Langevin-Gl.

$$\underline{v} = \dot{\underline{r}}$$

$$\ddot{\underline{r}}(t) = \dot{\underline{v}}(t) = \underbrace{-\gamma\,\underline{v}(t)}_{\text{Reibung (Dissipation)}} + \underline{f}(t)$$

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

random force

$$\langle \underline{f}(t) \rangle = 0$$

$$\langle f_\alpha(t_1) f_\beta(t_2) \rangle = \Gamma\, \delta_{\alpha\beta}\, \delta(t_1 - t_2)$$

- Markov-Prozess!
- Deltakorrelation in der Zeit reflektiert, dass Stösse durch die Lösungsmittelteilchen auf der Zeitskala der Kollision näherungsweise unkorreliert sind!

## Lösung der Langevin-Gleichung

inhomogene Differentialgl. für $\underline{v}(t)$ (linear, 1. Ordnung)

$$\dot{\underline{v}}(t) + \gamma\,\underline{v}(t) = \underbrace{\underline{f}(t)}_{\text{Inhomogenität}}$$

Erinnerung:

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

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

allg. Lösung: setzt sich additiv zusammen aus der allg. Lösung der homogenen Gl. plus spezielle Lösung des inhomogenen Problems

Ansatz: $\underline{v}(t) = \underline{v}(t_0) e^{-\gamma(t-t_0)} + \underline{g}(t)$ (**)

mit $\dot{\underline{g}}(t) = -\gamma \underline{g} + \underline{f}$ (*)

mit Erfüllung der Anfangsbedingung

Ansatz (Variation der Konstanten)

$$\underline{g}(t) = \underline{u}(t) e^{-\gamma(t-t_0)}$$

Was ist $\underline{u}(t)$ ?

$$\dot{\underline{g}} = \dot{\underline{u}} e^{-\gamma(t-t_0)} + \underline{u}(t) e^{-\gamma(t-t_0)} (-\gamma)$$

$$= -\gamma \underbrace{\underline{u} e^{-\gamma(t-t_0)}}_{g} + \dot{\underline{u}} e^{-\gamma(t-t_0)}$$

vergleiche mit (*) $\Longrightarrow \dot{\underline{u}} e^{-\gamma(t-t_0)} = \underline{f}$

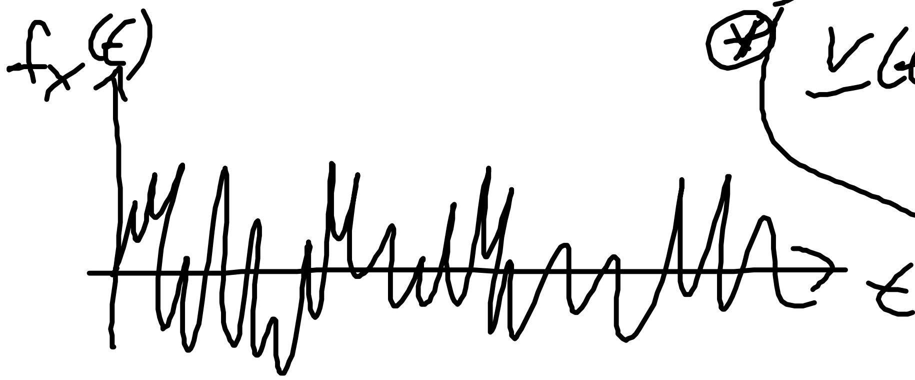
$$\rightarrow \dot{\underline{u}} = e^{\gamma(t-t_0)} \underline{f}(t)$$

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

Einsetzen in (*) und (**)

$$\underline{v}(t) = \underline{v}(t_0) e^{-\gamma(t_0-t)} + \underbrace{e^{-\gamma(t-t_0)}}_{g(t)} \underbrace{\int_{t_0}^{t} dt' \, e^{\gamma(t'-t_0)} \underline{f}(t')}_{u(t)}$$

Beachte: Dies ist die vollständige analytische Lösung für eine gegebene "Realisierung" der Zufallskraft




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

mit $\underline{v}_0 = \underline{v}(t_0)$

## Folgerungen für Mittelwerte

mittlere Geschwindigkeit

$\langle \underline{v}(t) \rangle_0 \;\hat{=}\;$ Mittelwert über die stochastische Kraft mit der Anfangsbedingung, dass $\langle \underline{v}(t_0) \rangle_0 = \underline{v}_0$

Mittelung von (*)

$$\langle \underline{v}(t)\rangle_0 = \underbrace{\langle \underline{v}_0\rangle_0}_{v_0} e^{-\gamma(t-t_0)} + e^{-\gamma(t-t_0)} \int_{t_0}^{t} dt' e^{\gamma(t'-t_0)} \langle \underline{f}(t)\rangle_0$$

benutze

$$\langle \underline{f}(t)\rangle_0 = \langle \underline{f}(t)\rangle = 0$$

Mittelwert der stochastischen Kraft ist unabhängig von Anfangsbeding. Null!

