



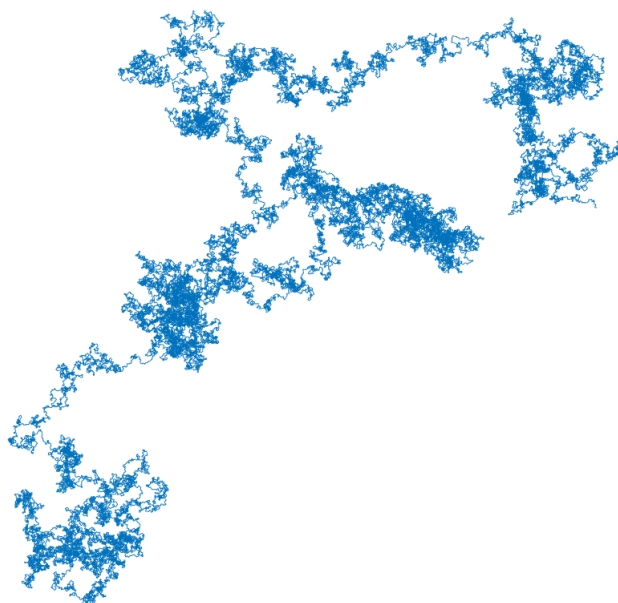
CHALMERS



GÖTEBORGS UNIVERSITET

En sannolikhetssteoretisk behandling av diffusion baserat på Einsteins modell av Brownsk rörelse

*Examensarbete för kandidatexamen i matematik vid Göteborgs universitet
Kandidatarbete inom civilingenjörsutbildningen vid Chalmers*



Johan Friemann
Artur Karlsson
Simon Larsson
Albin Skilje

En sannolikhetsteoretisk behandling av diffusion baserat på Einsteins modell av Brownsk rörelse

Kandidatarbete i matematik inom civilingenjörsprogrammet Teknisk fysik vid Chalmers

Johan Friemann

Kandidatarbete i matematik inom civilingenjörsprogrammet Kemiteknik med fysik vid Chalmers

Artur Karlsson

Kandidatarbete i matematik inom civilingenjörsprogrammet Teknisk matematik vid Chalmers

Simon Larsson

Examensarbete för kandidatexamen i matematik vid Göteborgs universitet

Albin Skilje

Handledare: Julie Rowlett

Examinator: Marina Axelson-Fisk Maria Roginskaya

Institutionen för Matematiska vetenskaper
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
GÖTEBORGS UNIVERSITET
Göteborg, Sverige 2018

Populärvetenskaplig presentation: Diffusion och Brownsk rörelse från Fick till Einstein.

Den matematiska beskrivningen av partikelrörelse har fått användning i allt ifrån värmeledning till modellering av aktiemarknaden. Vi har i vårt arbete studerat sambandet mellan Brownsk rörelse och diffusion.

Diffusion är ett fenomen som kan bevittnas i många former. En droppe karamellfärg sprider sig i ett glas vatten, det upplösta innehållet i en tepåse fördelar sig jämt i tevattnet med tiden eller diffusion i en mer allmän bemärkelse: värmen från en kastrull som ställts på bordet sprider sig i bordsskivan. Vetenskapliga och matematiska beskrivningar är även de varierade och vi har i vårt arbete samlat några historiska sätt att behandla diffusion och även byggt vidare med egna härledningar och resonemang.

Fenomenet diffusion har varit känt sedan långt före man kunnat beskriva det systematiskt och även Brownsk rörelse har en lång historia då den romerska filosofen Lucretius i någon bemärkelse beskrev fenomenet i verket *'Om tingens natur'*. Den moderna historien om diffusion får dock anses börja med den tyska fysikern Adolf Fick. Fick skapade en modell baserad på att skillnader i koncentration av en substans ger upphov till ett flöde av substansen från hög koncentration till låg, han gav också ett samband mellan flödets storlek och variationen i koncentration.

Ficks beskrivning av partikeldiffusion är matematiskt identisk med en beskrivning av värmeledning från den franska matematikern Joseph Fourier. Dennes lag om värmeledning är utgångspunkten i en härledning och lösning av värmeledningsproblemet som vi presenterar.

Brownsk rörelse observerades först av den skotska botanikern Robert Brown som när han undersökte pollen under mikroskop lade märke till att de suspenderade pollenkornen rörde sig oregelbundet, rörelsen förklarades senare genom att pollenkornen kolliderade med mindre partiklar, molekylerna som utgjorde vätskan kornen var suspenderade i. En matematisk beskrivning av Brownsk rörelse gjordes senare av Einstein och parallellt av den med honom samtida fysikern Marian Smoluchowski. Den senare angrep problemet genom partikelkinetiska beräkningar där Einstein använde sig av sannolikhetsteoretiska resonemang och den under 1800 talet utvecklade beskrivningen av termodynamik i termer av statistisk mekanik.

Einsteins arbete om diffusion lade den teoretiska grunden som krävdes för att för att för första gången kunna avgöra storleken på atomer och molekyler, hans teoretiska resultat verifierades senare experimentellt av Jean Perrin, som för detta vann nobelpriset i fysik 1926. Einsteins arbete har även inspirerat ytterligare forskning i vitt skilda områden, inklusive vårt eget arbete om Brownsk rörelse och diffusion.

Större delen av vårt arbete har varit fokuserat på att tillgängliggöra Einsteins härledningar genom att göra härledningarna och på ett mer explicit sätt än Einstein, redovisa hans antaganden och diskutera eventuella brister i argumenten samt hur de skulle kunna åtgärdas. Vi visar också på Smoluchowskis vis hur resultat från partikelkinetik anknuter till diffusion.

Ett annat resultat från vårt arbete är ett nytt bevis för hur en enkel slumpvandringmodell för Brownsk rörelse kan ge upphov till samma resultat som man får från Ficks behandling av diffusion.

Slumpvandringmodellen går ut på att betrakta en partikel som till en början befinner sig på nollpunkten för en tallinje som sträcker sig mot oändligheten i båda riktningar. Partikeln rör sig sedan ett steg i taget med jämna mellanrum och varje steg går åt höger eller vänster längs tallinjen med samma sannolikhet, som om riktningen på varje steg valts genom att singla slant.

Man kan beräkna sannolikheten att partikeln ska finnas vid en viss punkt på tallinjen ef-

ter ett visst antal steg. Om man istället gör samma slumpvandring med ett stort antal partiklar kommer den beräknade sannolikheten att ange andelen av partiklarna som hamnar i varje punkt, sannolikheten beskriver alltså fördelningen av partiklar längs tallinjen. Vad vi har visat är att den resulterande fördelningen när antalet steg partiklarna tagit är tillräckligt stort är densamma som fördelningen av partiklar man får från Ficks behandling av diffusion.

Sammandrag

I det här arbetet undersöker vi Brownsk rörelse och dess förbindelse med värmeledningsekvationen. Som förberedande material presenterar vi härledningen och lösningen till värmeledningsekvationen på \mathbb{R} och den förutsättande termodynamiken som krävs för att förstå Albert Einsteins artikel om suspenderade partiklar i en utspädd lösning. Vi presenterar de huvudsakliga resultaten från Einsteins artikel, fyller i några matematiska tvetydigheter och gör vissa invecklade steg mera förståeliga för läsaren. Vidare undersöker vi en med Einstein samtida forskare, Smoluchowskis härledning av Brownsk rörelse. Avslutningsvis visar vi hur en enkel symmetrisk slumpvandring kan användas för att förklara Brownsk rörelse hos partiklar. I synnerhet visar vi egenskaperna för gränsvärdet för slumpvandringen, det vill säga att en slumpvandring konvergerar i fördelning till en normalfördelning. I beviset av detta faktum läggs extra vikt vid resttermerna som introduceras vid asymptotiska approximationer vilket ofta hoppas över i litteraturen. Detta resultatet jämförs sedan med lösningen av värmeledningsekvationen och vi visar hur jämförelse av koefficienter kan ge en uppskattning av dimensionerna hos de Brownska partiklarna.

Abstract

In this paper we investigate Brownian motion and its connection to the heat equation. As preliminaries we present the derivation and solution of the heat equation on \mathbb{R} , together with prerequisite thermodynamics for understanding Albert Einstein's paper on suspended particles in a dilute solution. We present the main results of Einsteins paper, fill in some mathematical ambiguities, and make some complex steps more understandable to readers. In addition we examine one of Einsteins's contemporaries take on Brownian motion, namely Smoluchowski. Finally we show that a simple symmetric random walk can be used to explain Brownian motion of particles. In particular we show the limiting properties, that is the random walk converges in distribution to a normal distribution. In the proof of this fact special regard is paid to the remainder introduced by asymptotic approximations, which is often skipped in literature. This result is then compared to the solution of the heat equation, and it is shown how comparisons of coefficients can give an estimate of the dimensions of the Brownian particles.

Innehåll

1 Inledning	1
2 Värmeledningsekvationen	1
2.1 Härledning av värmeledningsekvationen	2
2.2 Lösning med transform	3
3 Förberedande termodynamik	5
3.1 Tillstånd och entropi	5
3.2 Temperatur	5
3.3 Tryck-volymparbete	6
3.4 Huvudsatserna	6
3.5 Statistisk mekanik	7
3.6 Kontinuerlig partition och ekvipartitionsteoremet	8
4 Einsteins härledning av Brownsk rörelse	9
4.1 Suspenderade partiklar i en lösning ger upphov till ett osmotiskt tryck	9
4.2 Härledning av diffusionskoefficientens beroende på partikelstorlek	10
4.3 Härledningen av Brownsk rörelse från osmotiskt tryck	12
4.4 Kommentarer till härledningen	13
5 Smoluchowskis härledning av Brownsk rörelse	13
6 Enkel slumpvandringmodell för Brownsk rörelse	16
7 Avslutande anmärkningar	20
A Matematiska resultat	i
A.1 Resultat från Fourieranalys	i
A.2 Bevis av sats 5	v
A.3 Bevis av ekvipartitionsteoremet	v
A.4 Härledning av koncentration av dynamisk jämvikt med variationsmetod	vi
A.5 Bevis av sfäriska cosinussatsen	viii
A.6 Smoluchowski summaberäkningar	viii

A.7	Bevis av lemma 4	ix
A.8	Distributionsteori	x
A.9	Konturintegral	xi

Figurer

1	<i>Till vänster vektorerna I_i, I_{i+k}, I_{i+k+1} som segment i en partikels rörelsebana mellan kollisioner som får partikeln att ändra riktning. Till höger: samma vektorer ritade med samma ursprungspunkt så att vinklarna mellan dem bildar en sfärisk triangel. storleken på vinklar i bilderna representerar inte verkligheten men ska belysa sambandet mellan vinklarna.</i>	14
2	<i>Enhetsvektorer a, b och c ritade i en enhetssfär centrerad i origo så att vinklarna mellan dem bildar en sfärisk triangel.</i>	viii
3	<i>Konturen σ för integralen i ekvation (20).</i>	xii

1 Inledning

Vi behandlar i det här arbetet *Brownsk rörelse* som härleddes fristående av både Einstein och den polske fysikern Smoluchowski vid 1900-talets början. Brownsk rörelse är den slumpmässiga förflyttningen av partiklar i en diffusionsprocess. Det vill säga en process som i en dimension beskrivs av diffusionsekvationen

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2}, \text{ där } x \in \mathbb{R}, t \in \mathbb{R}^+$$

och D är en diffusionskonstant. Anledningen till att man tar ett stokastisk eller slumpmässig angreppssätt till diffusionsprocessen är att det är omöjligt att observera på en mikroskopisk nivå varje enskild händelse som ger upphov till förflyttning. Egentligen är processen deterministisk men eftersom vi har denna osäkerhet måste vi ha ett sannolikhetsteoretiskt tillvägagångssätt.

Diffusionsekvationen är matematiskt identisk med värmeledningsekvationen så när som på en konstant om vi antar rumsberoende diffusionskoefficient och värmediffusivitetkoefficient. Alltså kan vi betrakta värmeledningsekvationen som en diffusionsekvation. Det gör att de lösningar vi får till diffusionsekvation också är lösningar till värmeledningsekvationen ifall randvillkoren och koefficienterna är identiska. Vi kommer att gå igenom härledningen av värmeledningsekvationen och lösa den med hjälp av fourieranalys. Vi kommer därefter att gå igenom Einsteins härledning av Brownsk rörelse. Den börjar i klassisk termodynamik och därifrån härleds ett osmotiskt tryck som varje diffunderande partikel upplever. Det är detta osmotiska tryck som kan anses ge upphov till förflyttningen i Einsteins härledning. Vi kommer även att gå igenom Einsteins härledning av diffusionskonstanten D . I Einsteins härledning finns det vissa matematiska tvivelaktigheter som vi kommer att diskutera.

Därefter så kommer vi att på Smoluchowskis vis härleda ett uttryck för diffusionskonstanten D . Med Smoluchowskis och Einsteins uttryck för D kan dimensionen på partiklarna i diffusionsprocessen relateras till diffusionen. Vilket gör att det går att med hjälp av dessa resultat få ett mått på molekylernas storlek vid ett uppmätande av diffusionen. Vi kommer sedan att göra en egen härledning av Brownsk rörelse med hjälp av en slumpvandring. Denna härledning gör vi på ett rigoröst matematiskt vis och tar särskilt hänsyn till den felterm som tillkommer vid asymptotiska approximationer. Slutligen konstaterar vi att eftersom lösningen är densamma från vår härledning, Einsteins härledning, och från fourierlösningen av värmeledningsekvationen så kan Brownsk rörelse kan användas som en modell för diffusion.

2 Värmeledningsekvationen

Lösningen av värmeledningsekvationen har en lång och gedigen historia [13] [19]. Ett banbrytande framsteg gjordes den 21 december 1807 av Jean-Baptiste Joseph Fourier i sitt arbete *Théorie analytique de la chaleur* i vilket han presenterar en härledning och lösning av värmeledningsekvationen med hjälp av Fourierserier. Mellan 1807 och 1822 är dock arbetet endast tillgängligt för en mindre skara matematiker bundna till Institut de France. 1811 utlyser samma institut en tävling i syfte att ”*Formulera en matematisk teori för värmeledning och jämför resultaten med noggranna experiment*”. Hans arbete kring värmeledning belönas 1811 med Institut de France stora medalj men på grund av vad man ansåg vara brister i bevisen kring konvergensen av fourierserier så publiceras aldrig hans vinnande verk¹.

Konvergensfrågan är något som kom att hänga över Fouiers arbete under lång tid. De med Fourier samtida matematikerna Laplace och Lagrange var kritiska på den här punkten. Protesterna till trots får Fouriers verk ett enormt genomslag när det väl publiceras 1822. Problemen med konvergensen

¹Det enda andra arbetet som skickats in var en artikel av en Monsieur Antoine Cardon-Michiels på temat ”heat as a symbol of man’s return to the fire and on the marriage of ideas in heat for vegetables, plants, and minerals” [9, s. 451]

och entydigheten av Fourierserier kom att sysselsätta flera av tidens stora matematiker så som Riemann och Cantor och kom att leda till flera stora genombrott. Det är först på 1960-talet som frågan om konvergens besvaras. Den svenske matematikern Lennart Carleson visar då att Fourierserier för funktioner i rummet $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ konvergerar nästan överallt.

2.1 Härledning av värmeledningsekvationen

För att härleda värmeledningsekvationen i en dimension så betraktar vi en homogen rak stav med tvärsnittsarea A som är placerad längs x -axeln i ett kartesiskt koordinatsystem. Temperaturen i en punkt x under tiden t skriver vi som $u(x, t)$. Vi antar också att $u(x, t)$ är en kontinuerlig funktion och deriverbar två gånger i x och en gång i t . Att vi härleder värmeledningsekvationen i en dimension medför att vi antar att

$$\nabla u(x, t) = \left(\frac{\partial u}{\partial x}(x, t), 0, 0 \right).$$

Den här staven har en specifik värmekapacitet c som beskriver hur bra staven är på att lagra värme, en densitet ρ och en värmeledningsförmåga κ . Fouriers lag säger att värmeflödet i en dimension \vec{q} ges av [18][s. 38]

$$\vec{q} = -\kappa \left(\frac{\partial u}{\partial x}(x, t), 0, 0 \right),$$

där \vec{q} har dimensionen energi per ytenhet och tid. Det vill säga att värmeflödet är proportionellt mot temperaturgradienten, och vars storlek bestäms av materialkonstanten κ . Fouriers lag är en empiriskt välunderbyggd lag och det går att göra en fysikalisk härledning för en ideal gas men eftersom vi inte tittar på en ideal gas här utelämnar vi den härledningen [18, s. 42-43].

