Wh: $\dot{\underline{v}}(t) = -\gamma\,\underline{v}(t) + \underline{f}(t)$

stochastische Kraft

$$\gamma = \frac{6\pi R\eta}{m}$$

$$\langle f_\alpha(t)\rangle = 0 \qquad \alpha = x, y, z$$

$$\langle f_\alpha(t) f_\beta(t')\rangle = \Gamma\,\delta_{\alpha\beta}\,\delta(t-t')$$

Lsg.: $$\underline{v}(t) = \underline{v}_0\, e^{-\gamma(t-t_0)} + e^{-\gamma(t-t_0)} \int_{t_0}^{t} dt'\, e^{\gamma(t'-t_0)}\, \underline{f}(t')$$

Mittelwert

$$\langle \underline{v}(t)\rangle_0 = \underline{v}_0\, e^{-\gamma(t-t_0)}$$

$\Rightarrow$ Für große Zeiten strebt das Teilchen in einen Zustand, in dem es ruht („thermisches Gleichgewicht")

Betrachte nun die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion ausgehend von Lsg. der Langevin-Gleichung

setze $t_0 = 0$

$$v_\alpha(t_1)\cdot v_\beta(t_2) = v_{0,\alpha} e^{-\gamma t_1} v_{0,\beta} e^{-\gamma t_2}$$
$$+ e^{-\gamma t_1} e^{-\gamma t_2} \int_0^{t_1} dt' e^{\gamma t'} f_\alpha(t') \int_0^{t_2} dt'' e^{\gamma t''} f_\beta(t'')$$
$$+ v_{0,\alpha} e^{-\gamma t_1} e^{-\gamma t_2} \int_0^{t_2} dt'' e^{\gamma t''} f_\beta(t'') + v_{0,\beta} e^{-\gamma t_2} e^{-\gamma t_1} \int_0^{t_1} dt' e^{\gamma t'} f_\alpha(t')$$

Mitteln über die stochast. Kraft

beachte: $v_{0,\alpha} = \text{const}$

$v_{0,\beta} = \text{const}$

$$\langle f_\alpha(t')\rangle = \langle f_\beta(t'')\rangle = 0$$

man erhält:

$$\langle v_\alpha(t_1)\, v_\beta(t_2)\rangle = v_{0,\alpha} v_{0,\beta} e^{-\gamma(t_1+t_2)}$$
$$+ e^{-\gamma(t_1+t_2)} \int_0^{t_1} dt' \int_0^{t_2} dt'' e^{\gamma(t'+t'')} \underbrace{\langle f_\alpha(t') f_\beta(t'')\rangle}_{\Gamma \delta_{\alpha\beta} \delta(t'-t'')}$$

benutze: $\int dx\, \delta(x-a) f(x) = f(a)$

dafür muß a im Integrationsintervall liegen

es muß also gelten:

$$t' < t_2 \quad \forall t'$$

$\Leftrightarrow t_1 < t_2$

$$\Rightarrow \langle v_\alpha(t_1) v_\beta(t_2) \rangle = v_{0,\alpha} v_{0,\beta} e^{-\gamma(t_1+t_2)}$$

$$+ e^{-\gamma(t_1+t_2)} \Gamma d_{\alpha\beta} \underbrace{\int_0^{t_1} dt' e^{2\gamma t'}}_{\frac{1}{2\gamma}(e^{2\gamma t_1}-1)}$$

$$= v_{0,\alpha} v_{0,\beta} e^{-\gamma(t_1+t_2)} + d_{\alpha\beta} \frac{\Gamma}{2\gamma}\left(e^{-\gamma(t_2-t_1)} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}\right)$$

allg: (bei beliebigen Reihenfolge der Zeit):

$$(*) \quad \langle v_\alpha(t_1) v_\beta(t_2) \rangle_0 = v_{\alpha,0} v_{\beta,0} e^{-\gamma(t_1+t_2)} + d_{\alpha\beta} \frac{\Gamma}{2\gamma}\left(e^{-\gamma|t_2-t_1|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}\right)$$

