n(t,x)}{\partial t}\tau. \tag{5}$$

- Przyjmujemy teraz, że prawdopodobieństwo $\phi(\Delta)$ jest znikomo małe dla takich Δ, przy których $n(t,x)$ zmienia się znacząco, i rozwijamy
$$n(t,x+\Delta)=n(t,x)+\frac{\partial n(t,x)}{\partial x}\Delta+\frac{1}{2}\frac{\partial^2 n(t,x)}{\partial x^2}\Delta^2. \tag{6}$$

- Podstawiając rozwinięcia (5, 6) do równania (4) dostajemy
$$\begin{aligned} n(t,x)+\frac{\partial n(t,x)}{\partial t}\tau &= n(t,x)\int_{-\infty}^{\infty}d\Delta\,\phi(\Delta) \qquad (7)\\ &+\frac{\partial n(t,x)}{\partial x}\int_{-\infty}^{\infty}d\Delta\,\Delta\,\phi(\Delta)+\frac{1}{2}\frac{\partial^2 n(t,x)}{\partial x^2}\int_{-\infty}^{\infty}d\Delta\,\Delta^2\phi(\Delta). \end{aligned}$$

- Uwzględniając warunki (2, 3), dostajemy znane równanie dyfuzji
$$\frac{\partial n(t,x)}{\partial t}=D\frac{\partial^2 n(t,x)}{\partial x^2}, \tag{8}$$
gdzie
$$D\equiv\frac{1}{2\tau}\int_{-\infty}^{\infty}d\Delta\,\Delta^2\phi(\Delta), \tag{9}$$
jest stałą dyfuzji. Zwróćmy uwagę, że konkretna postać rozkładu $\phi(\Delta)$ wpływa jedynie na wartość stałej D, natomiast kształt równania (8) nie zależy od tego rozkładu, o ile tylko jest on unormowany zgodnie z warunkiem (2), symetryczny (3) i istnieje całka (9).

- Należy podkreślić, że zjawisko dyfuzji, czyli proces samorzutnego rozprzestrzeniania się jednej substancji względem drugiej był znany, i znane było równanie dyfuzji. Sposób wyprowadzenia i zastosowanie równania dyfuzji do opisu ruchu drobin były nowatorskie.

Równanie dyfuzji

- Omówimy tutaj bardziej szczegółowo równanie dyfuzji (8), a właściwie jego całkiem oczywiste trójwymiarowe uogólnienie
$$\frac{\partial n(t,\mathbf{r})}{\partial t}=D\nabla^2 n(t,\mathbf{r}). \tag{10}$$

- Po pierwsze należy wyjaśnić, że przedstawione powyżej rozumowanie jest tylko jednym z kilku prowadzących do równania dyfuzji. Punktem wyjścia dobrze fizycznie uzasadnionego sposobu wyprowadzenia tego równania jest ustanowione doświadczalnie prawo Ficka[5], które stwierdza, że strumień dyfundujących cząstek jest proporcjonalny do gradientu stężenia, czyli
$$\mathbf{j} = -D\nabla n \tag{11}$$
gdzie D jest, oczywiście, stałą dyfuzji. Znak minus w równaniu (11) sprawia, że strumień dyfuzyjny skierowany jest, zgodnie z oczekiwaniami, w kierunku malejącego stężenia, jako że $D \geqslant 0$.

- Podstawiając strumień (11) do równania ciągłości
$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \tag{12}$$
wyrażającego zachowanie liczby dyfundujących cząstek, natychmiast otrzymujemy równanie dyfuzji (10).

- Prawo Ficka, a co za tym idzie, i równanie dyfuzji można wyprowadzić na gruncie teorii kinetycznej podobnie jak identyczne w formie równanie przewodnictwa cieplnego. Należy przy tym rozważyć układ dwóch co najmniej typów cząstek, aby można było określić dyfuzję jednych cząstek względem drugich.

- Znajdziemy teraz ogólne rozwiązanie równania dyfuzji (10) z warunkiem początkowym
$$n(0, \mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}). \tag{13}$$
Kogo mało interesuje techniczny problem rozwiązania równania (10), może przejść do gotowej formuły (20).

