10. Stochastische Beschreibung der Kolloiddynamik

10.1 Fluktuations-Dissipations-Theorem (FD)

· zwei Situationen

(i) Dynamik eines Systems in linearer Antwort:

$$\boxed{\underline{x}(\omega) = \underline{\underline{\chi}}(\omega)\underline{F}(\omega)} \qquad (10.2)$$

Antwortfunktion
dynamische Suszeptibilität
Greensche Fkt.

harm. Oszillator: $\longrightarrow \chi(\omega) = \dfrac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - 2\gamma i\omega)} \stackrel{!}{=} \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$ (10.5)

(ii) Fluktuationen von $\underline{x}(t)$ im therm. GG:

Meßgröße: Autokorrelationsfkt.:

$$\boxed{\underline{\underline{C}}(t-t') = \langle \underline{x}(t) \otimes \underline{x}(t') \rangle} \qquad (10.6)$$

über kanon. Ensemble

NB: kein Zeitpkt. ausgezeichnet $\longrightarrow$ Zeittranslationsinvarianz
$\rightarrow \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{C}}(t-t')$

Rechne:

$$\langle \underline{x}(\omega) \otimes \underline{x}^*(\omega') \rangle = \iint \langle \underline{x}(t) \otimes \underline{x}^*(t') \rangle e^{i(\omega t - \omega' t')} \, dt \, dt'$$
$$= \iint \underline{\underline{C}}(t-t') \, e^{i\omega(t-t')} e^{i(\omega-\omega')t'} \, d(t-t') \, dt'$$
$$= \underline{\underline{C}}(\omega) \, 2\pi \, \delta(\omega-\omega')$$

$$\rightarrow \boxed{\underbrace{\underline{\underline{C}}(\omega)}_{\text{FT der Autokorrelationsfkt}} = \int \langle \underline{x}(\omega) \otimes \underline{x}^*(\omega') \rangle \frac{d\omega'}{2\pi} =: \underbrace{\langle \underline{x}(\omega) \otimes \underline{x}^*(\omega) \rangle}_{\text{spektrale Dichte}}} \qquad (10.7)$$

... Wiener-Khintchine-Theorem

• FD-Theorem: verknüpft Situationen (i) und (ii)

$$\boxed{\langle \underline{x}(\omega) \otimes \underline{x}^*(\omega) \rangle = 2 k_B T \, \frac{\mathrm{Im}\, \underline{\underline{\chi}}(\omega)}{\omega}} \quad (10.8)$$

$$\underbrace{\langle \underline{x}(\omega) \otimes \underline{x}^*(\omega) \rangle}_{\text{Fluktuationen}} \qquad \underbrace{\frac{\mathrm{Im}\, \underline{\underline{\chi}}(\omega)}{\omega}}_{\text{Dissipation}}$$

denn: mittlere dissipierte Energie pro Zeiteinheit im stationären Zustand

$$\overline{N} = \frac{1}{T} \int_0^{T=2\pi/\omega} \underbrace{\mathrm{Re}\, \underline{F}}_{\text{Kraft}} \cdot \underbrace{\frac{d}{dt} \mathrm{Re}\, \underline{x}(t)}_{\text{Geschw.}} \, dt$$

$\times$

$\vdots$ (10.1) und (10.2)

$$\boxed{\overline{N} = \frac{\omega}{2} \, \underline{F}(\omega) \cdot \mathrm{Im}\, \underline{\underline{\chi}}(\omega) \, \underline{F}^*(\omega)} \quad (10.9)$$

Beweis: s. WS 16/17 Kap. 7

• andere Sichtweise:

flukt. $\underline{x}(\omega) \xrightarrow[\text{durch}]{\text{ersetze}}$ fluktuierende Kräfte

$$\boxed{\underline{\Gamma}(\omega) = \underline{\underline{\chi}}^{-1}(\omega) \, \underline{x}(\omega)} \quad (10.10)$$

... stochast. Kraft, die flukt. $\underline{x}(\omega)$ erzeugt!

$\underline{x} = \underline{\underline{\chi}}\, \underline{F} \longrightarrow$ in FD-Theorem (10.8)

$$\longrightarrow \boxed{\langle \underline{\Gamma}(\omega) \otimes \underline{\Gamma}^*(\omega) \rangle = -2 k_B T \, \frac{\mathrm{Im}\, \underline{\underline{\chi}}^{-1}(\omega)}{\omega}} \quad (10.11)$$

... spektrale Dichte der stochast. Kraft mit therm. Ursprung!