<u>Bemerkungen</u>:

- $t_1 = t_2 = t$, $\alpha = \beta$

$$\langle v_\alpha^2(t) \rangle_0 \overset{(*)}{=} v_{\alpha,0}^2\, e^{-2\gamma t} + \frac{\Gamma}{2\gamma}\left(1 - e^{-2\gamma t}\right)$$

Für große Zeiten ($t \to \infty$) erhält man:

$$\boxed{\langle v_\alpha^2(t) \rangle_0 = \frac{\Gamma}{2\gamma}}$$

Der Anfangszustand (mit $v_{\alpha,0}$ zur Zeit $t_0 = 0$) ist also vergessen

- ~~Analog erhält man auch für $t_1 \neq t_2$, falls zwei der Zeit sehr groß wird.~~

Andererseits weiß man: Im thermischen Gleichgewicht gilt (aus der Statistischen Physik des Gleichgewichts)

$$\frac{m}{2}\langle v_\alpha^2\rangle_{eq} = \frac{k_B T}{2} \quad (\alpha = x,y,z)$$

Mittelwert im Gleichgewicht,
z.B. im kanonischen Ensemble
$\rho \sim e^{-\beta H}$

Gleichverteilungssatz:

Aussage:
Jeder Freiheitsgrad, der quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht, liefert einen Beitrag $\frac{k_B T}{2}$ zur mittleren Energie.

$$\left(\text{z.B. idealen Gas} \quad H = \sum_{i=1}^{N} \frac{m}{2} v_i^2 \Rightarrow \langle E\rangle_{eq} = \frac{3}{2} N k_B T \right)$$

Wir fordern nun:

Im Limes großer Zeiten soll sich tatsächlich thermisches Gleichgewicht einstellen!

$$\langle v_\alpha^2(t)\rangle_0 \xrightarrow[t\to\infty]{} \frac{\Gamma}{2\gamma} \overset{!}{=} \langle v_\alpha^2\rangle_{eq} = \frac{k_BT}{m}$$

$\Longrightarrow$ in Gleichgewicht muß gelten: $\boxed{\Gamma = \frac{2\gamma k_BT}{m}}$

Erinnerung:

Langevin-Gl.: $\underline{\dot{v}} = -\gamma \underline{v} + \underline{f}(t)$

Amplitude $\sqrt{\Gamma}$ jeder Kraftkomponente

denn $\langle f_\alpha(t) f_\beta(t')\rangle \sim \Gamma$

Die zufälligen Stöße durch das Lösungsmittel ($\hat{=}$ Kräften mit Amplitude $\sqrt{\Gamma}$) müssen im thermischen Gleichgewicht die Reibung „ausbalancieren" !

$\Longleftrightarrow$ Die stochast. Kraft und die Reibung sind nicht unabhängig !

Direkte Folgerung:

$$\langle f_\alpha(t) f_\beta(t')\rangle = \Gamma\, \delta_{\alpha\beta}\, \delta(t-t') = \frac{2\gamma k_BT}{m}\, \delta_{\alpha\beta}\, \delta(t-t')$$

Das ist wieder eine Fluktuations-Dissipations-Relation (FDT)

Zusammenhang zum Diffusionskoeffizient.

Wir hatten: $\gamma = \frac{6\pi\eta R}{m}$, $D = \frac{k_B T}{6\pi R \eta}$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{k_B T}{D m}$$

Kombiniere mit

$$\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m} = \frac{2 (k_B T)^2}{D m^2}$$

Einige spezielle Folgerungen aus der Langevin-Gleichung für den Fall des thermischen Gleichgewichts

Annahme:

$\underline{f}(t)$ ist Gauss-verteilt mit $\langle \underline{f} \rangle = 0$

und $\langle f_\alpha(t) f_\beta(t') \rangle$

$= \frac{2\gamma k_B T}{m} \delta_{\alpha\beta}\, \delta(t-t')$

Gauss-Glocke, die unendlich ~~...~~ schmal ist

<u>Vorteil</u>:

