Langevin-Gl. (nicht überdämpft)

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

Zufallskraft!

$\langle f \rangle = 0$

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

Lösung:

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

$$\langle \underline{v}(t) \rangle_0 = \underline{v}_0 \, e^{-\gamma(t-t_0)} \xrightarrow[t \to \infty]{} 0$$

konst. Vektor, keine Zufallsvariable

<u>Betrachte</u>

v_α ist die α-Komponente von $\underline{v}$

$$v_\alpha(t_1) \, v_\beta(t_2)$$

$$= v_{0,\alpha} e^{-\gamma t_1} v_{0,\beta} e^{-\gamma t_2}$$

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

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

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

setze $t_0 = 0$

Mitteln über stochastische Kraft

Die beiden letzten Terme verschwinden, da $v_{0,\alpha} = \text{const}$, $v_{0,\beta} = \text{const}$ und $\langle f_\alpha(t') \rangle = \langle f_\beta(t'') \rangle = 0$

Man erhält:

$$\langle v_\alpha(t_1) v_\beta(t_2) \rangle_0 - v_{0,\alpha} v_{0,\beta} e^{-\gamma(t_1+t_2)}$$

$$= e^{-\gamma(t_1+t_2)} \int_0^{t_1} dt' \int_0^{t_2} dt'' e^{\gamma(t'+t'')} \langle f_\alpha(t') f_\beta(t'') \rangle$$

benutze

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

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

$$= e^{-\gamma(t_1+t_2)} \Gamma \delta_{\alpha\beta} \int_0^{t_1} dt' \int_0^{t_2} dt'' e^{\gamma(t'+t'')} \delta(t'-t'')$$

Damit man die typischen Eigenschaft der Delta-Funktion ($\int dx\, f(x)\, \delta(x-a) = f(a)$) ausnutzen kann, und zwar zunächst im 2. Integral, muß gelten.

$$t' < t_2$$

$$\forall t'$$

$$\Longrightarrow \text{auch } t_1 < t_2$$

Rechte Seite:

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

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

Bei beliebiger Ordnung der Zeiten

$$\boxed{\begin{aligned}&\langle V_\alpha(t_1)\,V_\beta(t_2)\rangle_0 - V_{0,\alpha}V_{0,\beta}\,e^{-\gamma(t_1+t_2)}\\ &= d_{\alpha\beta}\frac{\Gamma}{2\gamma}\left(e^{-\gamma|t_2-t_1|}-e^{-\gamma(t_1+t_2)}\right)\end{aligned}} \quad (1)$$

Geschwindigkeitsautokorrelation zu zwei verschiedenen Zeiten

<u>Spezialfälle</u>

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

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

Damit folgt im Limes $t \to \infty$

$$\lim_{t\to\infty} \langle v_\alpha^2(t) \rangle = \frac{\Gamma}{2\gamma} = \text{const}$$

(unabhängig vom Anfangszustand ($t=0$))

- Betrachte $t_1 \neq t_2$ im Limes $t_2 \to \infty$

$$\langle v_\alpha(t_1) v_\beta(t_2) \rangle_0 \xrightarrow[t_1 \text{ fest}]{t_2 \to \infty} 0$$

(denn es verschwindet sowohl $e^{-\gamma(t_1+t_2)}$ als auch $e^{-\gamma|t_2 - t_1|}$)

Für große Zeitdifferenzen $t_2 - t_1$ verschwindet die Autokorrelationsfunktion (plausibel)

$$\langle v_\alpha(t_1)\, v_\beta(t_2)\rangle_0 \xrightarrow[\substack{t_1\to\infty\\ t_2\neq t_1}]{t_2\to\infty} \text{const} = \frac{\Gamma}{2\gamma}\, d_{\alpha\beta}$$

Wir fordern nun:

Im Limes großer Zeiten soll sich thermisches Gleichgewicht einstellen!!

Nach dem (klassischen) Gleichverteilungssatz gilt

$$\frac{m}{2}\langle v_\alpha^2\rangle_{eq} = \frac{k_B T}{2}$$

Herleitbar aus kanonischem Ensemble, klass. System

dabei: $\langle \dots \rangle_{eq}$ statist. Mittelwert in einem Ensemble des Gleichgewichts, z.B. kanonisch

Aussage:

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

$$H^{kin} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^{N} \frac{m}{2} v_i^2$$

Also:

$$\underbrace{\langle v_\alpha(t)\, v_\beta(t) \rangle_0}_{\text{stochast. Mittelung}} \xrightarrow{t\to\infty} \frac{\Gamma}{2\gamma}\,\delta_{\alpha\beta} \overset{!}{=} \underbrace{\langle v_\alpha v_\beta \rangle_{eq}}_{\text{Gleichgewichts-Mittelung}} = \frac{k_B T}{m}\,\delta_{\alpha\beta}$$

identifiziere

$$\delta_{\alpha\beta}\frac{\Gamma}{2\gamma} \overset{!}{=} \delta_{\alpha\beta}\frac{k_B T}{m}$$

Im Gleichgewicht gilt also

$$\boxed{\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m}}$$

Bemerkungen

- Im Gleichgewicht hängen die Rauschstärke Γ und der Reibungskoeffizient γ miteinander zusammen

- <u>Interpretation</u>

  „Balance" zwischen den zufälligen Stößen ($\Longleftrightarrow$ Zufallskraft mit der Amplitude $\sqrt{\Gamma}$)

  und der Reibung !