Vi tittar nu på en liten delvolym ΔV av staven med sidor x och $x + \Delta x$, för ett litet Δx . Vi kan från principen av energibevarande konstatera att det utan någon värmekälla i delvolymen gäller att

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_x^{x+\Delta x} c\rho u(x', t) A \, dx' = - \int_x^{x+\Delta x} \kappa \left(\frac{\partial u}{\partial x}(x', t), 0, 0 \right) \cdot \mathbf{n} \, dS,$$

där den högra integralen integreras över sidorna x och $x + \Delta x$. Vi kan förenkla till

$$c\rho A \frac{\partial}{\partial t} \int_x^{x+\Delta x} u(x', t) \, dx' = \kappa A \left[\frac{\partial u}{\partial x}(x + \Delta x, t) - \frac{\partial u}{\partial x}(x, t) \right].$$

Vi använder nu integralkalkylens medelvärdessats [15, s. 305] och får därmed att

$$c\rho A \frac{\partial u}{\partial t}(\xi) \Delta x = \kappa A \left[\frac{\partial u}{\partial x}(x + \Delta x, t) - \frac{\partial u}{\partial x}(x, t) \right]$$

för något $\xi \in [x, x + \Delta x]$. Vi delar därefter båda sidor med $A\Delta x$ och går i gräns så att

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} c\rho \frac{\partial u}{\partial t}(\xi, t) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \kappa \frac{\frac{\partial u}{\partial x}(x + \Delta x, t) - \frac{\partial u}{\partial x}(x, t)}{\Delta x},$$

vilket blir

$$c\rho \frac{\partial u}{\partial t}(x, t) = \kappa \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x, t).$$

Denna differentialekvation kan skrivas om som

$$\frac{\partial u}{\partial t}(x, t) = \alpha \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x, t) \quad \text{där } \alpha = \frac{\kappa}{c\rho}, \quad (1)$$

som är värmeledningsekvationen i en dimension. Det går att göra en liknande härledning för diffusionsekvationen där vi istället för Fouriers lag använder Ficks lag och istället för energibevarande

använder bevarande av partiklar. Ficks lag i en dimension säger att partikelflödet \mathbf{j} är proportionellt mot förändringen i partikelkoncentrationen med en diffusionskoefficient D , det vill säga att [18, s. 46-48]

$$\mathbf{j} = -D \left(\frac{\partial \nu}{\partial x}(x, t), 0, 0 \right),$$

där ν är partikelkoncentrationen.

2.2 Lösning med transform

Med värmeledningsekvationen i hand är det rimligt att försöka hitta en lösning. På ändliga geometrier kan vi använda oss utav Fourierserier. På oändliga områden som till exempel den reella linjen \mathbb{R} behöver vi använda en lösning som härleds med hjälp av Fouriertransformen, något vi nu försöker göra. Vi börjar med att introducera Hilbertrummet $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ som vi definierar på följande sätt. $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ fås genom att utföra en kvotkonstruktion mellan ett rum L^2 och en ekvivalensrelation mellan element i L^2 . Vi definierar L^2 på följande sätt

Definition 1:

$$L^2(\mathbb{R}) = \{f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C} : f \text{ är mätbar och } \int_{\mathbb{R}} |f(x)|^2 dx < \infty\}$$

Vi säger att två funktioner $f, g \in L^2$ är lika om $f = g$ nästan överallt. Mätbarhet och nästan överallt är koncept från måtteori och finns definierade i [7, s. 19-40]. Detta definierar en ekvivalensrelation på L^2 , som vi betecknar med \sim och vi definierar ekvivalensklassen $A = \{f, g \in L^2 : f = g \text{ nästan överallt}\}$. Vi definierar nu kvotrummet $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}) = L^2 / \sim$ vars element är ekvivalensklasser på samma form som A [10]. Elementen är precis som elementen i L^2 funktioner vilket gör att vi fortfarande har en väldefinierad skalärprodukt. Ett par resultat om Hilbertrumsstrukturen hos $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ finns i A.1. Låt oss nu definiera Fouriertransformen av en funktion i $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$.

Definition 2: Låt $f \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. Vi definierar Fouriertransformen av f som

$$\hat{f}(\xi) = \int_{\mathbb{R}} e^{-i\xi x} f(x) dx.$$

För att förenkla notationen kommer vi härnäst att beteckna Fouriertransformen av en funktion f enligt följande konvention $\mathcal{F}[f(x)] = \hat{f}(\xi)$. Vi frågar oss nu huruvida denna integraltransform ger upphov till något väldefinierat i $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. Vi använder oss av följande sats

Sats 1: Plancherels Sats

Fouriertransformen definierar en unik avbildning $\mathcal{F} : \mathcal{L}^2(\mathbb{R}) \rightarrow \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ som uppfyller

$$\langle \hat{f}, \hat{g} \rangle_{\mathcal{L}^2(\mathbb{R})} = 2\pi \langle f, g \rangle_{\mathcal{L}^2(\mathbb{R})} \text{ och } \|\hat{f}\|_{\mathcal{L}^2(\mathbb{R})}^2 = 2\pi \|f\|_{\mathcal{L}^2(\mathbb{R})}^2 \text{ för alla } f, g \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$$

där $\langle f, g \rangle_{\mathcal{L}^2} = \int_{\mathbb{R}} f(x) \overline{g(x)} dx$ som inducerar normen $\|f(x)\|_{\mathcal{L}^2(\mathbb{R})}^2 = \int_{\mathbb{R}} |f(x)|^2 dx$

Bevis: Se [6, s.221-222]!

♡

Vi kan från en Fouriertransformerad funktion $\hat{f}(\xi)$ återfå funktionen $f(x)$ genom att utnyttja den inversa Fouriertransformen, som är definierad på följande vis

Lemma 1: Antag att $\hat{f} \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ då gäller att

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\xi x} \hat{f}(\xi) d\xi, \quad x \in \mathbb{R}$$

så att $f(x) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$

Bevis: Se [6, s.217-219]!

♡

Utöver dessa två resultat behöver vi dessutom följande sats om fouriertransformen av andra-derivatorna

Sats 2: Antag att $f', f'' \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. Då gäller att

$$\mathcal{F}[f''(x)] = i^2 \xi^2 \hat{f}(\xi)$$

Bevis: Se appendix A.1!

♡

Låt oss nu betrakta begynnelsevärdesproblemet för värmeledningsekvationen (1)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x, t), \quad u(x, 0) = u_0(x) \in \mathcal{L}^2 \cap \mathcal{C}_b(\mathbb{R})$$

där $\mathcal{C}_b(\mathbb{R})$ är rummet av kontinuerliga och begränsade funktioner på \mathbb{R} . Vi gör nu ansatsen att lösningen till vårt problem är element i $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ samt att $\frac{\partial u}{\partial t}$, $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ och $\frac{\partial u}{\partial x}$ är i $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. Fouriertransformerar vi med avseende på x erhåller vi

$$\frac{\partial \hat{u}}{\partial t}(\xi, t) = -\alpha \xi^2 \hat{u}(\xi, t), \quad \hat{u}(\xi, 0) = \hat{u}_0(\xi)$$

För fixt ξ så har vi en linjär homogen ordinär differentialekvation med avseende på t under begynnelsevillkoret $\hat{u}(\xi, 0) = \hat{u}_0(\xi)$. Åberopar vi metoden med integrerande faktor [20, s. 13] erhåller vi lösningen

$$\hat{u}(\xi, t) = \hat{u}_0(\xi) e^{-\alpha \xi^2 t}$$

Det återstår att applicera den omvända fouriertransformen på $\hat{f}(\xi) e^{-\alpha \xi^2 t}$. Från Plancherels sats har vi att om $u_0 \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}) \implies \hat{u}_0 \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ och då $\|e^{-\alpha \xi^2 t}\|_{\mathcal{L}^2(\mathbb{R})}^2 = \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha t}}$ så följer att

$$\|\hat{u}_0(\xi) e^{-\alpha \xi^2 t}\|_{\mathcal{L}^2(\mathbb{R})}^2 = \int_{\mathbb{R}} |\hat{u}_0(\xi) e^{-\alpha \xi^2 t}|^2 d\xi \leq \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} |\hat{u}_0(\xi)|^2 d\xi < \infty,$$

ty $\hat{u}_0(\xi) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. Då Fouriertransformen enligt Plancherels sats avbildar $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ på sig själv samt att $\hat{u}_0 \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ ger den omvända Fouriertransformen att $\mathcal{F}^{-1}[\hat{u}_0(\xi) e^{-\alpha \xi^2 t}](x) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. Vi använder nu följande två resultat för att få fram vår lösning.

Definition 3: Låt f och g vara funktioner på \mathbb{R} . Vi definierar faltningen mellan f och g som

$$f * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y)g(y)dy.$$

Sats 3: Antag att $f, g \in L^2$. Då gäller att $\mathcal{F}^{-1}[\hat{f}\hat{g}] = \mathcal{F}^{-1}(\hat{f}) * \mathcal{F}^{-1}(\hat{g})$

Bevis: Se appendix A.1!

♡

Om vi låter $\hat{u}_0(\xi) = \hat{f}$ och $\hat{g} = e^{-\alpha \xi^2 t}$ kan vi använda satsen ovan för att beräkna $\mathcal{F}^{-1}[\hat{u}_0(\xi) e^{-\alpha \xi^2 t}](x) =$

$\mathcal{F}^{-1}[\hat{g}] * \mathcal{F}^{-1}[\hat{f}]$, en kalkyl som finns i A.1. Med detta utfört har vi alltså uttrycket

$$u(x, t) = f * g(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy$$

I appendix A.1 visas att detta uttryck faktiskt är en lösning till värmeledningsekvationen samt att vår ansats faktiskt uppfyllde de krav vi ställde på den.

Uttrycket ovan beskriver hur värme sprids i en kropp och kan generaliseras till tre eller flera dimensioner. Den säger dock väldigt lite om vad som händer på den mikroskopiska nivån. För att ta steget ner på molekylnivå behöver vi bättre verktyg för att beskriva vad diffusion är rent fysikaliskt. Med detta mål i sikte vänder vi oss till fysikfältet termodynamik. Vi ger i nästa avsnitt de centrala huvudsatserna och härleder ett par relevanta resultat vi kommer utnyttja senare.

3 Förberedande termodynamik

I Einsteins studie av suspenderade partiklar i en utspädd lösning (mycket få lösta partiklar i förhållande till molekylerna i lösningsmedlet) används ett termodynamiskt ramverk. Detta för att härleda de nödvändiga jämviktsvillkoren som används för att relatera diffusion och molekylära dimensioner. I det följande avsnittet presenteras de nödvändiga resultaten från termodynamiken och den statistiska mekaniken för att kunna förstå härledningarna.

3.1 Tillstånd och entropi

Givet ett system med $n > 1$ frihetsgrader och energin U finns det flera olika sätt att arrangera systemet så att energin förblir oförändrad. I exemplet med suspenderade partiklar i en utspädd lösning kan U fördelas som kinetisk energi hos de olika partiklarna genom att låta dem ha hastighetskomponenter i tre olika dimensioner. Dessutom, under antagandet om avsaknad av potentiell energi, kan partiklarnas positioner ändras godtyckligt i tre dimensioner. Detta system har därför $6N$ frihetsgrader, där N är antalet lösta partiklar. Uppsättningen sägs anta ett givet *makrotillstånd*, vilket kan ändras om fler partiklar eller mer energi förs in i systemet (eller tas bort). De olika sätten att omfördela en fix mängd energi och partiklar kallar vi *mikrotillstånd*, vi ser att ett makrotillstånd motsvarar flera olika mikrotillstånd.

Vi introducerar nu det som kallas *den statistiska mekanikens fundamentala antagande*, det vill säga, *alla mikrotillstånd är lika sannolika*. Med detta sagt är det rimligt att anta att makrotillstånd med flest tillhörande mikrotillstånd, eller med högst så kallad *multiplicitet* är de som inträffar. För att sätta detta i perspektiv betraktar vi ett exempel.

Antag att vi har två behållare med n skålar vardera. Vi har k ($k < n$) stycken kulor som kan fördelas mellan de olika skålarna, där vi tillåter flera kulor att ligga i samma skål. Om vi fördelar kulorna i den ena behållaren finns $\binom{n+k-1}{k}$ möjliga sätt att göra detta på. Uttrycket följer från sättet att fördela k kulor och $n-1$ partitioner där varken kulorna eller partitionerna kan särskiljas. Skulle vi istället fördela kulorna jämnt mellan de båda behållarna finns nu istället $\binom{n+k/2-1}{k/2}^2$ tillstånd, vilket är mycket större än det första fallet givet att n och k är någorlunda stora. Vi ser att det är probabilistiskt fördelaktigt att fördela kulorna jämnt, antalet möjliga mikrotillstånd är då av intresse att studera. Detta leder in oss på definitionen av storheten entropi. Då antalet mikrotillstånd för fysikaliska system är extremt många är det rimligt att definiera entropin med hjälp av en logaritm, av historiska skäl tillkommer dessutom en konstant. [18, s. 75]

Definition 4: Vi definierar ett systems entropi S som Boltzmanns konstant k_B multiplicerat med den naturliga logaritmen av antalet tillgängliga mikrotillstånd Ω för systemet enligt

$$S = k_B \ln \Omega.$$

Boltzmanns konstant har dimensionen energi per temperatur, detta gäller då även för entropin eftersom logaritmen är dimensionslös.

3.2 Temperatur

Med storheten entropi definierad kan vi nu definiera temperatur. [18, s. 88]

Definition 5: Vi definierar ett systems temperatur T med hjälp av derivatan av systemets entropi med avseende på dess energi (volym V och antalet partiklar N konstanta) enligt

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}^{-1}.$$

Det följer av definitionen att temperaturen är maximerad då förändringen av entropin med avseende på energin är minimerad. Låt oss återvända till exemplet med kulorna, men låt kulorna vara en analogi till energi. Ju fler kulor (energi) vi placerar i en behållare ju mindre ökar sätten att placera kulorna (entropi) för varje successiv kula. Om alla kulor och därmed all energi befinner sig i den ena behållaren och den förs i kontakt med den andra behållaren är det oundvikligt att energin kommer vandra över till behållare två. Vi ser att temperaturs egenskap att överföras från högt till lågt är en rent sannolikhetsteoretisk konsekvens av definitionen.

3.3 Tryck-volymarbete

För att se hur mycket arbete det går åt (eller fås ut) att ändra volymen hos en fluid med tryck P betraktar vi ett exempel med en cylinder och kolv. Låt cylindern ha tvärsnittet A och låt trycket inuti cylindern vara P . Kraften som trycket i cylindern utövar på kolven är då $F = PA$. Om vi trycker in kolven en infinitesimal längd kan trycket inne i cylindern betraktas som konstant. Arbetet som vi utför på kolven för att förflytta den ett avstånd dx fås då som $W = Fdx = PA dx = PdV$. Vi kan utöka exemplet till en godtycklig geometri. Om vi betraktar en tillräckligt regelbunden slutet yta som innesluter en trycksatt gas, kan vi tänka oss att varje ytelement är en liten cylinder med kolv. Det totala arbetet som krävs för att komprimera kroppen kan då erhållas genom att integrera alla enskilda bidrag över hela ytan.

3.4 Huvudsatserna

Med begreppen entropi och temperatur definierade kan vi nu introducera två av *termodynamikens huvudsatser*², vilket är de postulat som ligger till grund för den termodynamiska teorin. Den första huvudsatsen beskriver hur den totala mängden energi i ett slutet system är bevarad. [18, s. 18]

Definition 6: *Termodynamikens första huvudsats lyder*

$$dU = Q - W.$$

Huvudsatsen säger att förändringen i ett systems energi ges av differensen av värmen Q som tillförts systemet och arbetet W som systemet utfört. Den andra huvudsatsen beskriver hur entropin för ett slutet system inte kan minska. [18, s. 74]

Definition 7: *Termodynamikens andra huvudsats lyder*

$$dS \geq \frac{Q}{T},$$

där likhet endast gäller för ett idealt system där alla processer är reversibla.

Här är Q en infinitesimal mängd värme och dS en infinitesimal förändring i entropi. En konsekvens av andra huvudsatsen är att entropin för ett system i jämvikt är maximerad. Utgående från de två huvudsatserna kan vi nu härleda en användbar identitet.

Sats 4: *Givet att en termodynamisk process är reversibel dvs. $dS = \frac{Q}{T}$ och att arbetet som utförs på det betraktade systemet är reversibelt tryck-volymarbete $W = PdV$, då gäller att*

$$dU = TdS - PdV.$$

Bevis: Beviset följer enkelt från huvudsatserna. Lös ut värmen ur första huvudsatsen och substituera in i andra huvudsatsen, då erhålls

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{W}{T}.$$

²Dessa är inte satser i matematisk bemärkelse, utan postuleras baserat på empirisk erfarenhet. Huvudsatserna ges därför som definitioner i den här texten.