- W celu rozwiązania równania (10) podstawimy do niego gęstość $n(t, \mathbf{r})$ wyrażoną przez transformatę Fouriera
$$n(t, \mathbf{r}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} n(t, \mathbf{k}), \tag{14}$$
co prowadzi do równania
$$\frac{\partial n(t, \mathbf{k})}{\partial t} = -D\mathbf{k}^2 n(t, \mathbf{k}), \tag{15}$$
które natychmiast rozwiązujemy jako
$$n(t, \mathbf{k}) = C(\mathbf{k})\, e^{-D\mathbf{k}^2 t}, \tag{16}$$
gdzie $C(\mathbf{k})$ jest dowolną funkcją, która wyznaczymy z warunku początkowego.

- Obliczając odwrotną transformację Fouriera otrzymujemy
$$n(t, \mathbf{r}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} C(\mathbf{k})\, e^{-D\mathbf{k}^2 t}. \tag{17}$$

- Kładąc $t = 0$ w równaniu (17), stwierdzamy, że funkcja $C(\mathbf{k})$ jest transformatą Fouriera gęstości początkowej, czyli
$$n_0(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} C(\mathbf{k}). \tag{18}$$

[5] Adolf Eugen Fick (1829 - 1901) - niemiecki lekarz i fizyk, w 1855 roku odkrył prawo dyfuzji nazwane jego imieniem.

A zatem
$$C(\mathbf{k}) = \int d^3r\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} n_0(\mathbf{r}). \tag{19}$$

- Podstawiając wyrażenie (19) do równania (17), dostajemy ogólne rozwiązanie równania dyfuzji
$$n(t,\mathbf{r}) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \int d^3r' n_0(\mathbf{r}')\, e^{-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2}{4Dt}}, \tag{20}$$
gdzie wykorzystaliśmy nietrudną do udowodnienia formułę całkową
$$\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, e^{-a\mathbf{k}^2} = \frac{e^{-\frac{\mathbf{r}^2}{4a}}}{(4\pi a)^{3/2}}. \tag{21}$$

- Zauważmy, że zgodnie z równością (20) zachodzi oczekiwany warunek normalizacji
$$\int d^3r\, n(t,\mathbf{r}) = \int d^3r\, n_0(\mathbf{r}). \tag{22}$$

- Jeśli początkowo dyfundujące cząstki zebrane są w jednym punkcie i
$$n_0(\mathbf{r}) = N\delta^{(3)}(\mathbf{r}), \tag{23}$$
to
$$n(t,\mathbf{r}) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{3/2}}\, e^{-\frac{\mathbf{r}^2}{4Dt}}. \tag{24}$$

- Zdefiniowawszy wartość średnią $k-$tej potęgi położenia $\mathbf{r}$ jako
$$\langle \mathbf{r}^k \rangle \equiv \frac{1}{N} \int d^3r\, \mathbf{r}^k n(t,\mathbf{r}), \tag{25}$$
stwierdzamy, że rozwiązanie (24) daje
$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = 6Dt, \tag{26}$$
gdzie uwzględniliśmy, że $\langle \mathbf{r} \rangle = 0$. A zatem średni kwadrat przesunięcia brownowskiej cząstki rośnie liniowo z czasem, co jest najważniejszym przewidywaniem teorii Einsteina-Smoluchowskiego, które Jean Perrin pozytywnie zweryfikował doświadczalnie.

Podejście Langevina

Paul Langevin opracował alternatywne podejście do opisu ruchów Browna, które dzięki odwołaniom do zwykłych pojęć dynamicznych, ma jasną interpretację fizyczną i dobrze przemawia do wyobraźni. Omówimy trójwymiarowe podejście, choć w przypadku drobiny zawieszonej na powierzchni cieczy, dwuwymiarowy formalizmy jest właściwy.