<u>Folgerungen</u>

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

- Zusammenhang zum Diffusionskoeffizient

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

$D = \frac{k_B T}{6\pi R \eta}$

$\Big\} \; \gamma = \frac{k_B T}{D m}$

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

oder $\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m} \underset{\uparrow}{=} 2\gamma^2 D$

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

$\Rightarrow \langle f_\alpha(t) f_\beta(t') \rangle$
$= \delta_{\alpha\beta} \sqrt{2 D \gamma^2} \; \delta(t-t')$

häufig setzt man $\gamma = 1$

$$\Rightarrow \langle f_\alpha(t) f_\beta(t') \rangle = \delta_{\alpha\beta}\, 2D\, \delta(t-t')$$

- Die Relation

$$\boxed{\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m}}$$

$\Rightarrow$ nennt man häufig FDT

(Fluktuations-Dissipationstheorem)

repräsentiert durch Γ

repräsentiert durch γ

Spezielle Folgerung aus der Langevin-Gl. im thermischen Gleichgewicht

- Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion

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

Gleichgewicht: $$\frac{\Gamma}{2\gamma} = \frac{k_B T}{m}$$

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

folgt aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung
und entspricht Gleichverteilungssatz

Einsetzen.

$\Rightarrow$ Erster und dritter Term
heben sich heraus

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

unabhängig von $\underline{v}_0$!

Zeitabhängigkeit nur noch über Zeitdifferenz $t_2 - t_1$!!

Man sieht außerdem:

Die typische Relaxationszeit der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion ist $\tau = \gamma^{-1}$

- Verteilung der Geschwindigkeiten $\underline{v}_i(t)$ im therm. Gleichgewicht?

am einfachsten
über Fokker-Planck
$\rightarrow$ später

Annahme:

$$\langle \underline{f}(t) \rangle = 0 \ , \ \langle f_\alpha(t) f_\beta(t') \rangle$$
$$= \frac{2\gamma k_B T}{m} \delta_{\alpha\beta} \, \delta(t-t')$$

$\underline{f}(t)$ sei nun Gauss-verteilt!!

Vorteil: Der stochast. Prozess $\underline{f}(t)$ ist durch Mittelwert und Varianz eindeutig festgelegt!
höhere Kumulanten verschwinden

Ausgangspunkt:

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

Lösung der Langevin-Gl.
für spezielle Realisierung

Argumentation:

• f_α ist Gauß'sche Zufallsvariable

• $v_{\alpha,0}$ ist ebenfalls Gauß'sche Zufallsvariable ist denn: $v_{\alpha,0}$ ist bestimmt über die Maxwell-Boltzmann-Vert. $\hat{=}$ Gaussverteilt

Es gilt (hier ohne Beweis):

Linearkombination von Gauß'schen Zufallsvariable sind wieder gaußverteilt!

Also kann man sofort schreiben:

$$P(\underline{v}, t \,|\, \underline{v}_0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle v^2(t) \rangle}^3} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{\alpha = x,y,z} \frac{(v_\alpha - \langle v_\alpha(t) \rangle)^2}{\langle v_\alpha^2(t) \rangle} \right)$$

benutze unsere vorherigen Ergebnisse:

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

$$\lim_{t\to\infty} \langle v_\alpha^2(t)\rangle_0 = \frac{\Gamma}{2\gamma} = \frac{k_B T}{m}$$

therm. Gl. (FDT)

$$\Rightarrow P(\underline{v}, t \,|\, \underline{v}_0, 0) \xrightarrow{t\to\infty} \frac{1}{(2\pi k_B T/m)^{3/2}}$$

$$\underset{(\text{mal})}{\times} \; e^{-\frac{m}{2}\frac{v^2}{k_B T}}$$

$$= P^{\text{Maxwell-Boltzmann}}(\underline{v})$$

- Fluktuationen der Teilchenposition
  $\Leftrightarrow$ mittleres Verschiebungsquadrat ?

betrachte: $\Delta \underline{r}(t) = \underline{r}(t) - \underline{r}_0$

$$\underline{r}_0 = \underline{r}(t=0)$$

es gilt: $\Delta \underline{r}(t) = \int_0^t dt' \, \underline{v}(t')$

zu berechnen

$\Rightarrow \langle \Delta r_\alpha(t) \Delta r_\beta(t) \rangle$.