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

Die mittlere Geschwindigkeit wird exponentiell abgedämpft

(beachte: Die Geschwindigkeiten für die einzelnen Realisierungen der Zufallskraft sind nicht Null!)

betrachte die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion

$$\langle v_\alpha(t_1)\, v_\beta(t_2)\rangle \quad ?$$

Zunächst aus (*) (setze o.B.d.A. $t_0 = 0$)

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

## Mittelung über die stochast. Kraft

benutze:

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

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

$$\langle v_{\alpha,0}\, f_\alpha(t')\rangle = v_{\alpha,0}\, \langle f_\alpha(t')\rangle = 0$$

außerdem:

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

weißes Rauschen!

Wir erhalten:

$$\langle v_\alpha(t_1) v_\beta(t_2) \rangle_0$$

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

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

man möchte ausnutzen

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

dazu muß gelten:

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

$$\Rightarrow t_1 < t_2$$

$$\langle v_\alpha(t_1)\, v_\beta(t_2)\rangle_0$$

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

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

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

bei beliebiger Ordnung der Zeiten.

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

Spezialfälle

- gleichzeitige Korrelation: $t_1 = t_2 = t$, $\alpha = \beta$

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

Daraus folgt für $t \to \infty$

$$\langle V_\alpha^2(t)\rangle_0 \xrightarrow[t\to\infty]{} \frac{\Pi}{2\gamma} = \text{constant}$$

Der Anfangszustand (d.h. $V_{\alpha,0}$) ist "vergessen"!

- Zweizeitige Korrelation, eine der Zeiten geht gegen unendlich

$$\lim_{t_1\to\infty} \langle V_\alpha(t_1) V_\beta(t_2)\rangle_0 \longrightarrow \delta_{\alpha\beta}\frac{\Pi}{2\gamma}$$

Wir fordern nun:

Im Limes sehr großer Zeiten soll sich das System im thermischen Gleichgewicht befinden!

(in Abwesenheit treibender Kräfte)

Nach dem klassischen Gleichverteilungssatz gilt:
Jeder Freiheitsgrad, der quadratisch in $H$ eingeht, liefert ein Beitrag $k_BT/2$ zur mittleren Energie!

$$\frac{m}{2}\langle v_\alpha^2\rangle_{eq} \overset{!}{=} \frac{k_BT}{2}$$

Ensemblemittelwert

außerdem: $\langle v_\alpha v_\beta\rangle_{eq} = \frac{k_BT}{m}\delta_{\alpha\beta}$

Also:

$$\langle v_\alpha(t_1)\, v_\beta(t_2)\rangle \xrightarrow[t_1\to\infty]{} \langle v_\alpha v_\beta\rangle_{eq} = \frac{k_B T}{m}\,\delta_{\alpha\beta}$$

$$\underbrace{\text{aus der Langevin-Gleichung}}_{\delta_{\alpha\beta}\,\frac{\Gamma}{2\gamma}}$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt also:

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

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

Fluktuations-Dissipations-theorem (FDT)

Zusammenhang zw. Stärke der stochastische Kraft $\Gamma$ ("Fluktuationsstärke") und der Reibungskonstante $\gamma$ ("Dissipation")

## Physikalische Interpretation

Die zufälligen Stößen (mit Kraftamplitude $\sqrt{\Gamma}$)

balancieren die Reibungskräfte gerade aus!

formale Folgerung:

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

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

kann durch Diffusionskoeffizient ausgedrückt werden

beachte noch:

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

Betrachte nun Teilchenverschiebung

aus der Diffusionsgleichung:

$$\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle = 6Dt$$

$$\Delta \underline{r}(t) = \underline{r}(t) - \underline{r}(0)$$

jetzt Berechnung aus der Langevin-Gl.