- Podstawą podejścia jest newtonowskie równanie ruchu
$$m\frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\lambda\mathbf{v}(t) + \mathbf{F}(t), \tag{27}$$
w którym m jest masą cząstki brownowskiej, a $\mathbf{v}(t)$ jej prędkością. Na cząstkę działa proporcjonalna do prędkości siła tarcia $-\lambda\mathbf{v}(t)$ oraz wymuszającą ruch siła $\mathbf{F}(t)$, pochodząca od

znajdujących się w ciągłym ruchu cieplnym molekuł cieczy. Równanie ruchu zwykle dzieli się przez m, co daje

$$\frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\gamma \mathbf{v}(t) + \mathbf{L}(t), \tag{28}$$

gdzie $\gamma \equiv \lambda/m$ jest współczynnikiem tarcia, a wielkość $\mathbf{L} \equiv \mathbf{F}/m$ nazywana jest siłą Langevina. Jak wkrótce zobaczymy, odgrywa ona kluczową rolę w całym podejściu.

- Przyjmując jako warunek początkowy

$$\mathbf{v}(0) = \mathbf{v}_0, \tag{29}$$

rozwiążemy równanie (28), wykorzystując transformatę Laplace'a. Jeśli kogoś techniczna kwestia znalezienia rozwiązania mało zajmuje, może przeskoczyć do formuły (38).

- Przypomnijmy, że transformatą Laplace'a funkcji $f(t)$ nazywamy

$$\tilde{f}(s) \equiv \int_0^\infty dt\, e^{-st} f(t). \tag{30}$$

Zakłada się, oczywiście, że powyższa całka istnieje, co nakłada pewne ograniczenia na funkcję $f(t)$. Transformację odwrotną wykonujemy według wzoru

$$f(t) = \int_{-i\infty+c}^{i\infty+c} \frac{ds}{2\pi i}\, e^{st} \tilde{f}(s), \tag{31}$$

gdzie rzeczywista stała c wybrana jest w taki sposób, że wszystkie osobliwości funkcji $\tilde{f}(s)$ są po lewej stronie prostej $s = c$.

- Poza samą definicją (30) i wzorem (31) wykorzystamy jeszcze dwa proste fakty dotyczące transformacji Laplace'a. Pierwszym jest formuła na transformatę pochodnej

$$\int_0^\infty dt\, e^{-st} \frac{df(t)}{dt} = f(t)e^{-st}\Big|_0^\infty + s\int_0^\infty dt\, e^{-st} f(t) = -f(0) + s\,\tilde{f}(s), \tag{32}$$

gdzie wykonaliśmy całkowanie przez części. A drugim potrzebnym nam elementem jest transformata Laplace'a funkcji eksponencjalnej

$$\int_0^\infty dt\, e^{-st} e^{-at} = \frac{1}{s+a}. \tag{33}$$

- Wróćmy teraz do równania Langevina (28). Po wykonaniu transformacji Lapalce'a obu jego stron dostajemy równanie algebraiczne na $\tilde{\mathbf{v}}(s)$

$$s\tilde{\mathbf{v}}(s) - \mathbf{v}_0 = -\gamma \tilde{\mathbf{v}}(s) + \tilde{\mathbf{L}}(s), \tag{34}$$

które daje

$$\tilde{\mathbf{v}}(s) = \frac{\mathbf{v}_0 + \tilde{\mathbf{L}}(s)}{s+\gamma}. \tag{35}$$

- Aby otrzymać $\mathbf{v}(t)$, należy wykonać odwrotną transformatę Laplace'a funkcji (35) według wzoru (31). Pierwszy człon formuły (35) daje

$$\mathbf{v}_0 \int_{-i\infty+c}^{i\infty+c} \frac{ds}{2\pi i} \frac{e^{st}}{s+\gamma} = \mathbf{v}_0 e^{-\gamma t}. \tag{36}$$

Wynik otrzymujemy wykonując całkowanie z pomocą wzoru Cauchy lub - prościej - wykorzystując wyrażenie (33).