Använd nu att allt arbete som utförs är tryck-volymarbete,

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}.$$

Resultatet följer sedan från att multiplicera med T och ordna om termerna. ♡

3.5 Statistisk mekanik

Statistisk mekanik, eller Boltzmannsk statistik är en användbar uppsättning verktyg vid studier av ett system i anslutning till en termodynamisk reservoar. Reservoaren antas vara tillräckligt stor för att utbyte av energi eller partiklar inte märkbart påverkar reservoarens temperatur eller koncentration. Ett annat antagande vi gör är att systemet och reservoaren är isolerade, totala mängden energi eller partiklar hos reservoaren och systemet är konstant. Vi härleder en mycket viktig fördelning genom att betrakta ett exempel. Fördelningen vi betraktar behandlar ett system som inte kan utbyta partiklar med sin omgivning.

Antag att vi har ett stort gitter av vibrerande atomer som alla kan ha olika mängd energi, där den totala energin är fixerad. Välj ut en delmängd av dessa atomer, kalla detta för systemet, och låt resten av gittret agera reservoar. Vi låter systemet och reservoaren endast utbyta energi, dvs. inga atomer passerar mellan mängderna. Vi antar även att temperaturen T , volymen för systemet, och volymen för reservoaren hålls konstanta.

Antag att systemet kan finna sig i olika tillstånd s_1, s_2, \dots, s_n . De vibrerande atomernas kvantmekaniska natur innebär att deras energinivåer är diskreta. Sannolikheten att systemet befinner sig i något tillstånd s_i måste vara proportionellt mot antalet mikrotillstånd Ω_i som är tillgängliga reservoaren då systemet befinner sig i tillståndet s_i . Detta följer från det fundamentala antagandet att alla mikrotillstånd är lika sannolika. På samma sätt följer att sannolikheten för att systemet befinner sig i ett annat tillstånd s_j är proportionell mot Ω_j med samma proportionalitetskonstant som tidigare. Av detta följer att kvoten av sannolikheterna fås som

$$\frac{\mathcal{P}(s_i)}{\mathcal{P}(s_j)} = \frac{\Omega_i}{\Omega_j}.$$

Använd nu definitionen för entropi för att erhålla

$$\frac{\Omega_i}{\Omega_j} = e^{\frac{S_i - S_j}{k_B}}.$$

Om vi nu använder faktumet att volymen hos reservoaren är konstant kan ekvationen i sats 4 skrivas som $dU = TdS$. Eftersom temperaturen är konstant kan differensen i entropierna hos tillstånden s_i och s_j beskrivas med integralen mellan två tillståndspunkter [2] enligt

$$S_i - S_j = \int_{S(s_j)}^{S(s_i)} dS = \frac{1}{T} \int_{U(s_j)}^{U(s_i)} dU = \frac{U_i - U_j}{T}.$$

Eftersom Ω beskriver reservoarens tillstånd beskriver U reservoarens energi. Eftersom energin är bevarad enligt första huvudsatsen har vi att

$$U_i + E_i = U_j + E_j \implies U_i - U_j = -(E_i - E_j),$$

där E_i beskriver systemets energi när det besätter tillståndet s_i . Vi kan då uttrycka kvoten av sannolikheter som

$$\frac{\mathcal{P}(s_i)}{\mathcal{P}(s_j)} = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}.$$

Den här ekvationen kan skrivas om så att vänsterledet endast beror på s_i och högerledet endast beror på s_j , vilket innebär att båda leden måste vara lika någon konstant. Vi har då

$$\mathcal{P}(s_i) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}, \tag{2}$$

där Z är en konstant. Eftersom sannolikheten att något av tillstånden är ockuperat måste vara 1, kan Z hittas genom

$$1 = \sum_{k=1}^n \mathcal{P}(s_k) = \frac{1}{Z} \sum_{k=1}^n e^{-\frac{E_k}{k_B T}} \implies Z = \sum_{k=1}^n e^{-\frac{E_k}{k_B T}}. \quad (3)$$

Ekvation (2) kallas den kanoniska ensemblen, konstanten Z som beräknas i ekvation (3) kallas tillståndssumman, eller partitionsfunktionen, för systemet.

Med hjälp av tillståndssumman för ett system kan vi beräkna flera termodynamiska relationer. Vi introducerar först en storhet som är minimerad för ett system i termodynamisk jämvikt där temperaturen och volymen för system är konstant [18, s. 150] [18, s. 162].

Definition 8: Vi definierar Helmholtz fria energi F enligt

$$F = U - TS.$$

Notera att genom att använda sats 4 och kedjeregeln kan vi uttrycka en infinitesimal förändring i Helmholtz fria energi som $dF = -SdT - PdV$. Vi beräknar nu entropin S , och Helmholtz fria energi F givet en tillståndssumma Z .

Sats 5: Entropin för ett termodynamiskt system med konstant volym och temperatur fås av

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Z,$$

där U är medelenergin för det betraktade systemet. Det följer då från definition 8 att $F = -k_B T \ln Z$.

Bevis: Se appendix A.2!

♡

3.6 Kontinuerlig partition och ekvipartitionsteoremet

Vid behandling termodynamiska system där de olika tillstånden inte är uppräknligt många, utan är fördelade kontinuerligt, behövs en kontinuerlig partitionsfunktion. Exempel på kontinuerliga tillståndsvariabler skulle kunna vara position och hastighet för partiklar i en avgränsad volym. Eftersom sannolikheten för att ett specifikt tillstånd ska vara besatt i den kontinuerliga fördelningen är 0 av måtteoretiska skäl, betraktar vi i stället sannolikheten att systemet upptar ett tillstånd i ett intervall av tillstånd. Med samma motivation ersätter vi även tillståndssumman med en integral. Vi får då att sannolikheten att ett system med en frihetsgrad q befinner sig i ett tillstånd i intervallet $[a, b]$ ges av

$$\mathcal{P}(s_{a,b}) = \frac{1}{Z} \int_a^b e^{-\frac{E(q)}{k_B T}} dq, \quad Z = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{E(q)}{k_B T}} dq. \quad (4)$$

För kontinuerliga tillståndsvariabler finns det en mycket användbar sats som behandlar bidraget till medelenergin från en frihetsgrad där energin beror kvadratisk på frihetsgraden. Detta resultatet kallas *ekvipartitionsteoremet* och lyder:

Sats 6: I ett termodynamiskt system med n frihetsgrader q_1, \dots, q_n där energin kan delas upp som

$$E = E_k + \mathcal{E},$$

där E_k endast beror på en av frihetsgraderna q_k enligt

$$E_k(q_k) = a q_k^2$$

a en konstant, och \mathcal{E} inte beror på q_k , ges medelenergin för frihetsgraden q_k av

$$U_k = \frac{k_B T}{2}.$$

Bevis: Se appendix A.3!

♡

Ekviparitionsteoremet är det avslutande kapitlet i de termodynamiska förkunskaper vi behöver för att kunna behandla Brownsk rörelse med hjälp av statistisk mekanik. Vi har nu förvärvat kunskaper hur man statistiskt kan behandla ett system med många frihetsgrader utan att behöva observera systemet på en mikroskopisk nivå, detta utnyttjar Einstein i sin behandling av suspenderade partiklar i en lösning.

4 Einsteins härledning av Brownsk rörelse

I Albert Einsteins artikel ”Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen” publicerad 1905 visade han hur man med hjälp av den statistiska mekaniken kan påvisa materiens atomära natur. I det följande avsnittet presenterar vi resultaten från artikeln och fyller i de matematiska mellansteg som originalförfattaren utelämnat. Vi utgår från den översatta artikeln i boken [4, s. 1-18].

4.1 Suspenderade partiklar i en lösning ger upphov till ett osmotiskt tryck

Betrakta en behållare med volym V innehållande lösningsmedel med konstant temperatur T . I lösningsmedlet befinner sig n stycken lösta partiklar. Förhållandet mellan n och V är tillräckligt litet för att partiklarna inte växelverkar sinsemellan. Genom att kräva att partiklarna inte har några elektrolytiska egenskaper, och att vi kan försumma gravitationens inverkan på partiklarna kommer partiklarna inte att besitta någon potentiell energi beroende på deras positioner i behållaren. Betrakta även en tänkt delvolym V^* av behållaren vars yta är ett membran som tillåter lösningsmedlet att passera men inte partiklarna.

Likt presenterat i avsnitt 3.1 kommer hela systemets frihetsgrader att ges av 6 frihetsgrader per partikel, och energin E för ett tillstånd kommer endast att bero på partiklarnas hastigheter. Eftersom systemet är av kontinuerlig natur fås partitionsfunktionen enligt ekvation (4), vi skriver

$$Z = \int e^{-\frac{E}{k_B T}} dx_1 dy_1 dz_1 du_1 dv_1 dw_1 \dots dw_n.^3 \quad (5)$$

Integralen tas över volymen V och alla möjliga hastigheter. Här betyder u, v, w hastighetskomponenterna i x, y, z -riktning. Enligt sats 5 kan vi uttrycka systemets entropi och fria energi med hjälp av partitionsfunktionen Z enligt

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Z \quad \text{och} \quad F = -k_B T \ln Z,$$

där U är medelenergin för partiklarna i lösningen.

Om vi istället för hela behållaren betraktar delvolymen V^* kommer uttrycken för Z , och således för S och F att ändras då integrationsgränserna ändras. Då energin inte beror på partiklarnas positioner integrerar positionsdelen av Z till $(V^*)^{n^*}$ där n^* är antalet partiklar innanför membranet

³Einstein kallar Z för B och k_B för $2x$.

som omsluter V^* . Vi kan även konstatera att hastigheterna vi integrerar över i beräkningen av Z inte kommer att bero på storleken av V^* . Vi får då att

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln(J \cdot (V^*)^{n^*}) = -k_B T (\ln J + n^* \ln V^*), \quad (6)$$

där J är integralen över delen av Z som beror på hastigheterna u, v, w . Då J endast beror på hastigheterna för partiklarna har vi oberoende av storleken av V^* . Derivering av F i ekvation (6) med avseende på V^* ger då

$$-\frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{k_B T n^*}{V^*}. \quad (7)$$

Då vi har att $dF = -SdT - PdV^*$ och att temperaturen för systemet är konstant ($dT = 0$) får vi med division av dV^*

$$-\frac{\partial F}{\partial V^*} = P. \quad (8)$$

Likställning av ekvation (7) och (8) ger

$$P = k_B T \frac{n^*}{V^*} = k_B T \nu$$

vilket visar att suspenderade partiklar i en lösning ger upphov till ett osmotiskt tryck. Vi har här definierat ν som koncentrationen partiklar i lösningen.

4.2 Härledning av diffusionskoefficientens beroende på partikelstorlek

Vi ska nu tillämpa uttrycket för osmotiskt tryck som vi härlett i föregående del. Einstein härleder ett uttryck för diffusionskoefficienten D i termer av bland annat de diffunderande partiklarnas radier. Härledningen av sagda uttryck utgår ifrån ekvationen för osmotiskt tryck som härleddes i föregående del.

Einstein gör sin härledning av diffusionskoefficienten genom att först härleda två differentialekvationer för koncentrationen av partiklar då partiklarna utsätts för en positionsberoende kraft $K(x)$. Den första ekvationen härleder han med variationsmetoder och konstaterar sedan att den kan tolkas som en kraftjämvikt mellan $K(x)$ och kraften från gradienten av det osmotiska trycket. Vi utgår istället från den nämnda kraftjämvikten för att härleda ekvationen. En variant av härledningen med variationsmetod redovisas i appendix A.4 men för att komma fram till Einsteins resultat var vi tvungna att göra en modifikation av hans argument och ett ytterligare antagande.

Vi betraktar diffusion i en cylinder längs x -axeln där koncentrationen antas vara konstant i alla riktningar utom i x -led. Låt n vara antalet partiklar i intervallet mellan x och $x + \Delta x$, och låt deras koordinater i x -led vara X_i där $i = 1, 2, \dots, n$. Det osmotiska trycket $P(x)$ som driver diffusionen ger upphov till krafterna $AP(x)$ och $-AP(x + \Delta x)$ på ett tänkt membran vid intervallets ändrar, där A är volymens tvärsnittsarea och krafterna räknas som positiva då de är riktade i positiv x -led. Med den dynamiska jämvikten och en kontinuerligt positionsberoende kraft $K(x)$ verkande på var och en av de n partiklarna får vi

$$AP(x) - AP(x + \Delta x) + \sum_{i=1}^n K(X_i) = 0,$$

vi delar upp summan enligt $\sum_i K(X_i) = nK(x) + \sum_i (K(X_i) - K(x))$ och dividerar med $A\Delta x$

$$\frac{P(x + \Delta x) - P(x)}{\Delta x} = \frac{n}{A\Delta x} K(x) + \frac{1}{A\Delta x} \sum_{i=1}^n (K(X_i) - K(x)). \quad (9)$$

Vi ska nu först visa att termen med summan går mot noll då $\Delta x \rightarrow 0$. Vi ser att

$$\left| \frac{1}{A\Delta x} \sum_{i=1}^n (K(X_i) - K(x)) \right| \leq \frac{n}{A\Delta x} \max_i |K(X_i) - K(x)|.$$

Alla X_i ligger mellan x och $x + \Delta x$ och $K(x)$ är kontinuerlig så då $\Delta x \rightarrow 0$ kommer skillnaden i absolutbeloppet att gå mot noll. Förfaktorn är koncentrationen och kommer att gå mot ett tal. Den högra sidan av olikheten ovan går alltså mot noll då $\Delta x \rightarrow 0$. Eftersom vänsterledet i olikheten är ett absolutbelopp som är begränsat uppåt av uttrycket i högerledet går även vänsterledet mot noll. Vi betraktar åter ekvation 9 där vi identifierar $\frac{n}{A\Delta x}$ som koncentrationen ν och låter $\Delta x \rightarrow 0$ så får vi

$$\frac{\partial P(x)}{\partial x} = \nu(x)K(x).$$

Vår härledning av uttrycket för osmotiska trycket $\nu k_B T$ gäller egentligen inte om vi har en kraft verkande på partiklarna då det gör att vi inte kan integrera bort rumskoordinaterna i ekvation 5, men vi antar här att uttrycket stämmer även i det här fallet då vi har dynamisk jämvikt så att inget arbete utförs på partiklarna när de rör sig. Vi substituerar därför $\nu k_B T$ för P ovan,

$$k_B T \frac{\partial \nu(x)}{\partial x} = \nu(x)K(x).$$

Vi har alltså vår första ekvation för $\nu(x)$. I härledningen av den andra ekvationen är vårt tillvägagångssätt samma som Einsteins. För att få den andra ekvationen betraktar vi istället diffusionen med hjälp av Ficks lag och en friktionskraft från vätskan på partiklarna. Likt Einstein utgår vi från Stokes lag för friktion och säger att kraften F på en sfär med radien r som rör sig med hastigheten v genom en vätska med viskositet μ beskrivs av

$$v = \frac{F}{6\pi\mu r}.$$

Med antagandet att partiklarnas hastighet i varje punkt är sådan att friktionskraften står i jämvikt med den positionsberoende kraften $K(x)$, det vill säga $K(x) + F = 0$, får vi

$$v(x) = -\frac{K(x)}{6\pi\mu r}.$$

Antalet partiklar som passerar en tvärsnittsarea A per tidsenhet blir

$$A\nu(x)v(x) = -\frac{A\nu(x)K(x)}{6\pi\mu r}.$$

Partikelflödet genom en tvärsnittsytta beskrivs också av Ficks diffusionslag som säger att partikel-flödet är motriktat och proportionellt mot koncentrationsgradienten med en proportionalitetskonstant D benämnd diffusionskoefficienten. Kombinerat med ovanstående uttryck får vi

$$-\frac{A\nu(x)K(x)}{6\pi\mu r} = A\nu(x)v(x) = -AD\frac{d\nu(x)}{dx}.$$

Vi har nu två differentialekvationer för koncentrationen, vi skriver dem på samma form sida vid sida

$$\begin{aligned} \nu(x)K(x) - 6\pi\mu r D \frac{d\nu(x)}{dx} &= 0, \\ \nu(x)K(x) - k_B T \frac{d\nu(x)}{dx} &= 0. \end{aligned}$$

Jämförelse av koefficienterna ger oss ett uttryck för diffusionskoefficienten

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu r}. \quad (10)$$

Detta resultat är av historisk vikt eftersom det relaterar diffusionskoefficienten, som går att mäta, till de diffunderade partiklarnas radie och därför gör det möjligt att indirekt mäta deras storlek. Dock ger detta endast en grov uppskattning av partiklarnas verkliga storlek på grund av approximationer som antagandet att friktionskraften på partiklarna är som den på en sfär från en fluid trots att partiklarna inte nödvändigt vis är sfäriska, och att den så kallade fluiden kan bestå av partiklar av samma storleksordning som de diffunderande partiklarna. Vi har hittills behandlat mekaniska och termodynamiska frågor kring rörelsen hos diffunderande partiklar, i nästa del ska vi ta en mer sannolikhetsteoretisk angreppspunkt, dock fortfarande kopplad till osmotiskt tryck.