Der stochast. Prozess $\underline{f}(t)$ ist durch Mittelwert und Varianz festgelegt, alle höhere Kumulanten verschwinden

<u>Frage 1</u>: Verteilung der Geschwindigkeit $\underline{v}_i(t)$ im Gleichgewicht

Ausgangspunkt:

Lsg. der Langevin-Gl.: (mit $t_0 = 0$)

$$v_\alpha(t) = v_{\alpha,0}\, e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t dt'\, f_\alpha(t')\, e^{\gamma t'}$$

benutze nun:

- $v_{\alpha,0}$ ist Gauß'sche Zufallsvariable $\left(P^{eq}(v_\alpha) \sim e^{-\frac{m v_\alpha^2}{2 k_B T}}\right)$

- $f_{\alpha,0}$ ist ebenfalls Gauß'sche Zufallsvariable es gilt:

Linearkombination von zwei Gauß'schen Zufallsvariablen ist wieder gaussverteilt!

$\rightarrow$ man kann sofort schreiben:

$$P(\underline{v},t\,|\,\underline{v}_0,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle \underline{v}^2(t)\rangle}} e^{-\frac{1}{2}\sum_{\alpha\in x,y,z}\left(\frac{(v_\alpha - \langle v_\alpha(t)\rangle)^2}{\langle v_\alpha^2(t)\rangle}\right)}$$

Wir benutzen nun unsere vorherigen Ergebnisse:

$$\lim_{t\to\infty}\langle v_\alpha(t)\rangle_0 = \lim_{t\to\infty}\left(v_{\alpha,0}e^{-\gamma(t-t_0)}\right) = 0$$

und

$$\lim_{t\to\infty}\langle v_\alpha^2(t)\rangle = \lim_{t\to\infty}\left(v_{\alpha,0}^2 e^{-2\gamma t} + \frac{\Gamma}{2\gamma}\left(1-e^{-2\gamma t}\right)\right)$$

$$= \frac{\Gamma}{2\gamma} \underset{\text{FDT}}{=} \frac{k_BT}{m}$$

Damit:

$$P(\underline{v},t\,|\,\underline{v}_0,0) \xrightarrow{t\to\infty} \frac{1}{\left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2}} e^{-\frac{m}{2}\frac{v^2}{k_B T}} = P^{\text{Maxwell-Boltzmann}}(\underline{v})$$

Frage 2: Geschwindigkeitsautokorrelation

Wir hatten

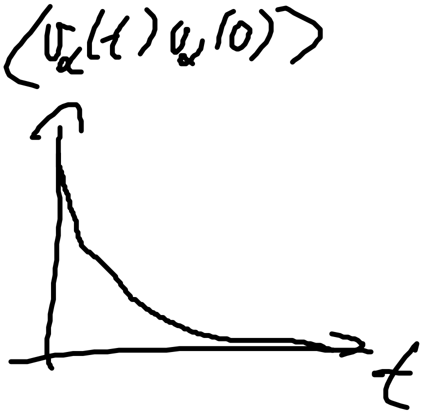
$$\langle v_\alpha(t_1)\, v_\beta(t_2)\rangle = v_{\alpha,0}\, v_{\beta,0}\, e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \delta_{\alpha\beta} \underbrace{\frac{\Gamma}{2\gamma}}_{\frac{k_B T}{m} \text{ im Gleichgewicht}} \left(e^{-\gamma|t_2-t_1|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}\right)$$

außerdem: $\langle v_{\alpha,0}\, v_{\beta,0}\rangle_{eq} \longrightarrow \frac{k_B T}{m}\delta_{\alpha\beta}$

Mittelung über Maxwell-Boltzmann

$$\boxed{\langle v_\alpha(t_1)\, v_\beta(t_2)\rangle_{eq} = \delta_{\alpha\beta}\frac{k_B T}{m} e^{-\gamma|t_2-t_1|}}$$

Man sieht: Im Gleichgewicht relaxiert die Geschw.-Autokorrelationsfunktion exponentiell



Die Relaxationszeit τ ist gerade γ^{-1}

$\langle (\Delta \underline{v}(t))^2 \rangle$