- Drugi człon formuły (35) transformuje się następująco

$$\int_{-i\infty+c}^{i\infty+c} \frac{ds}{2\pi i}\, e^{st}\, \frac{\tilde{\mathbf{L}}(s)}{s+\gamma} \;=\; \int_0^\infty dt'\, \mathbf{L}(t') \int_{-i\infty+c}^{i\infty+c} \frac{ds}{2\pi i}\, \frac{e^{s(t-t')}}{s+\gamma} \tag{37}$$

$$= \int_0^\infty dt'\, \mathbf{L}(t')\, \Theta(t-t')\, e^{-\gamma(t-t')} = e^{-\gamma t} \int_0^t dt'\, e^{\gamma t'} \mathbf{L}(t'),$$

gdzie $\Theta(t)$ jest funkcją schodkową równa jedności, gdy $t \geqslant 0$, i znikającą dla $t < 0$.

- Ostatecznie rozwiązanie równania Langevina (28) ma postać

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t dt'\, e^{\gamma t'} \mathbf{L}(t'). \tag{38}$$

- Nim skorzystamy z formuły (38), wprowadzimy bardzo ważny element formalizmu Langevina - uśrednianie po zespole. Dotychczas rozważaliśmy pojedynczą cząstkę brownowską, teraz przyjmiemy, że mamy do czynienia z wieloma takimi cząstkami, które tworzą zespół. Nie będziemy bliżej określać tego zespołu, założymy natomiast postać następujących wielkości uśrednionych po zespole

$$\langle \mathbf{L}(t) \rangle = 0, \tag{39}$$

$$\langle v_0^i L^j(t) \rangle = 0, \tag{40}$$

$$\langle L^i(t_1)\, L^j(t_2) \rangle = \Gamma \delta^{ij} \delta(t_1 - t_2). \tag{41}$$

Sens równości (39) jest prosty - ze względu na równoprawność wszystkich kierunków średnie wartości siły znikają. Relacja (40) orzeka, że siła jest niezależna od prędkości początkowej. Relacja (41) stwierdza, że siły działające na cząstkę brownowską w różnych chwilach czasu są całkowicie od siebie niezależne. Korelacja pojawia się i jest charakteryzowana parametrem Γ, gdy siły są jednoczesne i działają w tym samym kierunku.

- Uwzględniając relacje (39,40, 41), stwierdzamy, że uśredniona po zespole prędkość (38) jest zerowa tzn.

$$\langle \mathbf{v}(t) \rangle = \mathbf{v}_0 e^{-\gamma t}. \tag{42}$$

- Obliczmy teraz funkcję korelacji prędkości czyli średnią wartość $v^i(t_1)\, v^j(t_2)$. Korzystając z relacji (39, 40, 41) znajdujemy

$$\langle v^i(t_1)\, v^j(t_2) \rangle = v_0^i v_0^j\, e^{-\gamma(t_1+t_2)} + e^{-\gamma(t_1+t_2)} \int_0^{t_1} dt' \int_0^{t_2} dt'' e^{\gamma(t'+t'')} \Gamma \delta^{ij} \delta(t'-t''). \tag{43}$$

Aby wykonać całkowania po t' i t'' musimy zdecydować, który z czasów t_1 i t_2 jest dłuższy. Jeśli $t_2 \geqslant t_1$, wówczas najpierw całkujemy po t'' i pozbywamy się funkcji delta. Zwróćmy uwagę, że nie pozbędziemy się delty całkując po t', gdy $t_2 \geqslant t_1$, bo przy pewnych t'' nie trafimy w zero jej argumentu. A zatem, jeśli $t_2 \geqslant t_1$, otrzymujemy

$$\langle v^i(t_1)\, v^j(t_2) \rangle = \Big(v_0^i v_0^j - \delta^{ij} \frac{\Gamma}{2\gamma} \Big) e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \delta^{ij} \frac{\Gamma}{2\gamma} e^{-\gamma(t_2-t_1)}. \tag{44}$$

Gdy zaś $t_1 \geqslant t_2$, mamy

$$\langle v^i(t_1)\, v^j(t_2) \rangle = \Big(v_0^i v_0^j - \delta^{ij} \frac{\Gamma}{2\gamma} \Big) e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \delta^{ij} \frac{\Gamma}{2\gamma} e^{-\gamma(t_1-t_2)}. \tag{45}$$