4.3 Härledningen av Brownsk rörelse från osmotiskt tryck

Einsteins härledning av Brownsk rörelse utgår ifrån en diffusionsprocess där den drivande kraften kommer från det osmotiska trycket som härleddes ovan. Lösningen och de lösta partiklarna har samma egenskaper som i den härledningen. Det vill säga att det osmotiska trycket är detsamma för samtliga partiklar och partiklarna är oberoende av varandra. Det är dock inte nödvändigtvis en sådan diffusionsprocess som behöver ligga bakom Einsteins härledning, det enda som krävs är att samtliga partiklar är utsatta för samma typ av krafter och att de är oberoende av varandra.

I härledningen undersöks ett litet tidsintervall τ där en viss förflyttning ξ ⁴ i x -riktning för en partikel antas oberoende av en tidigare förflyttning. Detta ställer kravet att τ inte kan vara hur litet som helst eftersom förflyttningen då inte kommer vara oberoende av en tidigare förflyttning. Därefter introduceras funktionen $\phi_\tau(\xi)$ som beskriver fördelningen för möjliga förflyttningar ξ i x -riktning för varje enskild partikel under tidsintervallet τ . Eftersom $\phi_\tau(\xi)$ beskriver alla möjliga förflyttningar så är det rimligt att anta att om vi integrerar över alla dessa förflyttningar får vi värdet 1, det vill säga

$$\int_{\mathbb{R}} \phi_\tau(\xi) d\xi = 1.$$

$\phi_\tau(\xi)$ antas också vara nollskild endast för mycket små värden på ξ , vilket är en viktig matematisk egenskap för $\phi_\tau(\xi)$. Detta är fysikaliskt rimligt eftersom stora förflyttningar är helt osannolika under det korta tidsintervallet τ . Dessutom antas $\phi_\tau(\xi)$ vara jämn det vill säga $\phi_\tau(\xi) = \phi_\tau(-\xi)$ vilket fysikaliskt innebär att sannolikheten för att en partikel rör sig åt vänster eller höger är lika stor. Vi betraktar därefter densiteten $f(x, t) = \nu$, partiklar per volymselement, i ett litet volymselement beskrivet av tvärsnittsarean A multiplicerat med differentialen dx . Förutsatt att vi vet $f(x, t)$ i volymselementet vid tidpunkten t kan vi efter en kort tid τ beräkna antalet molekyler enligt

$$f(x, t + \tau) \cdot A dx = A dx \cdot \int_{\mathbb{R}} f(x + \xi, t) \phi_\tau(\xi) d\xi. \quad (11)$$

Det vill säga att densiteten f i positionen x vid tidpunkten $t + \tau$ beror på den totala förflyttningen $\int_{\mathbb{R}} f(x + \xi, t) \phi_\tau(\xi) d\xi$ efter tidsintervallet τ . Därefter Taylorutvecklar vi dels vänsterledet med avseende på t och stryker högre ordningstermer med argumentet att τ är litet så att

$$f(x, t + \tau) \cdot A dx = \left(f + \tau \frac{\partial f}{\partial t} + \mathcal{O}(\tau^2) \right) \cdot A dx.$$

Dessutom Taylorutvecklas $f(x + \xi, t)$ med avseende på x , vilket ger att

$$f(x + \xi, t) = f(x, t) + \xi \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\xi^2}{2} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} + \dots$$

Med argumentet att endast små värden för ξ bidrar till integranden för vi in den här Taylorutvecklingen under integralen. Då fås om båda sidor divideras med $A dx$ att

$$\begin{aligned} f + \tau \frac{\partial f}{\partial t} &= f \int_{\mathbb{R}} \phi_\tau(\xi) d\xi + \frac{\partial f}{\partial x} \int_{\mathbb{R}} \xi \phi_\tau(\xi) d\xi \\ &\quad + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{\mathbb{R}} \frac{\xi^2}{2} \phi_\tau(\xi) d\xi + \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} \int_{\mathbb{R}} \frac{\xi^3}{3!} \phi_\tau(\xi) d\xi + \dots \end{aligned} \quad (12)$$

Eftersom $\phi_\tau(\xi)$ är en jämn funktion försvinner termerna med udda exponenter och med argumentet att integralerna avtar i storlek bortser vi från termerna av högre grad än 3. Vi noterar också att $\phi_\tau(\xi)$ integrerar till ett och får då resultatet

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \quad \text{där } D = \frac{1}{\tau} \int_{\mathbb{R}} \frac{\xi^2}{2} \phi_\tau(\xi) d\xi, \quad (13)$$

som är diffusionsekvationen i en dimension. Denna ekvation har vi löst i avsnittet 3.2 med Fourieranalys.

⁴Einstein kallar denna variabel för Δ istället för ξ .

4.4 Kommentarer till härledningen

Vid en första anblick finns det finns ur en matematiskt synvinkel vissa problem med den här härledningen. Det första uppenbara problemet är införandet av Taylorutvecklingen under integralen i ekvation (12). För att göra detta bör man först visa att integralerna konvergerar. Vi undersöker integralerna och även påståendet att vi kan bortse från högre ordningens termer.

Vi vet från Einsteins introducering av $\phi_\tau(\xi)$ att den beskriver möjliga förflyttningar så det är rimligt att anta att $\phi_\tau(\xi) \geq 0$ för alla $\xi \in \mathbb{R}$, då det inte är rimligt att anta negativa sannolikheter för förflyttning. Vi kan då konstatera att

$$\int_{\mathbb{R}} |\phi_\tau(\xi)| d\xi = 1.$$

Vidare säger Einstein att $\phi_\tau(\xi) = 0$ för $|\xi| > a$ för något litet tal a och vi kan välja koordinatsystem så att $a < 1$. Vi ser då att de integraler med jämna potenser för $k \in \mathbb{N}$ kan uppskattas på följande sätt

$$\left| \int_{\mathbb{R}} \frac{\xi^{2k}}{(2k)!} \phi_\tau(\xi) d\xi \right| \leq \int_{-a}^a \left| \frac{\xi^{2k}}{(2k)!} \phi_\tau(\xi) \right| d\xi \leq \frac{1}{(2k)!} \int_{-1}^1 |\phi_\tau(\xi)| d\xi \leq \frac{1}{(2k)!}.$$

Integralerna med udda potenser blir noll som nämnts tidigare. Vi ser också att termen $\xi^k/k!$ är mycket liten på $[-a, a]$ då $k > 3$, vilket visar att det är rimligt att Einstein bortser från sådana termer. Vad derivatorna av högre grad än 2 av densiteten f blir diskuterar inte Einstein. Om vi gör antagandet att de är begränsade så att $\frac{\partial^k f}{\partial x^k} < M$ för något tal M och alla $k \in \mathbb{N}$, kan vi säga att de begränsas av summan

$$M \sum_{\mathbb{N}} \frac{1}{(2k)!} \leq M \sum_{\mathbb{N}} \frac{1}{k!} = Me.$$

Det återstår tyvärr ett ytterligare problem med härledningen. Att det finns ett litet tidssteg τ där förflyttningen ξ är oberoende av den tidigare förflyttningen är inte självklart. Att visa att det faktiskt existerar ett sådant τ går inte utifrån Einsteins ansats. Något som Einstein själv faktiskt har konstaterat [14, s. 19]. Vilket därmed gör att härledningen så som den står i [4, s. 13-16] inte är helt fullständig. Vi lämnar nu Einsteins härledningar och tittar istället på hur den med Einstein samtida fysikern Smoluchowski gjorde för att härleda Brownsk rörelse tillsammans med diffusionskoefficienten D .

5 Smoluchowskis härledning av Brownsk rörelse

Marian Smoluchowski var en polsk fysiker som undersökte brownsk rörelse samtidigt som Einstein och kom fram till slutsatser som liknade Einsteins, dock med annorlunda resonemang. Vi ska här presentera en härledning av diffusionskoefficienten i en gas baserat på hans metoder. Smoluchowski undersökte diffusion i en gas genom att betrakta de diffunderande partiklarna och gaspartiklarna som stora och små sfärer som kolliderar elastiskt med varandra. Från kinetiska beräkningar för en kollision mellan stora partiklar med massa M och fart C och små med massan m och fart c fick Smoluchowski att den stora partikeln efter kollisionen har farten $C' = C + \mathcal{O}(m^2/M^2)$. Eftersom $M \gg m$ antar han att farten C för den stora partikeln är konstant och hela tiden lika med sitt ekvipartitionsvärde, dvs

$$\frac{1}{2}MC^2 = \frac{3}{2}k_B T,$$

som i sats 6, med tre frihetsgrader i den kinetiska energin. Han beräknade även vinkeln α mellan den stora partikelns färdriktning före och efter kollisionen med en liten partikel och fick

$$\sin \alpha = \frac{3}{4} \cdot \frac{mc}{MC}.$$

Senare fysiker har genom samma uträkningar kommit fram till ett på samma form, $\frac{mc}{MC}$, det exakta värdet på förfaktorn är dock omstritt [12, s. 50]. c är farten på den lilla partikeln före kollisionen, denna antas vara lika med sitt ekvipartitionsvärde $\frac{1}{2}mc^2 = \frac{3}{2}k_B T$. Med ekvipartitionsvärdet för båda partiklarnas hastighet får vi

$$\sin \alpha = \frac{3}{4} \cdot \frac{C}{c}.$$

Eftersom $M \gg m$ så är

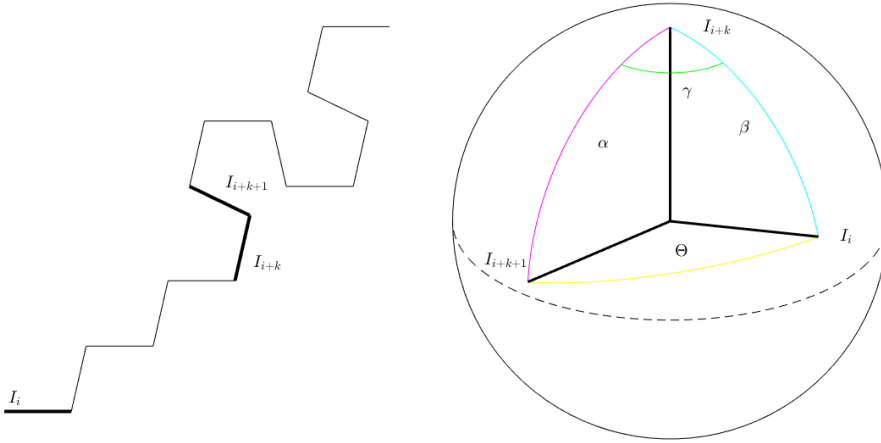
$$C = \sqrt{\frac{3k_B T}{M}} \ll \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = c$$

och vinkeln α måste vara därför vara liten enligt $\sin \alpha = \frac{3}{4} \cdot \frac{C}{c}$.

Med antagande om konstant kollisionsfrekvens kan man skriva partikeln totala förflyttning R_n efter n kollisioner som

$$R_n = \sum_{i=1}^n I_i$$

där I_i är en vektor med längden l som motsvarar partikeln förflyttning mellan kollision i och $i+1$, vinkeln mellan I_i och I_{i+1} är α för alla i . Om förflyttningarna $I_i, I_{i+1}, \dots, I_{i+k}$, mellan kollisioner



Figur 1: Till vänster vektorerna I_i, I_{i+k}, I_{i+k+1} som segment i en partikels rörelsebana mellan kollisioner som får partikeln att ändra riktning. Till höger: samma vektorer ritade med samma ursprungspunkt så att vinklarna mellan dem bildar en sfärisk triangel. storleken på vinklar i bilderna representerar inte verkligheten men ska belysa sambandet mellan vinklarna.

är kända är vinkeln β mellan I_i och I_{i+k} också känd så vinkeln Θ mellan I_i och I_{i+k+1} beror bara på vinkeln γ , som kan ses i figur 1.

För att studera tidsutvecklingen av det betraktade systemet behöver vi definiera en slumpvariabel väntevärde. [16, s. 116] [16, s. 118]

Definition 9: Väntevärdet av en diskret slumpvariabel X med frekvensfunktion p ges av

$$\mathbb{E}(X) = \sum_{k=0}^{\infty} x_k p(x_k).$$

För en kontinuerligt slumpvariabel Y med täthetsfunktion f gäller

$$\mathbb{E}(Y) = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx.$$

Vi beräknar det betingade väntevärdet på skalärprodukten $I_i \cdot I_{i+k+1}$ för nästa kollision enligt

$$\mathbb{E}[I_i \cdot I_{i+k+1} | \angle(I_i, I_{i+k}) = \beta] = \int_0^{2\pi} p(\gamma = x) l^2 \cos \Theta(x) dx,$$

där $p(\gamma = x)$ är sannolikheten att $\gamma = x$. För sfäriska trianglar som i figur 1 anger den sfäriska cosinussatsen sambandet mellan vinklarna.

Lemma 2: Sfäriska cosinussatsen

$$\cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta \cos \gamma = \cos \Theta .$$

Bevis: Se appendix A.5! ♡

Vi sätter in detta i uttrycket för väntevärdet och får

$$\mathbb{E}[I_i \cdot I_{i+k+1} | \angle(I_i, I_{i+k}) = \beta] = l^2 \int_0^{2\pi} p(\gamma = x) (\cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta \cos x) dx.$$

Första termen i integralen är beroende av x endast i $p(\gamma = x)$ som integrerad över hela utfallsrummet blir 1. Vi gör det extra antagandet att $p(\gamma = x) = p(\gamma = x + \pi)$. Detta får anses rimligt i en gas då tidigare kollisioner inte påverkar vilken riktning nästa kolliderande partikel kommer ifrån. Vi kan då skriva om integralen över halva intervallet

$$\mathbb{E}[I_i \cdot I_{i+k+1} | \angle(I_i, I_{i+k}) = \beta] = l^2 \cos \alpha \cos \beta + l^2 \int_0^\pi p(\gamma = x) \sin \alpha \sin \beta (\cos x + \cos(x + \pi)) dx,$$

eftersom $\cos x + \cos(x + \pi) = 0$ för alla x . Vi har alltså

$$\mathbb{E}[I_i \cdot I_{i+k+1} | \angle(I_i, I_{i+k}) = \beta] = l^2 \cos \beta \cos \alpha.$$

Med hjälp av det betingade väntevärdet kan vi beräkna det totala väntevärdet på $I_i \cdot I_{i+k+1}$ enligt

$$\mathbb{E}[I_i \cdot I_{i+k+1}] = \int_0^{2\pi} p(\beta = x) l^2 \cos \beta \cos \alpha dx = \cos \alpha \int_0^{2\pi} p(\beta = x) l^2 \cos \beta dx$$

där vi ser att

$$\mathbb{E}[I_i \cdot I_{i+k+1}] = \cos \alpha \mathbb{E}[I_i \cdot I_{i+k}].$$

Eftersom $I_i \cdot I_{i+1} = l^2 \cos \alpha$ kommer vi med induktion lätt fram till en sluten formel för väntevärdet med något k

$$\mathbb{E}[I_i \cdot I_{i+k}] = l^2 \cos^k \alpha.$$

Vi kan nu beräkna det kvadratiske medelvärdet för längden R_n på förflyttningen efter n kollisioner. Vi börjar med att skriva den totala förflyttningen som summan av steg I_i och använda att väntevärdet och skalärprodukten båda är linjära

$$\mathbb{E}[R_n^2] = \mathbb{E} \left[\left(\sum_{i=1}^n I_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^n I_j \right) \right] = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \mathbb{E}[I_i \cdot I_j].$$

Med uttrycket för väntevärdet av $I_i \cdot I_{i+k}$ får vi

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \mathbb{E}[I_i \cdot I_j] = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n l^2 \cos^{|i-j|} \alpha,$$

vi skriver om detta som en summa över talet i exponenten genom att räkna antalet ordnade par (i, j) med samma värde på $|i - j|$. Det finns n par med $i = j$ och $2(n - k)$ par med $0 \neq |i - j| = k$. Vi får alltså

$$\mathbb{E}[R_n^2]/l^2 = n + 2 \sum_{k=1}^{n-1} (n - k) \cos^k \alpha.$$

Summan kan delas upp i två summor så att en summa är geometrisk och en är derivatan av en geometrisk summa, se appendix A.6 för beräkningen. Gör man detta kan man beräkna den totala summan och får då

$$\mathbb{E}[R_n^2]/l^2 = n \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} - 2 \frac{\cos \alpha - \cos^{n+1} \alpha}{(1 - \cos \alpha)^2}.$$

Vi betraktar fallet $n, n(1 - \cos \alpha) \gg 1$. Förlänger vi den första kvoten med $(1 - \cos \alpha)$ ser vi att den är mycket större än den andra då den har en faktor $n(1 - \cos \alpha)$ framför sig och täljaren i den andra kvoten inte kan vara mycket större än den första. Vi försummar därför den andra kvoten och eftersom vinkeln α är liten använder approximationen $\cos \alpha \approx 1$ i täljaren på den första kvoten och får

$$\mathbb{E}[R_n^2]/l^2 = \frac{2n}{1 - \cos \alpha}.$$

Vi approximerar cosinus i nämnaren med ett andra ordningens Taylorpolynom och sätter in uttrycket för vinkeln $\alpha \approx \sin \alpha = \frac{3mc}{4MC} = \frac{3C}{4c}$ (eftersom $mc^2 = MC^2$ enligt ekvipartitionsteoremet). Vi antar därtill att kollisionerna sker med en konstant frekvens ν , tiden mellan kollisioner blir då $\frac{1}{\nu} = \frac{l}{C}$

$$\mathbb{E}[R_n^2] = l^2 \frac{4n}{\alpha^2} = \frac{C^2}{\nu^2} \frac{4\nu t}{\frac{9C^2}{16c^2}} = \frac{64c^2}{9\nu} t.$$

Vi försöker nu kombinera vår bild av diffusion som partikelrörelse med lösningen av diffusionsekvationen.

