Wh: Im thermischen Gleichgewicht muß gelten

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

Reibungskonstante

Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT)

$\Rightarrow$ Geschwindigkeitsverteilung:

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

$\Rightarrow$ Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion: $\langle\langle v_\alpha(t_1) v_\beta(t_2) \rangle\rangle_{eq}$

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

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

Frage 3: Fluktuationen der Teilchenposition?

betrachte dazu erst die Größe

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

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

Ausgangspunkt:

$$\Delta \underline{r}(t) = \int_0^t dt' \, \underline{v}(t') \quad \text{mit } \underline{v} = \dot{\underline{r}}$$

Mittelwert:

$$\langle \Delta \underline{r}(t) \rangle_0 = \int_0^t dt' \, \langle \underline{v}(t') \rangle_0$$

↑ Vorgabe der Anfangsbedingungen $\underline{r}_0$ und $\underline{v}_0$

$$= \underline{v}_0 \int_0^t dt' \, e^{-\gamma t'}$$

benutze $\langle \underline{v} \rangle_0 = \underline{v}_0 e^{-\gamma t}$

$$= \frac{1}{\gamma} \underline{v}_0 \left(1 - e^{-\gamma t}\right)$$

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

Betrachte nun thermisches Gleichgewicht

$\Rightarrow$ Die Anfangsgeschwindigkeit $\underline{v}_0$ ist selbst gaussverteilt (vgl. Maxwell-Boltzmann!) um den Mittelwert Null

$$\langle\langle \Delta \mathbf{r}(t)\rangle_0\rangle_{eq} = \langle \tfrac{1}{\gamma}\mathbf{v}_0\rangle_{eq}$$
$$= 0$$

D.h. das Teilchen ruht!

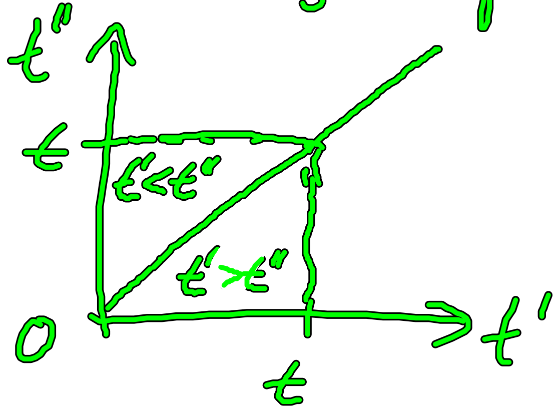
Korrelationen der Teilchenverschiebung

$$\langle \Delta r_\alpha(t)\, \Delta r_\beta(t)\rangle_0$$
$$= \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle v_\alpha(t')\, v_\beta(t'')\rangle_0$$

(mit $\alpha=\beta$ spricht man vom mittleren Verschiebungsquadrat!)

gleichgewicht $\rightarrow$ $$= \int_0^t dt' \int_0^t dt''\, \delta_{\alpha\beta}\, \frac{k_BT}{m}\, e^{-\gamma|t'-t''|}$$

betrachte das Integrationsgebiet



Beachte: Der Integrand ist symmetrisch in $t'-t''$
$\Longrightarrow$ es genügt, über das untere Dreieck ($t'>t''$) zu integrieren!

$$\langle \Delta r_\alpha(t)\Delta r_\beta(t)\rangle_0 = 2\int_0^t dt'\int_0^{t'} dt''\, \delta_{\alpha\beta}\frac{k_BT}{m}e^{-\gamma\overbrace{(t'-t'')}^{>0}}$$

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

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

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

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

Betrachte Limes großer Zeiten.

Konkret: $t \gg \frac{1}{\gamma} = \tau$

Relaxationszeit für die Geschwindigkeiten

$e^{-\gamma t} \to 0$ und $\frac{1}{\gamma} = \tau$ vernachlässigbar gegen t

Damit:

$$\lim_{t \to \infty} \langle \Delta r_\alpha(t) \Delta r_\beta(t) \rangle_0 = 2 \delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{m \gamma} t$$

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

linear in der Zeit!

Es ergibt sich also:

$$\lim_{t \to \infty} \langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle_0$$

$$= \lim_{t \to \infty} \langle \sum_{\alpha = x,y,z} \Delta r_\alpha^2(t) \rangle_0$$

$$= \underline{\underline{6 D t}}$$

Konsistent mit unserem früheren Ergebnis aus der Diffusionsgleichung!

andererseits: Betrachte kleine Zeiten:

$$\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle_0 = 6D\left(t - \frac{1}{\gamma}\left(1 - e^{-\gamma t}\right)\right)$$

kleine Zeiten:

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

$$= t - \frac{1}{2}\gamma t^2 + \mathcal{O}(t^3)$$

$$\Rightarrow \langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle_0 \approx 6D\left(t - t + \frac{1}{2}\gamma t^2 + \mathcal{O}(t^3)\right)$$

$$= 3\frac{k_B T}{m} t^2 + \mathcal{O}(t^3)$$

quadratische Abhängigkeit von der Zeit
„ballistisches Verhalten"