$$\Delta \underline{r}(t) = \int_0^t dt' \, \underline{v}(t') \qquad (*)$$

stochastischer Mittelwert

$$\langle \Delta \underline{r}(t) \rangle = \int_0^t dt' \, \langle \underline{v}(t') \rangle = \underline{v}_0 \int_0^t dt' e^{-\gamma t'}$$

$$\Rightarrow \langle \Delta \underline{r}(t) \rangle = \frac{1}{\gamma} \underline{v}_0 \left(1 - e^{-\gamma t}\right)$$

$$\xrightarrow[t \to \infty]{} \frac{1}{\gamma} \underline{v}_0 = \text{const}$$

Betrachte nun thermisches Gleichgewicht

$\Rightarrow$ Die Anfangsgeschwindigkeit $\underline{v}_0$ ist selbst eine Zufallsvariable (Maxwell-Boltzmannverteilung!)

$$\left( \lim_{t \to \infty} \langle \Delta \underline{r}(t) \rangle \right)_{eq} = \left( \frac{1}{\gamma} \underline{v}_0 \right)_{eq} = 0 \qquad !$$

Berechnung der Verschiebungskorrelation

$$\langle \Delta x_\alpha(t) \Delta x_\beta(t) \rangle$$ — stochast. Mittelwert

$$= \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle v_\alpha(t') v_\beta(t'') \rangle$$

$$= \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \Big[ v_{\alpha,0} v_{\beta,0} e^{-\gamma(t'+t'')} + \delta_{\alpha\beta} \frac{\Gamma}{2\gamma} \left( e^{-\gamma|t'-t''|} - e^{-\gamma(t'+t'')} \right) \Big]$$

betrachte nun thermisches Gleichgewicht

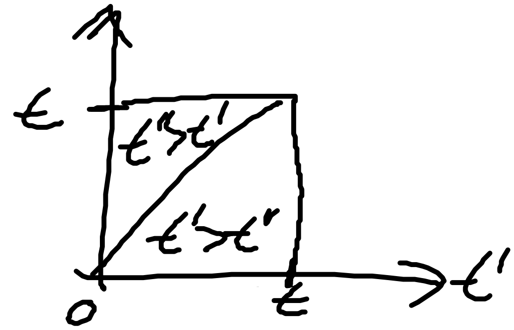
$$(v_{\alpha,0} v_{\beta,0})_{eq} = \frac{k_B T}{m} \delta_{\alpha\beta}$$

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

$$\left(\langle v_\alpha(t')\,v_\beta(t'')\rangle\right)_{eq} = \delta_{\alpha\beta}\,\frac{k_BT}{m}\,e^{-\gamma|t'-t''|}$$

$$\Rightarrow \left(\langle \Delta r_\alpha(t)\,\Delta r_\beta(t)\rangle\right)_{eq} = \int_0^t dt' \int_0^t dt''\, \delta_{\alpha\beta}\,\frac{k_BT}{m}\,e^{-\gamma|t'-t''|}$$

Integrand ist symmetrisch bzgl. $t' - t''$




$$\Rightarrow \left(\langle \Delta r_\alpha(t)\,\Delta r_\beta(t)\rangle\right)_{eq}$$

$$= 2\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt''\, \delta_{\alpha\beta}\,\frac{k_BT}{m}\,e^{-\gamma(\underbrace{t'-t''}_{>0})}$$

$$= 2\,\delta_{\alpha\beta}\,\frac{k_BT}{m}\int_0^t dt'\,\frac{1}{\gamma}\left(1-e^{-\gamma t'}\right)$$

$$\left(\langle \Delta N_\alpha(t)\, \Delta N_\beta(t) \rangle\right)_{eq}$$

$$= 2\, d_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{m\gamma}\left(t - \frac{1}{\gamma}\left(1-e^{-\gamma t}\right)\right)$$

Kleine Zeiten:

$$\frac{1}{\gamma}\left(1-e^{-\gamma t}\right) \approx \frac{1}{\gamma}\left(\cancel{1} - \cancel{1} + \gamma t - \frac{1}{2}\gamma^2 t^2 + O(t^3)\right)$$

$$= t - \frac{1}{2}\gamma t^2$$

insgesamt für kleine Zeiten

$$t - \frac{1}{\gamma}\left(1-e^{-\gamma t}\right)$$

$$\approx \frac{1}{2}\gamma t^2 + O(t^3)$$

Abhängigkeit $\sim t^2$ „ballistisch“!

große Zeiten