Med begynnelsevillkoret att alla partiklar låg i samma punkt från början har var och en av partiklarna samma sannolikhet att befinna sig i punkten x vid tiden t . Då funktionen som löser diffusionsekvationen anger antalet partiklar i en punkt är den då proportionell mot frekvensfunktionen för sannolikheten att hitta partikeln i varje punkt och eftersom lösningen blir en gaussfunktion ser vi att sannolikheten att hitta en viss partikel i x vid tiden t är normalfördelad med variansen $2Dt$. Eftersom slumpvariabeln är position blir variansen samma sak som det kvadratiske medelavståndet för partikelrörelse

$$\mathbb{E}[R_n^2] = 2Dt.$$

Med detta och vårt beräknade uttryck för $\mathbb{E}[R_n^2]$ får vi diffusionskoefficienten

$$D = \frac{32c^2}{9\nu}.$$

Detta gäller i en gas eftersom avstånden mellan partiklar ska vara betydligt större än partilarnas storlek för att härledning ska fungera. För vätskefallet gör Smoluchowski ett antal fysikaliska antaganden och beräknar $\mathbb{E}[R_n^2]$ som ger ett uttryck för D liknande det i ekvation 14 men skiljer sig med en konstant faktor.[12, s. 53].

Med argumentet ovan har vi genom att vi redan känner till lösningen till diffusionsekvationen kunnat relatera Smoluchowskis partikelkinetiska beräkningar till diffusionskoefficienten. Smoluchowskis modell av partikelrörelse är dock så pass komplicerad att det är svårt att endast utifrån den förutsäga den resulterande fördelningen av partiklar. Vi ska istället betrakta en enklare modell för partikelrörelse, nämligen en slumpvandring, detta kommer att göra det möjligt att dra fler statistiska slutsatser om partikelrörelsen.

6 Enkel slumpvandringmodell för Brownsk rörelse

Betrakta en suspenderad partikel i en utspädd lösning. Givet att antalet partiklar är mycket färre än antalet molekyler av lösningsmedlet är det rimligt att anta att inga kollisioner sker mellan partiklarna. Vidare, om behållaren är tillräckligt stor kan kollisioner med behållarens sidor försummas. Vi börjar med att betrakta en partikels förflyttning längs en dimension, utökning till tre dimensioner sker sedan enkelt.

Tänk att en partikel är tvungen till en linje. Vid varje kollision med en molekyl kommer partikeln att kunna röra sig i medel ett molekylavstånd innan den kolliderar igen, kalla detta avstånd λ . Vidare är det rimligt att anta att antalet kollisioner med en stillastående partikel per tidsenhet är konstant vid konstant temperatur kalla detta κ . Vid varje kollision med en stillastående partikel kan partikeln antingen röra sig ett steg till vänster eller höger på linjen, båda med sannolikhet

$p = 1/2$ oberoende av tidigare kollisioner. Detta gäller då antalet kollisioner per tidsenhet ökar i partikelns färdriktning medan det minskar i motsatt riktning. Denna obalans i kollisioner kan ses som en återförande kraft och räknas inte med som kollisioner som driver partikelns slumpmässiga vandring.

Betrakta antalet partiklar som rör sig åt höger igenom ett enhetstvårsnitt per tidsenhet. Låt koncentrationen vänster om tvärsnittet vara ν_1 och låt koncentrationen höger om tvärsnittet vara ν_2 . Nettomängden partiklar som passerar tvärsnittet per tidsenhet är då

$$\frac{\lambda\kappa}{2}(\nu_1 - \nu_2) = \frac{\lambda^2\kappa}{2} \frac{(\nu_1 - \nu_2)}{\lambda} \approx \frac{\lambda^2\kappa}{2} \frac{\partial\nu}{\partial x} = D \frac{\partial\nu}{\partial x}, \quad (14)$$

faktorn $\lambda/2$ representerar att endast hälften av partiklarna inom avståndet λ från tvärsnittet rör sig åt rätt håll. Då λ är mycket litet är det befogat att approximera kvoten med en derivata. Förfaktorn till derivatan definieras som diffusiviteten för de lösta partiklarna.

Sannolikheten att hitta partikeln $h = 2k$ steg åt höger (eller vid läget $x = 2k\lambda$) efter $2N$ kollisioner (faktorn 2 medför att vi kan hitta partikeln vid startpositionen vid slutet av vandringen) fås av sannolikheten att få $N + k$ högersteg, det vill säga binomialfördelad enligt

$$\mathcal{P}(h = 2k) = \frac{1}{2^{2N}} \frac{(2N)!}{(N - k)! (N + k)!}. \quad (15)$$

Vi betraktar endast de jämna talen i vår fördelning för att undvika fakulteter av rationella tal. Att inte räkna de udda talen orsakar inte några problem eftersom vi efter uträkningar kan avbilda $2k \mapsto k$, där k kan vara jämn eller udda ($0 \mapsto 0, 2 \mapsto 1, 4 \mapsto 2$ osv). Denna operation kan liknas vid att vi *zoomar* ut på tallinjen.

Vi vill nu undersöka den härledda fördelningen närmare. Vi inleder med att erinra definitionerna av en slumpvariabels *varians* [16, s. 131].

Definition 10: *Variansen för en slumpvariabel X definieras som*

$$\text{Var}(X) = \mathbb{E}((\mathbb{E}(X) - X)^2).$$

Eftersom väntevärdet för antalet högersteg H i den betraktade slumpvandringen är $\mu_H = N$ (hälften av totalt $2N$ steg) följer det från väntevärdets linearitet att väntevärdet för fördelningen i ekvation (15), som essentiellt är differensen mellan antalet högersteg H och antalet vänstersteg V , är $\mu = 0$. På samma sätt får vi att variansen för fördelningen i ekvation (15) ges av variansen av differensen av högersteg och vänstersteg. Variansen för antalet högersteg fås av $\text{Var}(H) = N/2$. Detta inses genom att utnyttja att H är en summa av $2N$ slumpvariabler som antar värdena 0 och 1 båda med en sannolikhet $1/2$, och att variansen av en summa av oberoende slumpvariabler är summan av varianserna. Eftersom väntevärdet för antalet högersteg är samma som för antalet vänstersteg (och även variansen), och $V = 2N - H$, beräknas variansen hos fördelningen enkelt som

$$\sigma^2 = \text{Var}(H - V) = \mathbb{E}(H^2) + \mathbb{E}(V^2) - 2\mathbb{E}(HV) = 4\mathbb{E}(H^2) - 4N\mathbb{E}(H) = 2N. \quad (16)$$

I sista likheten har vi använt att $\mathbb{E}(H^2) = \text{Var}(H) + \mathbb{E}(H)^2$.

Vi vill nu betrakta fördelningens egenskaper i gränsen av ett stort N . Först måste ett konvergensbegrepp för sannolikhetsfördelningar införas. Vi börjar med att påminna oss om definitionen för *fördelningsfunktionen* [16, s. 36] [16, s. 48].

Definition 11: *Fördelningsfunktionen F_X för en diskret slumpvariabel X med frekvensfunktion p ges av*

$$F_X(x) = \sum_{k \leq x} p(y_k).$$

För en kontinuerligt fördelad slumpvariabel Y med täthetsfunktion f ges F_Y av

$$F_Y(x) = \int_{-\infty}^x f(y) dy.$$

Vi kan nu definiera begreppet *konvergens i fördelning* [16, s. 181].

Definition 12: En följd av slumpvariabler $\{X_n\}_{n=1}^\infty$ med fördelningsfunktioner F_{X_n} konvergerar i fördelning till slumpvariabeln X med fördelningsfunktion F_X om

$$\lim_{n \rightarrow \infty} F_{X_n}(x) = F_X(x),$$

för varje $x \in \mathbb{R}$ där F är kontinuerlig. Vi betecknar detta som $X_n \xrightarrow{d} X$.

För att visa den framtagna fördelningens konvergens använder vi ett par lemmen.

Lemma 3: Stirlings formel

$$n! = n^n \sqrt{2\pi n} e^{-n} \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n}\right)\right)$$

Bevis: Se artikel av Marsaglia och Marsaglia [11]. ♡

Lemmat ger att vid stora N kan vi approximera $N!$ med $N^N \sqrt{2\pi N} e^{-N}$.

Lemma 4: För $x \in \mathbb{R}$, begränsad, har vi givet att n är stort nog att

$$\left(1 + \frac{x}{n}\right)^n = e^x \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n}\right)\right)$$

och

$$\left(\frac{1 - \frac{x}{\sqrt{n}}}{1 + \frac{x}{\sqrt{n}}}\right)^{\sqrt{n}} = e^{-2x} \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n}\right)\right).$$

Bevis: Se appendix A.7! ♡

Det är nu möjligt att visa att den diskreta täthetsfunktionen i ekvation (15) konvergerar till en kontinuerlig täthetsfunktion, ett resultat som kallas *De Moivre-Laplaces sats*.

Sats 7: Den normaliserade slumpvariabeln

$$\frac{S_{2N} - \mu}{\sigma},$$

där S_{2N} är fördelad enligt

$$\mathcal{P}(h = 2k) = \frac{1}{2^{2N}} \frac{(2N)!}{(N-k)! (N+k)!}$$

konvergerar i fördelning till en slumpvariabel med täthetsfunktion

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}}.$$

Bevis: Stirlings formel (lemma 3) ger att vi för stora N kan approximera

$$\begin{aligned} \frac{2^{-2N} (2N)!}{(N-k)! (N+k)!} &\approx \frac{2^{-2N} (2N)^{2N} \sqrt{2\pi(2N)} e^{-2N}}{(N-k)^{N-\frac{k}{2}} \sqrt{2\pi(N-k)} e^{-N+k} (N+k)^{N+k} \sqrt{2\pi(N+k)} e^{-N-k}} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{N^{2N+\frac{1}{2}}}{(N-k)^{N-k+\frac{1}{2}} (N+k)^{N+k+\frac{1}{2}}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{N^{-\frac{1}{2}}}{\left(1 - \frac{k}{N}\right)^{N-k+\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{k}{N}\right)^{N+k+\frac{1}{2}}} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} N^{-\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{k}{N}\right)^{k-\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{k}{N}\right)^{-k-\frac{1}{2}} \left(1 - \left(\frac{k}{N}\right)^2\right)^{-N}. \end{aligned}$$

Approximationen introducerar en rest som går som en faktor

$$\frac{1 + \mathcal{O}(\frac{1}{N})}{(1 + \mathcal{O}(\frac{1}{N}))(1 + \mathcal{O}(\frac{1}{N}))} = \frac{1 + \mathcal{O}(\frac{1}{N})}{1 + \mathcal{O}(\frac{1}{N})} = (1 + \mathcal{O}(\frac{1}{N}))(1 + \mathcal{O}(\frac{1}{N})) = 1 + \mathcal{O}(\frac{1}{N}).$$

Låt nu k ligga tillräckligt nära N (k växer tillräckligt fort när N växer) genom att sätta $k = c\sqrt{N}$, där c är något positivt reellt tal. Vi får då

$$\frac{2^{-2N}(2N)!}{(N-k)!(N+k)!} = \frac{1}{\sqrt{\pi N}} \left(\left(1 + \frac{-c}{\sqrt{N}}\right)^{\sqrt{N}} \right)^c \left(\left(1 + \frac{c}{\sqrt{N}}\right)^{\sqrt{N}} \right)^{-c} \left(1 - \frac{c^2}{N}\right)^{-N} \left(1 - \frac{c^2}{N}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(1 + \mathcal{O}(\frac{1}{N})\right).$$

För stora N går $(1 - c^2/N)^{-1/2}$ som $1 + \mathcal{O}(1/N)$, tillsammans med hjälp av lemma 4 får vi

$$\frac{2^{-2N}(2N)!}{(N-k)!(N+k)!} = \frac{1}{\sqrt{\pi N}} e^{-c^2} e^{-c^2} e^{c^2} + \mathcal{O}(\frac{1}{N}) = \frac{1}{\sqrt{\pi N}} e^{-\frac{k^2}{N}} + \mathcal{O}(\frac{1}{N}).$$

Vi har då att det finns ett N' så att $N > N'$ och $k = c\sqrt{N}$ medför att

$$\frac{2^{-2N}(2N)!}{(N-k)!(N+k)!} = \frac{1}{\sqrt{\pi N}} e^{-\frac{k^2}{N}} + \mathcal{O}(\frac{1}{N}).$$

När vi sedan låter $N \rightarrow \infty$ kan vi börja vid $N > N'$.

Låt S_{2N} vara fördelad enligt ekvation (15). Med hjälp av de tidigare uträknade väntevärdet och variansen för fördelningen har vi för $a, b \in \mathbb{R}$ med $a < b$ att

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \mathcal{P} \left(a \leq \frac{S_{2N} - \mu}{\sigma} \leq b \right) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \mathcal{P} \left(a \leq \frac{S_{2N}}{\sqrt{2N}} \leq b \right) = \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \mathcal{P} \left(a\sqrt{2N} \leq S_{2N} \leq b\sqrt{2N} \right) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{2k=\lfloor \sqrt{2a\sqrt{N}} \rfloor}^{\lfloor \sqrt{2b\sqrt{N}} \rfloor} \frac{2^{-2N}(2N)!}{(N-k)!(N+k)!} \stackrel{N \geq N'}{=} \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=\lfloor a\sqrt{N}/\sqrt{2} \rfloor}^{\lfloor b\sqrt{N}/\sqrt{2} \rfloor} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi N}} e^{-\frac{k^2}{N}} + \mathcal{O}(\frac{1}{N}) \right). \end{aligned}$$

Vi ser att k kommer ligga mellan $a\sqrt{N}/\sqrt{2}$ och $b\sqrt{N}/\sqrt{2}$, kravet $k = c\sqrt{N}$ är då uppfyllt för samtliga steg i summan där c kommer att vandra mellan $a/\sqrt{2}$ och $b/\sqrt{2}$. Gör nu variabelbytena $M = (b-a)\sqrt{N}/\sqrt{2}$ och $j = k - a\sqrt{N}/\sqrt{2}$, $M \rightarrow \infty$ då $N \rightarrow \infty$. Vi får då summan

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \mathcal{P} \left(a \leq \frac{S_{2N} - \mu}{\sigma} \leq b \right) = \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{j=0}^M \frac{(b-a)}{M} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(j\frac{b-a}{M} + a)^2}{2}} + \lim_{N \rightarrow \infty} \sqrt{N} \frac{b-a}{\sqrt{2}} \mathcal{O}(\frac{1}{N}).$$

Eftersom resttermen avtar snabbare än \sqrt{N} går den andra termen mot noll, den första termen är en *Riemannsumma* med steglängd $(b-a)/M$ som konvergerar till integralen

$$\int_a^b \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} dx,$$

vilket slutför beviset. ♡

Resultatet ovan beskriver hur den betraktade slumpvandringen konvergerar mot en normalfördelning med väntevärde 0 och varians 1, givet att man skalar om efter antalet steg. Eftersom antalet kollisioner är proportionellt med tiden kommer även variansen för fördelningen i ekvation (15) växa

proportionerligt med tiden, detta inses då vi i ekvation (16) kom fram till att $\sigma^2 = 2N$ och att $N = \kappa t$ enligt definition. Den ickenormaliserade slumpvariabeln kommer då med samma motivation som tidigare för stora t att i fördelning närma sig

$$\int_a^b \frac{1}{\sqrt{2\pi\kappa t}} e^{-\frac{x^2}{2\kappa t}} dx.$$

Uttrycket går mot 0 då $t \rightarrow \infty$, vilket är förenligt med resultatet från sats 7.