Dla dowolnych t_1 i t_2 możemy napisać funkcję korelacji prędkości jako

$$\langle v^i(t_1)\, v^j(t_2) \rangle = \Big(v_0^i v_0^j - \delta^{ij} \frac{\Gamma}{2\gamma} \Big) e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \delta^{ij} \frac{\Gamma}{2\gamma} e^{-\gamma|t_1-t_2|}. \tag{46}$$

- Wzór (46) mówi, w szczególności, że

$$\langle \mathbf{v}^2(t)\rangle = \Big(\mathbf{v}_0^2 - \frac{3\Gamma}{2\gamma}\Big)e^{-2\gamma t} + \frac{3\Gamma}{2\gamma}, \tag{47}$$

czyli po czasie $t \gg \gamma^{-1}$ średni kwadrat prędkości osiąga równowagę i wynosi

$$\langle \mathbf{v}^2(t)\rangle = \frac{3\Gamma}{2\gamma}. \tag{48}$$

- Jeśli płyn, w którym unosi się brownowska cząstka, ma temperaturę T, jej równowagowa energia równa jest

$$\frac{m\langle \mathbf{v}^2(t)\rangle}{2} = \frac{3}{2}k_B T. \tag{49}$$

- Porównując wzory (48, 49) znajdujemy związek wiążący parametr Γ ze współczynnikiem tarcia γ jako

$$\Gamma = \frac{2k_B T\gamma}{m}. \tag{50}$$

Jest to szczególny przypadek szerszej klasy związków fluktuacyjno-dyssypacyjnych, czyli relacji miedzy wielkościami określającymi szybkość dyssypacji i dochodzenia układu do równowagi, w naszym przypadku jest to współczynnik tarcia γ, a wielkościami charakteryzującymi fluktuacje w układzie, w przypadku równania (50) jest to parametr Γ.

- Zauważmy, że jeśli kwadrat prędkości początkowej ma wartość równowagową, czyli $\mathbf{v}_0^2 = 3k_BT/m$, to funkcja korelacji prędkości ma szczególnie prostą postać

$$\langle v^i(t_1)\, v^j(t_2)\rangle = \delta^{ij}\frac{k_BT}{m}e^{-\gamma|t_1-t_2|}. \tag{51}$$

- Znając prędkość cząstki brownowskiej jako funkcję czasu, możemy obliczyć położenie

$$\mathbf{r}(t) = \int_0^t dt'\,\mathbf{v}(t'), \tag{52}$$

gdzie przyjęliśmy, że $\mathbf{r}(0) = 0$.

- Uśredniony kwadrat przesunięcia znajdujemy jako

$$\langle \mathbf{r}^2(t)\rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt''\,\langle \mathbf{v}(t')\cdot\mathbf{v}(t'')\rangle. \tag{53}$$

Podstawiwszy funkcję korelacji (51) do wzoru (53), obliczamy

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r}^2(t)\rangle &= \frac{3k_BT}{m}\int_0^t dt' \int_0^t dt''\, e^{-\gamma|t'-t''|} \qquad (54)\\ &= \frac{3k_BT}{m}\int_0^t dt'\Big(\int_0^{t'} dt''\, e^{-\gamma(t'-t'')} + \int_{t'}^t dt''\, e^{-\gamma(t''-t')}\Big) = \frac{6k_BT}{m\gamma}\Big(t + \frac{e^{-\gamma t}-1}{\gamma}\Big).\end{aligned}$$

A zatem dla długich czasów, kiedy $t \gg \gamma^{-1}$, uzyskujemy znaną już nam liniową zależność od czasu

$$\langle \mathbf{r}^2(t)\rangle = \frac{6k_BT}{m\gamma}\,t. \tag{55}$$

- Porównując równanie (26) z (55), możemy określić relację między stałą dyfuzji D, a współczynnikiem tarcia γ
$$D = \frac{k_B T}{m\gamma}, \tag{56}$$
znaną jako związek Einsteina, będącą kolejnym przykładem związku fluktuacyjno-dyssypacyjnego. Dyssypację reprezentuje, jak poprzednio, współczynnik tarcia γ, a stała dyfuzji D określa fluktuacje położenia.

K O N I E C