Langevin-Gl.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

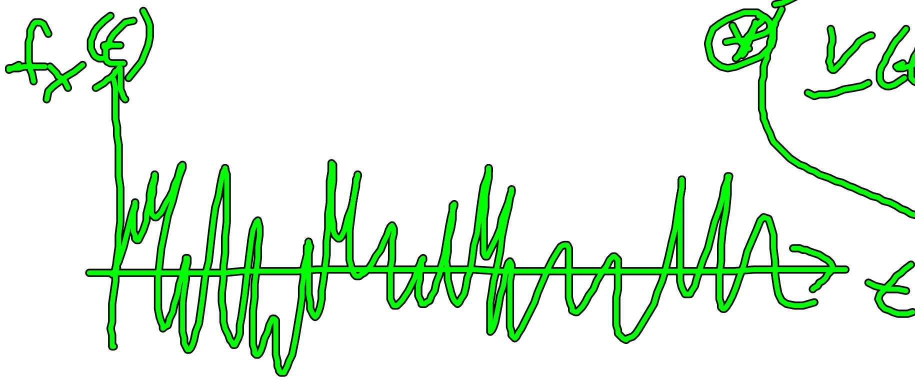
$$\underline{u}(t) = \int_{t_0}^{t} dt' \, e^{+\gamma(t'-t_0)} \underline{f}(t')$$

Einsetzen in (*) und (**)

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

Beachte: Dies ist die vollständige analytische Lösung für

eine gegebene „Realisierung"
der Zufallskraft



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

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 (*)

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

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 <u>mittlere</u> Geschwindigkeit wird exponentiell abgedämpft
(beachte: Die Geschwindigkeiten für die einzelne Realisierung 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. $t_0=0$)

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

<u>Mittelung über die stochast. Kraft</u>

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

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

aufsenden.

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

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

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

Daraus folgt für $t \to \infty$

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

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

- Zweizeitige Korrelation, eine der Zeiten geht gegen unendlich

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

Wir fordern nun:

Im Limes sehr großer Zeit 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 einen Beitrag $k_B T/2$ zur mittleren Energie!

$$\frac{m}{2} \langle V_k^2 \rangle_{eq} \stackrel{!}{=} \frac{k_B T}{2}$$

Ensemblemittelwert

außerdem: $\langle V_\alpha V_\beta \rangle_{eq} = \frac{k_B T}{m} \delta_{\alpha\beta}$

Also:

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

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

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 stochastischen Kraft Γ ("Fluktuationsstärke") und der Reibungskonstante γ ("Dissipation")

Physikalische Interpretation

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

balancieren die Reibungskräfte gerade aus!

formale Folgerung:

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

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

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

kann durch Diffusionskoeffizient ausgedrückt werden

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

→ Die Anfangsgeschwindigkeit $\underline{v}_0$ ist selbst eine Zufallsvariable (Maxwell-Boltzmann-verteilt!)

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

Berechnung der Verschiebungskorrelation

$$\langle \Delta v_\alpha(t)\, \Delta v_\beta(t) \rangle$$ stochast. Mittelwert

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

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

betrachte nun thermisches Gleichgewicht

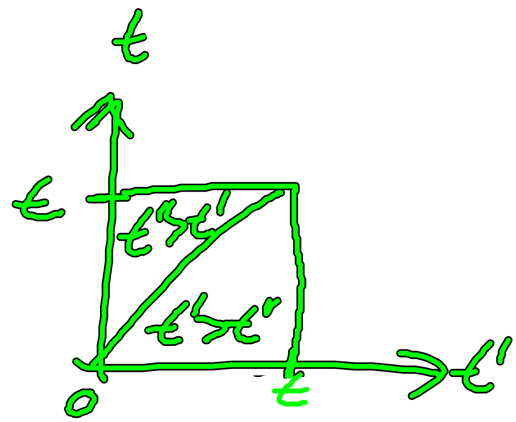
$$(v_{\alpha,0} v_{\beta,0})_{eq} = \frac{k_B T}{m} \delta_{\alpha\beta}$$

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

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

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

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



$$\Rightarrow \left(\langle \Delta r_\alpha(t)\,\Delta r_\beta(t)\rangle\right)_{eq} = 2\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt''\, \delta_{\alpha\beta}\,\frac{k_BT}{m}\, e^{-\gamma\underbrace{\overbrace{(t'-t'')}^{>0}}_{>0}}$$

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

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

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

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 Zahlen