Vi introducerar dimensionen längd till uttrycket genom att betrakta medelfria vägen λ . Vid variabelbytet $\lambda x = y$ och genom att använda sambandet för D från ekvation (14) erhålls

$$\int_a^b \frac{1}{\sqrt{2\pi\kappa t}} e^{-\frac{x^2}{2\kappa t}} dx = \int_{\lambda a}^{\lambda b} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{y^2}{4Dt}} dy.$$

Vi ser att integranden är lösningen till den endimensionella diffusionsekvationen med *Dirac*-delta begynnelsevillkor. Se appendix A.8 för mer detaljer om delta-distributionen. För att utöka till tre dimensioner inser vi att slumpvandringen kommer ta oberoende steg i alla tre riktningar. Sannolikhetsfördelningen för det tredimensionella fallet fås då enkelt genom att ta produkten av de individuella dimensionernas fördelningar. Det inses enkelt att integralen över \mathbb{R}^3 av denna nya fördelning löser den tredimensionella diffusionsekvationen på samma sätt som den endimensionella löses av integralen över den endimensionella fördelningen.

Om vi har flera partiklar som får slumpvandra kommer var och en av partiklarna att förflytta sig enligt de framtagna principerna. Om partiklarna är många kommer sannolikheten för att en partikel ska befinna sig i ett litet område att återspegla koncentrationen av partiklar i det området. Vi har i och med detta visat att en samling slumpvandrande partiklar som lyder under de givna förutsättningarna ger lösningen till den homogena diffusionsekvationen.

7 Avslutande anmärkningar

I det här arbetet har vi redogjort för och fyllt i Einsteins härledning av Brownsk rörelse. Vidare har vi visat att samma resultat kan nås med en enkel slumpvandningsmodell. Förutom att påvisa materiens molekylära natur ger den här teorin möjligheten att undersöka mikroskopiska parametrar med hjälp av en makroskopisk modell. För att illustrera detta betraktar vi ett tänkt experiment.

Tänk att vi har en behållare med lösningsmedel där vi känner till viskositeten μ (till exempel vatten). I behållaren placerar vi en liten droppe av ett ämne vi vill undersöka (approximativt *Dirac*-delta begynnelsevillkor). Koncentrationen av det undersökta ämnet mäts på ett förutbestämt avstånd från där droppen placeras (x fixerat). Om vi bestämmer tiden det tar för att koncentrationen i den undersökta punkten ska nå någon förutbestämd nivå, kan diffusionskoefficienten beräknas från lösningen till diffusionsekvationen. Genom att jämföra sambandet för diffusionskoefficienten i ekvation (10) med en anpassning till experimentella data kan radien för partiklarna som ämnet består av bestämmas.

Den franska vetenskapsmannen *Jean Perrin* utförde experiment där han observerade mikroskopiska partiklars sporadiska rörelse. Med sina experiment kunde han verifiera Einsteins teori och blev tilldelad Nobelpriset 1926 för att ha bevisat molekylers existens [3].

Referenser

- [1] M. Beck, G. Marchesi och D. Pixton. *A First Course in Complex Analysis*. Department of Mathematics, San Francisco State University, 2002. URL: <http://www.math.binghamton.edu/dennis/complex.pdf>.
- [2] Jonathan L. Belof och Brian Space. “Alternative Derivation of the Partition Function for Generalized Ensembles”. I: (2013). eprint: [arXiv:1309.2017](https://arxiv.org/abs/1309.2017).
- [3] Charlotte Bigg. “Evident atoms: visibility in Jean Perrin’s Brownian motion research”. I: *Studies in History and Philosophy of Science Part A* 39.3 (2008), s. 312–322.
- [4] Albert Einstein. *Investigations on the theory of the Brownian movement / by Albert Einstein ; ed. with notes by R. Fürth ; transl. by A.D. Cowper*. New York: Dover, 1956.
- [5] Lawrence C Evans. *Partial differential equations*. American Mathematical Society, Providence, RI, 1998.
- [6] Gerald B Folland. *Fourier analysis and its applications*. Vol. 4. American mathematical society, Providence RI, 1992.
- [7] Gerald B Folland. *Introduction to partial differential equations*. Princeton university press, 1995.
- [8] Gerald B. Folland. *Real analysis*. Second. Pure and Applied Mathematics (New York). Modern techniques and their applications, A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
- [9] Ivor Grattan-Guinness, Jean Baptiste Joseph Fourier m. fl. *Joseph Fourier, 1768-1830; a survey of his life and work, based on a critical edition of his monograph on the propagation of heat, presented to the Institut de France in 1807*. MIT Press, Cambridge MA, 1972.
- [10] Jia-Ming Liou. *A Remark on the space of continuous functions and Square integrable functions*. URL: http://www.math.ncku.edu.tw/~fjmliou/pdf/rem_CL2.pdf.
- [11] George Marsaglia och John C. W. Marsaglia. “A New Derivation of Stirling’s Approximation to $n!$ ” I: *The American Mathematical Monthly* 97.9 (1990), s. 826–829. URL: <http://www.jstor.org/stable/2324749>.
- [12] Robert M. Mazo. *Brownian motion: fluctuations, dynamics, and applications*. Oxford, England UK: Oxford University Press USA, 2008.
- [13] TN Narasimhan. “Fourier’s heat conduction equation: History, influence, and connections”. I: *Reviews of Geophysics* 37.1 (1999), s. 151–172.
- [14] Edward Nelson. *Dynamical theories of Brownian motion*. Princeton University Press, Princeton, N.J., 1967.
- [15] Arne Persson och Lars-Christer Böiers. *Analys i en variabel*. Studentlitteratur, Lund, 2010.
- [16] John A. Rice. *Mathematical Statistics and Data Analysis. Third Edition*. Belmont, California: Brooks/Cole, 2007.
- [17] Julie Rowlett. *Lecture notes*. URL: <http://www.math.chalmers.se/Math/Grundutb/CTH/mve030/1617/mve290-PDEs.pdf>.
- [18] Daniel V. Schroeder. *An Introduction to Thermal Physics. First Edition*. Harlow, United Kingdom: Pearson Education Limited, 2013.
- [19] FS Shoucair. “Joseph Fourier’s Analytical Theory of Heat: A Legacy to Science and Engineering”. I: *IEEE Transactions on Education* 32.3 (1989), s. 359–366.
- [20] Gerald Teschl. *Ordinary differential equations and dynamical systems*. Vol. 140. American Mathematical Society, Providence, RI, 2012.

A Matematiska resultat

I den här bilagan presenteras matematiska resultat och bevis som inte ryms i huvudtexten.

A.1 Resultat från Fourieranalys

Vi bevisar i detta appendix ett par resultat från Fourieranalys samt definitionen av Hilbertrummet \mathcal{L}^2 . [6, s. 82]

Definition 13: Ett Hilbertrum är ett fullständigt skalärproduktsrum, ett skalärproduktrum är fullständigt om varje Cauchyföljd i rummet har gränsvärde i rummet.

På $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ har vi skalärprodukten

$$\langle f, g \rangle_{\mathcal{L}^2(\mathbb{R})} = \int_{\mathbb{R}} f(x) \overline{g(x)} dx$$

som inducerar normen

$$\|f(x)\|_{\mathcal{L}^2(\mathbb{R})}^2 = \int_{\mathbb{R}} |f(x)|^2 dx.$$

I detta sammanhang avser \bar{g} komplexkonjugatet av g .

Vi hänvisar nu till ett resultat som avser Fouriertransformen av andraderivatans av en funktion

Sats 8: Antag att $f', f'' \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. Då gäller att

$$\mathcal{F}[f''(x)] = i^2 \xi^2 (f(\xi)).$$

Bevis: Se [6, s.214,222]!

För att hitta lösningen till värmeledningsekvationen så söker vi den omvända Fouriertransformen av $\mathcal{F}^{-1}[\hat{u}_0(\xi)e^{-\xi^2 t}](x)$. Vi börjar med ett par resultat om faltning som vi utnyttjar i detta syfte

Sats 9: Antag att $f, g \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. Då gäller att $\mathcal{F}^{-1}[f * g] = \mathcal{F}^{-1}(f)\mathcal{F}^{-1}(g)$.

Bevis: Se [6, s. 206-207]!

♡

Med detta i hamn kan vi konstatera att om vi låter $f(\xi) = \hat{u}_0(\xi)$ och $g(\xi) = e^{-\xi^2 t}$ har vi att

$$\mathcal{F}^{-1}[\hat{u}(\xi, t)](\xi) = \mathcal{F}^{-1}[\hat{f}\hat{g}] = \mathcal{F}^{-1}[\hat{f}] * \mathcal{F}^{-1}[\hat{g}].$$

Vi betraktar nu de två inversetransformerna var för sig och erhåller

$$\mathcal{F}^{-1}[\hat{f}(\xi)](x) = f(x) = u_0(x)$$

samt

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{-1}[\hat{g}(\xi)] &= \mathcal{F}^{-1}[e^{-\alpha\xi^2 t}] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\xi x} e^{-\alpha\xi^2 t} d\xi = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha\xi^2 t + i\xi x) d\xi \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\left(\sqrt{\alpha t}\xi + \frac{ix}{2\sqrt{\alpha t}}\right)^2 - \frac{x^2}{4\alpha t}\right) d\xi \\ &= \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{x^2}{4\alpha t}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\left(\sqrt{\alpha t}\xi + \frac{ix}{2\sqrt{\alpha t}}\right)^2\right) d\xi. \end{aligned}$$

Vi behöver nu visa att endast realdelen av integranden bidrar till integralen. För detta behöver vi ett par resultat från komplex analys och beräkning av en konturintegral som står att finna i A.9. Från detta följer att

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{x^2}{4\alpha t}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\left(\sqrt{\alpha t}\xi + \frac{ix}{2\sqrt{\alpha t}}\right)^2\right) d\xi &= \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{x^2}{4\alpha t}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha t \xi^2) d\xi \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha t}} \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{x^2}{4\alpha t}} = \frac{e^{-\frac{x^2}{4\alpha t}}}{\sqrt{4\pi\alpha t}} = g(x, t). \end{aligned} \quad (17)$$

Så faltningen mellan dessa två uttryck mynnar sedan ut i lösningen

$$u(x, t) = u_0(x) * g(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy. \quad (18)$$

Det återstår nu att visa att detta uttryck faktiskt löser värmeledningsekvationen. Vi behöver först övertyga oss om att vi kan flytta derivatan innanför integraltecknet i uttrycket

$$\int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{y^2}{4\alpha t}} dy.$$

För detta syfte introducerar vi Lebesgues dominerade konvergenssats [7, s. 54] som, givet att det finns en funktion som dominerar $\lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$ för alla h i följd av tal h tillåter oss att göra följande omskrivning

$$\lim_{h \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} dy = \int_{\mathbb{R}} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} dy.$$

Låt oss nu betrakta differenskvoten

$$\begin{aligned} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \left(\int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x+h-y)^2}{4\alpha t}} dy - \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy \right) \frac{1}{h} \\ = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) \frac{e^{-\frac{(x+h-y)^2}{4\alpha t}} - e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}}}{h} dy. \end{aligned}$$

Om vi använder Lebesgues dominerade konvergenssats och konstaterar att det finns en funktion som tillhör \mathcal{L}^2 som dominerar integranden ovan, vi utelämnar härledningen av en sådan funktion, så kan vi flytta in gränsvärdet och vi får då att

$$\begin{aligned} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) \frac{e^{-\frac{(x+h-y)^2}{4\alpha t}} - e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}}}{h} dy \\ = \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) \lim_{h \rightarrow 0} \frac{e^{-\frac{(x+h-y)^2}{4\alpha t}} - e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}}}{h} dy \\ = \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) \frac{\partial}{\partial x} e^{-\frac{(x+h-y)^2}{4\alpha t}} dy. \end{aligned}$$

Detta tillåter oss att derivera $u(x, t)$ med avseende på x varefter vi erhåller

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} \right] dy \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} \cdot \frac{-2(x-y)}{4\alpha t} dy \\ &= -\frac{1}{2\alpha t} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} \cdot (x-y) dy. \end{aligned}$$

För att derivera ytterligare en gång upprepar vi resonemanget ovan på uttrycket

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\alpha t} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \left(\int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x+h-y)^2}{4\alpha t}} \cdot (x+h-y) dy - \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} \cdot (x-y) dy \right) \\ & = -\frac{1}{2\alpha t} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \lim_{h \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) \frac{e^{-\frac{(x+h-y)^2}{4\alpha t}} \cdot (x+h-y) - e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} \cdot (x-y)}{h} dy. \end{aligned}$$

Vi känner igen detta som differenskvoten för produkten av två funktioner. Använder vi dominerade konvergenssatsen och hittar en dominerande funktion erhåller vi

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\alpha t} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) \lim_{h \rightarrow 0} \frac{e^{-\frac{(x+h-y)^2}{4\alpha t}} \cdot (x+h-y) - e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} \cdot (x-y)}{h} dy \\ & = -\frac{1}{2\alpha t} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} \cdot (x-y) \right] dy. \end{aligned}$$

Då vi kan flytta in gränsvärdet kan vi derivera ytterligare en gång och får då

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} & = -\frac{1}{2\alpha t} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} \cdot (x-y) dy \\ & = -\frac{1}{2\alpha t} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} \cdot (x-y) \right] dy \\ & = -\frac{1}{2\alpha t} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} \left[\frac{-2(x-y)}{4\alpha t} (x-y) + 1 \right] dy \\ & = \frac{1}{4\alpha^2 t^2} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) (x-y)^2 e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy - \frac{1}{2\alpha t} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy \\ & = \frac{1}{4\alpha^2 t^2} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) (x-y)^2 e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy - \frac{1}{2\alpha t} u(x, t). \end{aligned}$$

För att få fram tidsderivatan i högerledet betraktar vi uttrycket

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} & = \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy \\ & = \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha}} \left(\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{\sqrt{t}} \right] \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy + \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial t} \left[\int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy \right] \right) \end{aligned}$$

där andra likheten följer av produktreglen. Vi står återigen inför problemet att derivera under integraltecknet i uttrycket. Likt tidigare betraktar vi alltså

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy = \\ \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} & \left(\int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha(t+h)}} dy - \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy \right) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \left(\int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha(t+h)}} - u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy \right). \end{aligned}$$

Vi vänder oss än en gång till satsen om dominerad konvergens som givet en dominerande funktion ger

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy & = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \left(\int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha(t+h)}} - u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy \right) \\ & = \int_{\mathbb{R}} u_0(x) \lim_{h \rightarrow 0} \frac{e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha(t+h)}} - e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}}}{h} dy \\ & = \int_{\mathbb{R}} u_0(x) \frac{\partial}{\partial t} e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy. \end{aligned}$$

Med detta gjort deriverar vi med avseende på t varefter vi får

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy \\ &= -\frac{2\pi\alpha}{(4\pi\alpha t)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy + \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) \frac{(x-y)^2}{4\alpha t^2} e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy \\ &= \frac{-2\pi\alpha}{4\pi\alpha t} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy + \frac{1}{4\alpha t^2} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) (x-y)^2 e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy \\ &= -\frac{1}{2t} u(x, t) + \frac{1}{4\alpha t^2} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \cdot \int_{\mathbb{R}} u_0(x) (x-y)^2 e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy.\end{aligned}$$

Sätter vi in dessa uttryck i värmeledningsekvationen så har vi att

$$\begin{aligned}\alpha \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} &= \alpha \left(\frac{1}{4\alpha^2 t^2} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) (x-y)^2 e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy - \frac{1}{2\alpha t} u(x, t) \right) \\ &= \frac{1}{4\alpha t^2} \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} \int_{\mathbb{R}} u_0(x) (x-y)^2 e^{-\frac{(x-y)^2}{4\alpha t}} dy - \frac{1}{2t} u(x, t) \\ &= \frac{\partial u}{\partial t}.\end{aligned}$$

Uttrycken uppfyller alltså likheten och vi har att vår lösning faktiskt löser värmeledningsekvationen. Vi behöver nu visa att $u(x, t) \rightarrow u_0(x)$ när $t \rightarrow 0$. För detta syfte använder vi [6, s. 210]

Sats 10: Antag att $g \in \mathcal{L}^1(\mathbb{R}) \cap \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ är begränsad och uppfyller

$$\int_{\mathbb{R}} g(y) dy = 1.$$

Om $f \in \mathcal{L}^2 \cap \mathcal{C}_b$ så är $f * g(x)$ väldefinierat för alla x . Om $g_\varepsilon(x) = \frac{1}{\varepsilon} g\left(\frac{x}{\varepsilon}\right)$ så konvergerar $f * g_\varepsilon$ mot f för alla $x \in \mathbb{R}$ när $\varepsilon \rightarrow 0$.