Beweis: Diagonalisiere $\underline{\underline{\chi}}(\omega) \longrightarrow$ getrennte Rechnung für Eigenwerte von $\underline{\underline{\chi}}(\omega)$

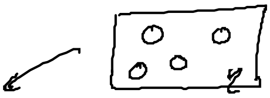
$\longrightarrow$ skalarer Fall: $x(\omega) = \chi(\omega) \Gamma(\omega)$ in (10.8)

$$\longrightarrow \quad \langle |\Gamma(\omega)|^2 \rangle = \frac{2 k_B T}{\omega} \, \frac{\mathrm{Im}\, \chi(\omega)}{|\chi(\omega)|^2}$$

$$= -\frac{2k_BT}{\omega}\,\mathrm{Im}\,\chi^{-1}(\omega) \qquad (10.12)$$

gehe zurück auf $\underline{\underline{\chi}}(\omega) \longrightarrow$ (10.11)

10.2 Langevin-Gleichung



- Stokessche Dynamik für Kolloidsuspensionen: keine Trägheit

$$\boxed{\underline{U} = \underline{\underline{M}}\,\underline{F}} \qquad (10.13) = (6.5)$$

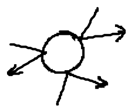
mit verallg. Geschw.: $\underline{U} = \begin{pmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_N \end{pmatrix}$, Kraft: $\underline{F} = \begin{pmatrix} \underline{F}_1 \\ \vdots \\ \underline{F}_N \end{pmatrix}$

und Mobilität: $\underline{\underline{M}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{\mu}}_{11} & \underline{\underline{\mu}}_{12} & \cdots & \\ \vdots & & & \\ \vdots & & & \underline{\underline{\mu}}_{NN} \end{pmatrix}$ (10.14) = (6.4)

$\longrightarrow$ Driftbewegung

i.f. gehe intuitiv mit symbolischer Schreibweise (6.5) um!

- Stöße mit Flüssigkeitsmolekülen:



zwei Auswirkungen

(i) deterministische Reibungskraft: $\underline{\underline{M}}^{-1}\underline{U}$

(ii) stochastische Kraft $\underline{\Gamma}(t) = \begin{pmatrix} \underline{\Gamma}_1 \\ \vdots \\ \underline{\Gamma}_N \end{pmatrix} \longrightarrow$ Diffusionsbewegung

- Brownsche Dynamik:

$$\boxed{\underline{U} = \underline{\underline{M}}\left[\underline{F} + \underline{\Gamma}(t)\right]} \qquad (10.15)$$

... Langevin-Gleichung = stochast. DGl.

Eigenschaften von $\Gamma(t)$:

(i) $\langle \Gamma(t) \rangle = 0$ (10.16)

NB: $\langle \text{Stöße} \rangle \neq 0 \longrightarrow$ Reibung

(ii) Γ ... Resultat vieler unabhängiger Stöße

$\longrightarrow \underline{\Gamma} = \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \ldots + \xi_N \quad , N \gg 1$

mit $\langle \xi_i \rangle = 0$, $\langle \xi_i^2 \rangle$ endlich

zentraler Grenzwertsatz der Statistik (9.13)

$\longrightarrow$ Gaußsche Verteilung $f = \underline{\Gamma}$

mit $\langle \underline{\Gamma}(t) \otimes \underline{\Gamma}(t') \rangle = 2 \underset{\text{Varianz}}{\underline{\underline{q}}} \; \delta(t-t') \quad (10.17)$

$\underbrace{\delta(t-t')}_{f = t-t' \gg \text{molekulare Stoßzeit } [10^{-14}s]}$

$\longrightarrow$ zeitl. unkorrelierte Stöße!