Pågrund av vårt begynnelsevärdet har vi att $f = u_0(x) \in \mathcal{L}^2 \cap \mathcal{C}_b$ och om vi låter

$$g(y) = \frac{e^{-y^2}}{\sqrt{\pi}} \text{ med } \varepsilon = \sqrt{4\alpha t}$$

har vi

$$g_\varepsilon(y) = \frac{e^{-(y/\varepsilon)^2}}{\sqrt{\pi\varepsilon}} = g(x, t)$$

och vi ser att den har samma form som satsen kräver och är likadan som ekvation (17). Vi utnyttjar nu ett resultat från [6, s. 211] som gör gällande att

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \pi^{1/2},$$

sätter vi $z^2 = \frac{y^2}{\varepsilon^2}$ med $\varepsilon dz = dy$ erhåller vi slutligen

$$\frac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}} \int_{\mathbb{R}} e^{-(y/\varepsilon)^2} dy = \frac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}} \int_{\mathbb{R}} e^{-z^2} \varepsilon dz = \frac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}} \sqrt{\pi\varepsilon} = 1.$$

Alltså uppfyller vårt begynnelsevillkor och $g(x, t)$ villkoren i satsen, varefter vi har att

$$\lim_{t \rightarrow 0} u_0 * g(x, t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} u_0 * g_\varepsilon(x) = u_0(x)$$

varefter

$$\lim_{t \rightarrow 0} u(x, t) = \lim_{t \rightarrow 0} u_0 * g(x, t) = u_0(x).$$

Alltså konvergerar lösningen mot begynnelsevillkoret när $t \rightarrow 0$ varefter vi kan sluta oss till att uttrycket (18) är en lösning till värmeledningsekvationen (1). Det återstår att visa om lösningen vi härlett ovan är unik. För obegränsade begynnelsevillkor $u_0(x)$ existerar andra lösningar [6, s. 228]. Om vi antar att begynnelsevillkoret $u_0(x)$ är begränsat kan man använda den starka maximum-principen, som är ett resultat om egenskaper hos lösningar på sammanhängande områden. Bevisen av båda resultaten är tekniskt involverade och utelämnas därför ur appendix. Hela resonemanget finns i [5, s. 54-62].

A.2 Bevis av sats 5

Vi börjar med att använda identiteten i sats 4, eftersom volymen är konstant har vi $dU = TdS$. Från kedjeregeln fås då att

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} dT.$$

Vi betraktar sedan derivatan av logaritmen av tillståndssumman,

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{k=1}^n e^{-\frac{E_k}{k_B T}} = \frac{1}{Z} \sum_{k=1}^n \frac{E_k}{k_B T^2} e^{-\frac{E_k}{k_B T}} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\sum_{k=1}^n E_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}{\sum_{k=1}^n e^{-\frac{E_k}{k_B T}}} = \frac{1}{k_B T^2} U.$$

Den sista likheten fås genom att observera att den andra faktorn är medelvärdet av energin. Vi får då

$$dS = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \left(k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) dT$$

Partialintegrera för att erhålla

$$S + S_0 = \int \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \left(k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) dT = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} - \int \frac{-1}{T^2} k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} dT = \frac{U}{T} + k_B \ln Z.$$

Här är S_0 en integrationskonstant. Systemet kommer placera sig i det tillstånd med lägst energi då $T \rightarrow 0$ [18, s. 248] och Z reduceras därför till en term, i denna gräns kommer $k_B \ln Z \rightarrow -U/T$. I och med detta måste $S_0 = 0$ för att likheten ska gälla. Detta slutför beviset. \heartsuit

A.3 Bevis av ekvipartitionsteoremet

Bidraget till medelenergin från frihetsgrad k fås av

$$U_k = \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} E_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}} dq_1 \dots dq_n.$$

Vi använder nu att E kan delas upp i en del som endast beror av q_k och en del som beror av övriga frihetsgrader, vi får då

$$U_k = \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} E_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}} dq_k \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} dq_1 \dots dq_n.$$

Vi kan även dela upp Z i en del som beror på endast q_k och en del som beror på resten av frihetsgraderna. Vi får då

$$U_k = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} E_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}} dq_k \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} dq_1 \dots dq_n}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{E_k}{k_B T}} dq_k \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} dq_1 \dots dq_n} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} E_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}} dq_k}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{E_k}{k_B T}} dq_k}.$$

Vi använder nu att E_k är ett kvadratisk monom, vi erhåller då välkända integraler som kan lösas enkelt

$$U_k = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} a q_k^2 e^{-\frac{a q_k^2}{k_B T}} dq_k}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{a q_k^2}{k_B T}} dq_k} = \frac{\int_0^{\infty} a q_k^2 e^{-\frac{a q_k^2}{k_B T}} dq_k}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{a q_k^2}{k_B T}} dq_k} = \frac{\frac{a \sqrt{\pi}}{4 \left(\frac{a}{k_B T} \right)^{\frac{3}{2}}}}{\frac{\sqrt{\pi}}{2 \left(\frac{a}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}}} = \frac{k_B T}{2}.$$

Detta slutför beviset.

♡

A.4 Härledning av koncentration av dynamisk jämvikt med variationsmetod

Vi behandlar diffusionen som en positionsberoende kraft $K(x)$, $\nu(x)$ ska vara i dynamisk jämvikt och alltså minimera Helmholtz fria energi F . Ett nödvändigt kriterie för $\nu(x)$ som minimerar F är

$$\delta F = \delta E - T\delta S = 0$$

där e.g. δF är första variationen i F för en godtycklig förändring $\delta\nu(x)$ i $\nu(x)$ i.e.

$$\delta F = \frac{d}{d\epsilon} (F[\nu(x) + \epsilon\delta\nu(x)])|_{\epsilon=0}.$$

I Einsteins härledning skriver han ner uttryck för δE och δS men vi anser att de kräver tydligare motivering.

Integralen av $\nu(x)$ över hela volymen ger oss antalet partiklar och då vi är intresserade av $\nu(x)$ för ett givet antal partiklar begränsar vi oss till förändringar i koncentration som kan fås genom förskjutning av partiklarna. Förskjutningen av partiklarna betraktas som en avbildning $T(x)$ av intervallet $[0, L]$ på sig själv, där en partikel i punkten x hamnar i $T(x)$ efter förskjutningen. Vi låter också $\delta x(x) = T(x) - x$ i.e. storleken på förskjutningen av partiklar i punkten x . Storheten F kan skrivas som en funktional i $\delta x(x)$ istället för $\nu(x)$ givet att koncentrationen före förskjutningen minimerar F , vi får då det nya minimeringskriteriet

$$\delta F = \frac{d}{d\epsilon} (F[\epsilon\delta x(x)])|_{\epsilon=0} = 0$$

för en godtycklig förskjutning $\delta x(x)$. Tolkningen av variationen δF i F med avseende på förskjutningen $\delta x(x)$ är att den anger hur F förändras när storleken på förskjutningen förändras kring det ursprungliga jämviktssläget. δF för vår nya funktional F förhåller sig till δE och δS på samma sätt som tidigare.

Vi beäknar först variationen i energi, δE . Bidraget till förändringen i energi från en partikel i x är $-K(x)\delta x(x)$ då detta är arbetet som utförs på partikeln under förskjutningen. Samma arbete utförs på var och en av $\nu(x)Adx$ partiklar i intervallet mellan x och $x + dx$ och integrerar vi från 0 till L får vi δE som det sammanlagda bidraget från alla partiklar

$$\delta E = - \int_0^L K(x)\nu(x)\delta x(x)Adx.$$

Nu återstår att hitta motsvarande uttryck för entropin. Vi utgår ifrån sats 5 från termodynamiken i kombination med vårt tidigare resultat $Z = JV^n$ och skriver följande uttryck för entropin

$$S = \frac{E}{T} + k_B(\ln J + n \cdot \ln V).$$

Einstein själv anger inte vad han utgår ifrån för att komma fram till sitt uttryck för δS men detta är uttrycket för S som Fürth använder i sina anteckningar om Einsteins diffusionsarbete. Fürth får i sin härledning av δS bara ett bidrag från termen $k_B n \cdot \ln V$, han motiverar detta med att vi visat att J är positionsberoende och därför inte förändras vid partikelförskjutningen men nämner inte termen $\frac{E}{T}$. Vi antar därför tillfälligt att bara termen $k_B n \cdot \ln V$ bidrar till δS och fortgår med härledningen. För att hitta ett uttryck för δS betraktar vi först förändringen i entropi per volym för N partiklar i en volym V då volymen ökar till $V(1 + q)$

$$\Delta S = \frac{Nk_B}{V} (\ln(V(1+q)) - \ln(V)) = \frac{Nk_B}{V} \ln(1+q) = \frac{Nk_B q}{V} + \mathcal{O}(q^2)$$

Där vi använt linjärisering av logaritmen kring 1. För en liten volym kring punkten x har vi $\frac{N}{V} = \nu(x)$ och volymen förändras med en faktor $\frac{dT}{dx}$ vid förskjutningen av partiklarna så

$$\frac{dT}{dx} = (1+q) \implies q = \frac{d(T-x)}{dx} = \frac{d(\delta x(x))}{dx}.$$

Integrerar vi uttrycket för förändringen i entropi över intervallet får vi δS då det är den förändring i S som beror linjärt på förskjutningen $\delta x(x)$ av partiklarna. Med partiell integrering fås då

$$\delta S = - \int_0^L k_B \frac{d\nu(x)}{dx} \delta x(x) A dx.$$

Vi har här strykit termerna $\mathcal{O}(q^2)$, detta är ingen approximation utan beror på att definitionen av variationen är en derivata evaluerad i noll. Vi sätter in δS och δE i vårt uttryck för δF

$$\delta F = A \int_0^L \left(k_B T \frac{d\nu(x)}{dx} - K(x) \nu(x) \right) \delta x(x) dx = 0,$$

detta ska gälla för godtyckliga $\delta x(x)$ så vi får att

$$k_B T \frac{d\nu(x)}{dx} - K(x) \nu(x) = 0.$$

Detta är den sökta ekvationen. Nu när vi sett härledningen går vi tillbaka till ekvationen

$$S = \frac{E}{T} + k_B (\ln J + n \cdot \ln V),$$

där vi antagit att termen $\frac{E}{T}$ inte bidrar δS . Eftersom det är F vi vill minimera sätter vi in uttrycket för S i $F = E - TS$

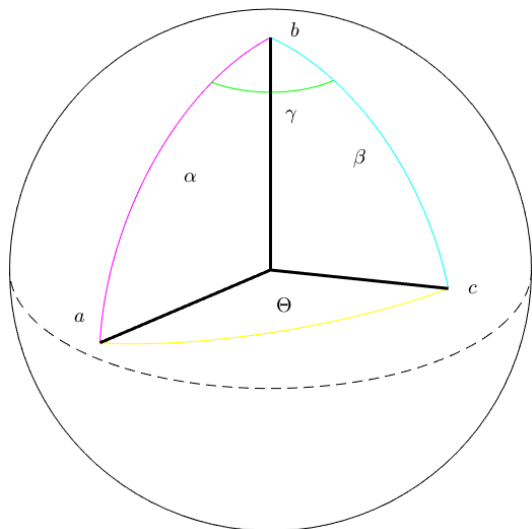
$$F = E - E - k_B T (\ln J + n \cdot \ln V),$$

Där den första termen bidrar i vår uträkning med δE medan bidraget från den andra försummas, det är svårt att föreställa sig ett resonemang för att ha två identiska termer och försumma den ena men inte den andra. Detta är dock vad Fürth och eventuellt även Einstein verkar ha gjort. Vi kan dock med något annorlunda resonemang komma fram till samma resultat. Ekvationen för F ovan gäller för osmotiskt tryck utan kraften K och jämför vi med uttrycket för S vi tidigare utgick från och variationen i denna kommer att bli lik den vi fann som δS så när som på en faktor $-T$. Gör man antagandet att man kan approximera kraften K 's påverkan på F med en potentialterm så kommer den termen att bidra till variationen i F på samma sätt som δE och på så sätt blir variationen i F samma som tidigare

$$\delta F = A \int_0^L \left(k_B T \frac{d\nu(x)}{dx} - K(x) \nu(x) \right) \delta x(x) dx$$

och vi kan sedan fortsätta härledningen på samma sätt som tidigare till vårt sökta uttryck. Antagandet om att kraften K bidrar till F med en potentialterm får liknas vid antagandet vi gör i härledningen baserad på kraftjämvikt där vi antar att det osmotiska trycket beskrivs av samma uttryck som när vi inte har en kraft. I båda härledningarna använder vi alltså ekvationer som gäller då vi inte har en kraft och sätter dem i jämvikt med kraften K , i ett fall genom kraftjämvikt och i ett fall genom att introducera en potential.

A.5 Bevis av sfäriska cosinussatsen



Figur 2: Enhetsvektorer a , b och c ritade i en enhetsfär centrerad i origo så att vinklarna mellan dem bildar en sfärisk triangel.

Vi betraktar tre enhetsvektorer a , b och c med vinklar mellan sig som i figur 2. Planen genom origo som innehåller enhetsvektorerna a och b respektive c och b har enhetsnormalerna

$$n_1 = \frac{b \times a}{\sin \alpha} \qquad n_2 = \frac{b \times c}{\sin \beta}$$

Planen skär varandra med vinkeln γ i linjen parallell med vektorn b som i figuren. Planens normaler har samma vinkel γ mellan sig, alltså får vi med skalärprodukten att

$$\sin \alpha \sin \beta \cos \gamma = \sin \alpha \sin \beta n_1 \cdot n_2 = (b \times a) \cdot (b \times c).$$

Med $a \cdot (b \times c) = (a \times b) \cdot c$ (eftersom matriserna med rader a, b, c respektive c, a, b kan transformeras till varandra med två radbyten och varje byte ändrar tecken på determinanten) får vi

$$\sin \alpha \sin \beta \cos \gamma = (b \cdot (a \times (b \times c))).$$

och med bac-cab identiteten

$$\sin \alpha \sin \beta \cos \gamma = b \cdot (b(a \cdot c) - c(a \cdot b)) = (b \cdot b)(a \cdot c) - (b \cdot c)(a \cdot b).$$

Då a , b och c har enhetslängd och vinklar mellan sig som i figur 2 kan vi beräkna skalärprodukterna. Den resulterande ekvationen är den sfäriska cosinussatsen

$$\cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta \cos \gamma = \cos \Theta. \tag{19}$$

A.6 Smoluchowski summaberäkningar

Vi ska här beräkna summan

$$\mathbb{E}[R_n^2]/l^2 = n + 2 \sum_{k=1}^{n-1} (n-k) \cos^k \alpha.$$

Vi börjar med att låta $X = \cos \alpha$ och dela upp summan enligt

$$\sum_{k=1}^{n-1} (n-k)X^k = \sum_{k=1}^{n-1} (n+1)X^k - \sum_{k=1}^{n-1} (k+1)X^k.$$

Första summan blir

$$\sum_{k=1}^{n-1} (n+1)X^k = (n+1) \frac{X - X^n}{1 - X}.$$

Andra summan beräknar vi genom att först skriva om den som

$$\sum_{k=1}^{n-1} (k+1)X^k = \frac{d}{dX} \sum_{k=1}^{n-1} X^{k+1} = \frac{d}{dX} \frac{X^2 - X^{n+1}}{1 - X}$$

och sedan beräkna derivatan enligt

$$\left(\frac{X^2}{1-X} \right)' - \left(\frac{X^{n+1}}{1-X} \right)' = \frac{2X - X^2}{(1-X)^2} - \left(n \frac{X^n}{1-X} + \frac{X^n}{(1-X)^2} \right) = \frac{2X - X^2 - X^n}{(1-X)^2} - n \frac{X^n}{1-X}.$$

Den sammanlagda summan blir då

$$\sum_{k=1}^{n-1} (n-k)X^k = n \frac{X}{1-X} - \frac{X - X^{n+1}}{(1-X)^2}$$

och uttrycket för väntevärdet blir

$$\mathbb{E}[R_n^2]/l^2 = n \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} - 2 \frac{\cos \alpha - \cos^{n+1} \alpha}{(1 - \cos \alpha)^2}.$$

A.7 Bevis av lemma 4

Vi börjar med att visa

$$\left(1 + \frac{x}{n} \right)^n = e^x \left(1 + \mathcal{O} \left(\frac{1}{n} \right) \right).$$

Gör variabelbytet $n = 1/s$, $s \rightarrow 0$ då $n \rightarrow \infty$. Vi betraktar då uttrycket

$$(1 + sx)^{\frac{1}{s}}.$$

Vi avser att Taylorutveckla uttrycket kring något reellt tal $\varepsilon > 0$. Derivering med avseende på s ger

$$\frac{\partial}{\partial s} (1 + sx)^{\frac{1}{s}} = (1 + sx)^{\frac{1}{s}} \left(\frac{x}{(1 + sx)s} - \frac{\ln(1 + sx)}{s^2} \right).$$

Taylorutveckling till första ordningen ger då

$$(1 + sx)^{\frac{1}{s}} = (1 + \varepsilon x)^{\frac{1}{\varepsilon}} + (1 + \varepsilon x)^{\frac{1}{\varepsilon}} \left(\frac{x}{(1 + \varepsilon x)\varepsilon} - \frac{\ln(1 + \varepsilon x)}{\varepsilon^2} \right) (s - \varepsilon) + \mathcal{O}((s - \varepsilon)^2).$$

Vi betraktar nu serieutvecklingen då $\varepsilon \rightarrow 0$. Första termen går mot e^x , andra termen beräknas som

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (1 + \varepsilon x)^{\frac{1}{\varepsilon}} \left(\frac{x}{(1 + \varepsilon x)\varepsilon} - \frac{\ln(1 + \varepsilon x)}{\varepsilon^2} \right) s = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (1 + \varepsilon x)^{\frac{1}{\varepsilon}} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{x}{(1 + \varepsilon x)\varepsilon} - \frac{\ln(1 + \varepsilon x)}{\varepsilon^2} \right) s.$$

Första faktorn går som bekant mot e^x , andra faktorn hittas enkelt med hjälp av L'Hôpitals regel

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{x}{(1 + \varepsilon x)\varepsilon} - \frac{\ln(1 + \varepsilon x)}{\varepsilon^2} \right) s = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{x - x - x \ln(1 + \varepsilon x)}{2\varepsilon + 3\varepsilon^2 x} s = -\frac{x^2}{2} s.$$

Efter gränsövergång tar Taylorutvecklingen formen

$$(1 + sx)^{\frac{1}{s}} = e^x - \frac{x^2}{2}e^x s + \mathcal{O}(s^2).$$

Första delen av lemmat följer då enkelt vid variabelsubstitutionen $s = 1/n$. Betrakta nu

$$\left(\frac{1 - \frac{x}{\sqrt{n}}}{1 + \frac{x}{\sqrt{n}}} \right)^{\sqrt{n}}.$$

Vi ersätter \sqrt{n} med n och visar att resttermen istället går som $1/n^2$, vilket är ett ekvivalent påstående. Gör samma variabelbyte som tidigare och derivera.

$$\frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{1 - sx}{1 + sx} \right)^{\frac{1}{s}} = \left(\frac{1 - sx}{1 + sx} \right)^{\frac{1}{s}} \left(-\frac{x}{(1 - sx)s} - \frac{x}{(1 + sx)s} - \frac{\ln(1 - sx)}{s^2} + \frac{\ln(1 + sx)}{s^2} \right).$$

Likt för beviset för första delen av lemmat vill vi Taylorutveckla uttrycket kring ett $\varepsilon > 0$ och sedan låta $\varepsilon \rightarrow 0$. Taylorutveckling ger

$$\begin{aligned} \left(\frac{1 - sx}{1 + sx} \right)^{\frac{1}{s}} &= \left(\frac{1 - \varepsilon x}{1 + \varepsilon x} \right)^{\frac{1}{\varepsilon}} + \\ &\left(\frac{1 - \varepsilon x}{1 + \varepsilon x} \right)^{\frac{1}{\varepsilon}} \left(-\frac{x}{(1 - \varepsilon x)\varepsilon} - \frac{x}{(1 + \varepsilon x)\varepsilon} - \frac{\ln(1 - \varepsilon x)}{\varepsilon^2} + \frac{\ln(1 + \varepsilon x)}{\varepsilon^2} \right) (s - \varepsilon) + \mathcal{O}((s - \varepsilon)^2). \end{aligned}$$

Den första termen går mot e^{-2x} då $\varepsilon \rightarrow 0$, likaså gör den första faktorn i den andra termen. Den andra termens andra faktor går däremot mot 0 ty

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(-\frac{x}{(1 - \varepsilon x)\varepsilon} - \frac{x}{(1 + \varepsilon x)\varepsilon} - \frac{\ln(1 - \varepsilon x)}{\varepsilon^2} + \frac{\ln(1 + \varepsilon x)}{\varepsilon^2} \right) s &= \\ - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{x}{(1 + \varepsilon x)\varepsilon} - \frac{\ln(1 + \varepsilon x)}{\varepsilon^2} \right) s - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{x}{(1 - \varepsilon x)\varepsilon} + \frac{\ln(1 - \varepsilon x)}{\varepsilon^2} \right) s &= \frac{x^2}{2}s - \frac{x^2}{2}s = 0. \end{aligned}$$

Den näst sista likheten följer från variabelbytet $\varepsilon = -\varepsilon'$ i det högra gränsvärdet. Vi har nu Taylorserien

$$\left(\frac{1 - sx}{1 + sx} \right)^{\frac{1}{s}} = e^{-2x} + \mathcal{O}(s^2).$$

Lemmat följer sedan från variabelbytet $s = 1/n$. ♡

A.8 Distributionsteori

För att kunna definiera vad en distribution är behöver vi först göra några andra definitioner. För att definiera vad en *sluten* mängd är behöver vi först definiera vad vi menar med en boll. Vi definierar en boll $B_r(x)$ i \mathbb{R}^n som

$$B_r(x) = \{y \in \mathbb{R}^n : |y - x| < r\}$$

där radien $r \in \mathbb{R}$ är någon konstant. Vi kan nu tala om en ε -boll $B_\varepsilon(x)$ där $\varepsilon > 0$ är ett väldigt litet tal och denna boll därmed endast innehåller $y \in \mathbb{R}^n$ som ligger väldigt nära x . Det kommer dock i all riktningar finnas ett sådant y eftersom ε är nollskild. Vi definierar nu en *öppen* mängd som en mängd \mathcal{M} där alla element $x \in \mathcal{M}$ har en sådan ε -boll som är en delmängd till \mathcal{M} . Komplementet till en mängd \mathcal{M} skriver vi som \mathcal{M}^c och denna mängd innehåller alla element som inte finns i \mathcal{M} . Vi säger att om komplementet till en mängd är en öppen mängd då är mängden sluten.

Vidare är en *begränsad* mängd en mängd där avståndet mellan två godtyckliga element i mängden är begränsat. Om en mängd är både sluten och begränsad kallar vi denna mängd för *kompakt*. Ifall D är en kompakt mängd och en funktion f definierad på \mathbb{R} uppfyller att

$$f(x) = 0 \quad \forall x \notin D,$$

säger vi att f har kompakt stöd på D .

Vi säger att en funktion som på \mathbb{R} är oändligt deriverbar och som har kompakt stöd tillhör $C_c^\infty(\mathbb{R})$. Generellt säger vi att $C_c^\infty(\mathbb{R})$ är mängden av alla sådana funktioner. Ett annat begrepp vi behöver introducera är oändlighetsnormen som vi definierar på följande vis

$$\|f\|_\infty = \sup_{x \in \mathbb{R}} |f(x)|.$$

Vi är nu redo att göra definitionen för en distribution. [8, s. 282], [17, s. 41]

Definition 14: En distribution L är en funktion som avbildar funktioner från $C_c^\infty(\mathbb{R})$ till \mathbb{C} och som har två egenskaper. Den första egenskapen är linjäritet som innebär att L måste uppfylla

$$L(\alpha f + \beta g) = \alpha L(f) + \beta L(g), \quad \forall \alpha, \beta \in \mathbb{C} \text{ och } \forall f, g \in C_c^\infty(\mathbb{R}).$$

Den andra egenskapen är kontinuitet. För en funktionsföljd $\{f_n\}_{n \in \mathbb{N}} \subset C_c^\infty(\mathbb{R})$ som går mot f då $n \rightarrow \infty$ med avseende på oändlighetsnormen, där både f och $\{f_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ har kompakt stöd på ett område D . Dessutom har den k :te derivatan av f , för $k \in \mathbb{N}$, samma egenskaper. Det vill säga att

$$\begin{aligned} \|f_n - f\|_\infty &\rightarrow 0 \text{ då } n \rightarrow \infty, \\ \|f_n^{(k)} - f^{(k)}\|_\infty &\rightarrow 0 \text{ då } n \rightarrow \infty. \end{aligned}$$

Då menas med kontinuitet att L måste för varje sådan funktion och funktionsföljd uppfylla att

$$L(f_n) \rightarrow L(f) \text{ då } n \rightarrow \infty.$$

Vi kan definiera deltadistributionen på följande vis. [8, s. 283]

Definition 15: Deltadistributionen är en distribution som har följande egenskap

$$\langle \delta, f \rangle = f(0).$$

Notationen $\langle \delta, f \rangle$ betyder här att deltadistributionen agerar på funktionen f och är inte skalärprodukten som definierats i konturintegral-avsnittet. Vi visar nu att denna distribution $\langle \delta, f \rangle$ har de egenskaperna som krävs av en distribution. Vi börjar med att visa linjäriteten,

$$\langle \delta, \alpha f + \beta g \rangle = \alpha f(0) + \beta g(0) = \alpha \langle \delta, f \rangle + \beta \langle \delta, g \rangle,$$

för $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ och för $f, g \in C_c^\infty(\mathbb{R})$. Vidare så är deltadistributionen kontinuerlig då vi med hjälp av linjäriteten och med en funktionsföljd som i definition 14 har att

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle \delta, f - f_n \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle \delta, f \rangle - \langle \delta, f_n \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} f(0) - f_n(0).$$

Eftersom $\lim_{n \rightarrow \infty} \|f_n - f\|_\infty = 0$ gäller speciellt att

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f(0) - f_n(0) = 0.$$

Därmed har vi visat att deltadistributionen har de egenskaper som krävs.

A.9 Konturintegral

Vi kommer att behöva använda två satser från komplexanalys som vi skriver nedan för tydlighet. Vi börjar med *Cauchy-Scwarz olikhet*.

Sats 11: Om vi definierar skalärprodukten

$$\langle f, g \rangle = \int_a^b f(z) \overline{g(z)} dz, \text{ där } \|f\|_{L^2(a,b)} = \left(\int_a^b |f(z)|^2 dz \right)^{1/2}$$

där $\overline{g(x)}$ är komplexkonjugatet till $g(x)$ och $a, b \in \mathbb{R}$. Så gäller Cauchy-Schwarz olikhet

$$|\langle f, g \rangle| \leq \|f\|_{L^2(a,b)} \cdot \|g\|_{L^2(a,b)}.$$

Bevis: Se [6, s. 64, 68-69]!

♡

Vi kommer även behöva *Residualsatsen*.

Sats 12: Om en funktion f är holomorf i ett område G förutom isolerade singulariteter och konturen γ är positivt orienterad, enkel, stängd och styckvis glatt som undviker f 's singulariteter och $\gamma \sim_G 0$. Då existerar det endast ett begränsat antal singulariteter i G och

$$\int_{\gamma} f dz = 2\pi i \sum_k \mathbf{Res}_{z=z_k}(f(z)),$$

där vi summerar över alla singulariteter i G .

Bevis: Se [1, s. 131]!

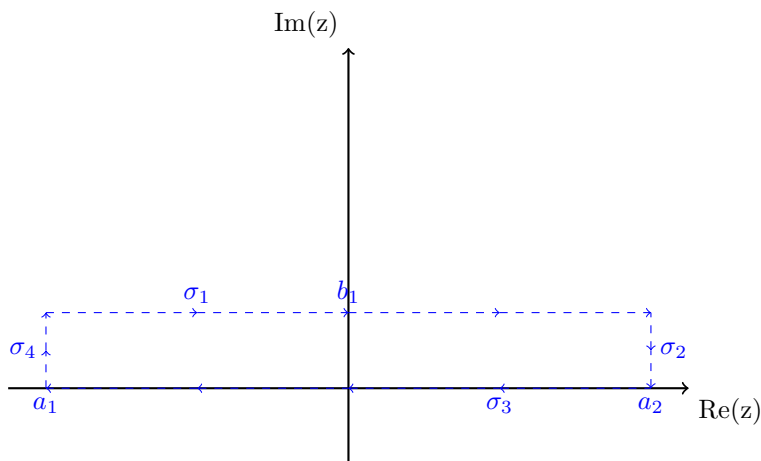
♡

Vi tittar här närmare på integralen

$$I = \int_{\mathbb{R}} \exp\left(-\left(\sqrt{\alpha t}\xi + \frac{ix}{2\sqrt{\alpha t}}\right)^2\right) d\xi$$

och vill visa att endast den reella delen av exponenten bidrar till integralen. Vi gör variabelsubstitutionen $a = \sqrt{\alpha t}\xi$ så att exponenten kan skrivas som $-z^2$ där $z = a + ib$. Vi tittar nu på konturintegralen över konturen $\sigma = \sigma_1 \cup \sigma_2 \cup \sigma_3 \cup \sigma_4 = [a_1 + ib_1, a_2 + ib_1] \cup [a_2 + ib_1, a_2] \cup [a_2, a_1] \cup [a_2, a_2 + ib_1]$

$$\int_{\sigma} e^{-z^2} dz. \tag{20}$$



Figur 3: Konturen σ för integralen i ekvation (20).

Vi vet från residualsatsen, sats 12, att då e^{-z^2} är *hel*, det vill säga inte har några singulariteter i hela komplexa talplanet, att den här integralen är lika med noll. Konturen σ uppfyller alla krav från 12 förutom att den är negativt orienterad men kan orienteras om med ett teckenbyte, vilket inte påverkar resultatet. Om vi sätter b_1 till $x/(2\sqrt{\alpha t})$ så ser vi att integralen I är densamma som $\int_{\sigma_1} e^{-z^2} dz$ om vi låter a_1 och a_2 gå mot negativa respektive positiva oändligheten. Vi ser också att

i gränsen är $\int_{\sigma_3} e^{-z^2} dz = -\int_{\mathbb{R}} e^{-z^2} dz$ vilket är samma sak som den reella integralen $-\int_{\mathbb{R}} e^{-a^2} da$ eftersom z är reell på realaxeln. Vi har därför att

$$\lim_{a_1 \rightarrow -\infty} \lim_{a_2 \rightarrow \infty} I + \int_{\sigma_2} e^{-z^2} dz - \int_{\mathbb{R}} e^{-a^2} da + \int_{\sigma_4} e^{-z^2} dz = 0. \quad (21)$$

Vi tittar nu på integralen

$$\lim_{a_2 \rightarrow \infty} \int_{\sigma_2} e^{-z^2} dz$$

och använder att $z^2 = a_2^2 + 2a_2bi - b^2$ på σ_2 så att integralen kan skrivas som

$$\lim_{a_2 \rightarrow \infty} \int_0^{b_1} e^{-a_2^2 - b^2} e^{-2a_2bi} db.$$

Vi använder därefter sats 11 så att

$$\begin{aligned} \lim_{a_2 \rightarrow \infty} \int_0^{b_1} e^{-a_2^2 - b^2} e^{-2a_2bi} db &\leq \lim_{a_2 \rightarrow \infty} \left(\int_0^{b_1} e^{-2(a_2^2 + b^2)} db \right)^{1/2} \left(\int_0^{b_1} |e^{-4a_2bi}| db \right)^{1/2} = \\ &= \lim_{a_2 \rightarrow \infty} \left(e^{-2a_2^2} \int_0^{b_1} e^{-2b^2} db \right)^{1/2} \left(\int_0^{b_1} |e^{-4a_2bi}| db \right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Vi använder nu att $|e^{ik}| = 1$ för $k \in \mathbb{N}$ och att $\int_0^{b_1} e^{-2b^2}$ är begränsad och därmed mindre än någon konstant $M \in \mathbb{R}$ och vi får då att

$$\lim_{a_2 \rightarrow \infty} \left(e^{-2a_2^2} \int_0^{b_1} e^{-2b^2} db \right)^{1/2} \left(\int_0^{b_1} |e^{-4a_2bi}| db \right)^{1/2} \leq \lim_{a_2 \rightarrow \infty} e^{-a_2^2} b_1 M^{1/2} = 0.$$

Alltså är

$$\lim_{a_2 \rightarrow \infty} \int_{\sigma_2} e^{-z^2} dz = 0.$$

Vi kan göra ett liknande argument för att få

$$\lim_{a_1 \rightarrow -\infty} \int_{\sigma_4} e^{-z^2} dz = 0.$$

Vi har nu slutligen från ekvation (21) och genom att återgå till ursprungsvariablerna att

$$\int_{\mathbb{R}} \exp \left(- \left(\sqrt{\alpha t} \xi + \frac{ix}{2\sqrt{kt}} \right)^2 \right) d\xi = \int_{\mathbb{R}} \exp(-\alpha t \xi^2) d\xi$$

vilket var resultatet vi sökte.