NB: (10.16) & (10.17) $\longrightarrow$

$\Gamma(t)$ beschreibt Gaußsches <u>weißes</u> Rauschen

$$\int \langle \underline{\Gamma}(t) \otimes \underline{\Gamma}(t') \rangle \, e^{i\omega(t-t')} \, d(t-t')$$

$$\sim \int \delta(t-t') \, e^{i\omega(t-t')} \, d(t-t') = \text{"}\tilde{\delta}(\omega)\text{"} = 1$$

- Stärke, Varianz $\underline{\underline{q}}$?

$$(10.15) \xrightarrow[\underline{X} = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix}]{F=0} \quad \frac{d}{dt} \underline{X} = \underline{U}(t) = \underline{\underline{M}} \, \underline{\Gamma}(t) \qquad (10.18)$$

$$\xrightarrow{FT} \quad -i\omega \underline{X} = \underline{U}(\omega) = \underline{\underline{M}} \; \underline{\Gamma}(\omega)$$

bzw Ansatz: $\underline{X}(t) = \underline{X}(\omega) e^{-i\omega t}, \ldots$

$|\underline{X}(\omega)| \ll a$ (Teilchenradius)

$\longrightarrow \underline{\underline{M}}(\underline{X}) \approx$ konstant!

$$\longrightarrow \quad \underline{\Gamma}(\omega) = \underbrace{-i\omega \underline{\underline{M}}^{-1}}_{= \underline{\underline{\chi}}^{-1}(\omega)} \underline{X}(\omega) \qquad (10.20)$$

[vgl. (10.10)]

Kraft-Korrelationen: $\underline{\underline{\chi}}^{-1}(\omega)$ in (10.11) & $\underline{\underline{M}}$ reell

$$\longrightarrow \quad \langle \Gamma(\omega) \otimes \Gamma^*(\omega) \rangle = -2k_B T \frac{\mathrm{Im}\, \underline{\underline{\chi}}^{-1}(\omega)}{\omega} = 2k_B T \, \underline{\underline{M}}^{-1}$$

$$\xrightarrow[\text{Wiener-Khintchine-Theorem}]{FT} \quad \langle \Gamma(t) \otimes \Gamma(t') \rangle = 2k_B T \underline{\underline{M}}^{-1} \int e^{-i\omega(t-t')} \frac{d\omega}{2\pi}$$

Näherung: keine ω-Abhängigkeit

$$\longrightarrow \quad \boxed{\langle \underline{\Gamma}(t) \otimes \underline{\Gamma}(t') \rangle = 2k_B T \underline{\underline{M}}^{-1} \, \delta(t-t')} \qquad (10.21)$$

... FD-Theorem

Bem.: (i) $\underline{\underline{M}}^{-1}(\underline{X}(t)) = \underline{\underline{Z}}(\underline{X}(t))$ ... Reibungsmatrix

(ii) Deutung: Arbeitsleistung von $\Gamma(t)$ wird in Wärme dissipiert $\longleftrightarrow$ Gleichverteilungssatz für kinet. Energie gilt! [s.u.]

(iii) „räumliche" Korrelationen der Γ_i in $\underline{\Gamma}$ über HW!

(iv) Annahme: (10.21) auch gültig für (10.15)
Driftbewegung ändert lokales therm. GG der Flüssigkeit nicht!

(v) $\underline{\underline{M}} = \underline{\underline{M}}_0$ = konstant ... additives Rauschen

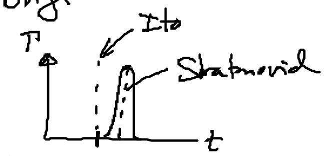
$$\langle(10.15)\rangle \longrightarrow \langle \underline{U} \rangle \overset{\langle\underline{\Gamma}\rangle = 0}{=} \underline{\underline{M}}\,\underline{F}$$
... Driftbewegung

$\left((10.15):\ \underline{U} = \underline{\underline{M}}(\underline{F} + \underline{\Gamma})\right)$

$\underline{\underline{M}} = \underline{\underline{M}}(\underline{X})$ ... multiplikatives Rauschen:

$$\langle(10.15)\rangle \longrightarrow \langle \underline{U} \rangle = \underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \underbrace{\langle \underline{\underline{M}}(\underline{X})\underline{\Gamma} \rangle}_{\neq 0}$$
... rauschinduzierte Drift

Problem:
Welches: $\underline{\underline{M}}(\underline{X})$ während $\underline{\Gamma}(t)$ wirkt?



Stratonovich-Repräsentation: in der Mitte von Γ
$\longrightarrow$ rauschind. Drift
physikalisch richtig, wenn FD-Theorem gelten soll

Ito-Repräsentation: zu Beginn von $\underline{\Gamma}$ $\longrightarrow$ kein rauschind. Drift

s. Kap. 11