I.6. Allgemeinere Langevin-Gleichung

bisher hatten wir:

$$\dot{\underline{v}} = -\gamma \underline{v} + \underbrace{\underline{f}}_{}$$ ← Zufallskraft

Reibung

Verallgemeinerung: (*)

$$\boxed{\dot{x}_i(t) = h_i\left(\{x_i(t)\}, t\right) + \sum_{j=1}^{M} D_{ij}\left(\{x_i(t)\}, t\right) \cdot f_j(t)}$$

mit $i = 1, \ldots, M$ also M Variablen

$\{x_i(t)\} = x_1(t), x_2(t), \ldots, x_M(t)$

Satz der Variablen

Wir nehmen wieder an, dass die

$f_i(t)$ (Gauss'sche) Zufallsvariablen

mit $\langle f_i(t)\rangle = 0$

und $\langle f_i(t) f_j(t')\rangle = \Gamma_i\, \delta_{ij}\, \delta(t-t')$

Bemerkungen:

- Die Funktionen h_i können, müssen aber nicht linear in den $\{x_i(t)\}$ sein!
  (nehme aber an, dass die h_i deterministische Funktionen sind)

• D_{ij} kann jetzt im Prinzip auch von den dynamischen Variablen x_i abhängen!

2 Fälle:

1) D_{ij} const $\Longrightarrow$ „additives Rauschen"

2) D_{ij} hängt wirklich von den x_i ab

$\Rightarrow$ „multiplikatives Rauschen"!

Zwei Beispiele, wo man verallgemeinerte Langevin-Gleichungen in der weichen Materie braucht.

① Nichtlineare Reibung (und additives Rauschen)

$\Longrightarrow$ Modellierung „aktiver" Brown'scher Teilchen

Diese nehmen aus einem Reservoir Energie auf, speichern diese, und wandeln einen Teil in gerichtete Bewegung um

z.B. biologische Organismen, getriebene Kolloide

Bewegungsgl. in 1 Dimension

F. Schweitzer, W. Ebeling, B. Tilch

Phys. Rev. Lett. 80, 5044 (1998)

$$\dot{p} = m\dot{v} = \underbrace{-\gamma p + \frac{q}{c + (p/m)^2}\, p}_{\text{nichtlineare Reibung}} + f(t)$$

Impuls „Rauschen"

Man findet

- Die bevorzugte (mittlere) Geschwindigkeit der Teilchen ist nicht Null, sondern $v = m\left(\frac{q}{\gamma} - c\right)^{\frac{1}{2}} \neq 0$
- Entsprechend kann die Geschwindigkeitsverteilung

für $t \to \infty$ 2 Maxima besitzen

↯ zur konventionellen Maxwell-Boltzmann-Verteilung!

Computersimulationen eines

(2) Vielteilchensystems (z.B. Kolloidsystem)

mit Dissipative Particle Dynamics (DPD)

Konventionelle Brown'sche Dynamik. $(i = 1, \dots, N)$

$$\dot{\underline{v}}_i = \underbrace{\sum_{\substack{j=1\\ j\neq 0}}^{N} \Big(-\nabla_{ij} \underbrace{U(r_{ij})}_{\text{Wechselwirkungspotential}}\Big)}_{\text{konservative Kraft auf Teilchen } i} - \gamma\, \underline{v}_i + f_i(t)$$

Annahme hier: Die Reibungs- und Zufallskräfte sind <u>unbeeinflusst</u> von den Wechselwirkungen!

<u>Dissipative Particle Dynamics</u>

$$\dot{\underline{v}}_i = \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} \Big(-\nabla_{ij} U(r_{ij})\Big) + \sum_{j=1}^{N} \Big(\underline{F}_{ij}^{Diss} + \underline{F}_{ij}^{Random}\Big)$$

wobei

$$\underbrace{\underline{F}_{ij}^{Diss}}_{\text{Reibung}} = -\gamma_{ij}\, w^D(r_{ij}) \Big(\big(\underline{v}_i - \underline{v}_j\big)\cdot \hat{\underline{e}}_{ij}\Big)\cdot \hat{\underline{e}}_{ij}$$

abstandsabhängige Funktion

$$\hat{\underline{e}}_{ij} = \frac{\underline{r}_i - \underline{r}_j}{r_{ij}}$$

Die Reibungskraft koppelt uns also benachbarte Teilchen. Die Reichweite dieser gekoppelten Reibung ist gegeben durch $w^D(r_{ij})$

$$\underline{F}_{ij}^{Random} = w^R(r_{ij})\, f_{ij}\, \underline{e}_{ij}$$ Zufallskraft

Skalar

$(\underline{r}_i - \underline{r}_j)/r_{ij}$

Die Zufallskraft hängt hier also von den Positionen der Teilchen ab !!!

(und $\langle f_{ij}\rangle = 0$, deltakorreliert)

Zurück zu

$$\dot{x}_i = h(\{x_i\},t) + \sum_{j=1}^{M} D_{ij}(\{x_i\},t)\cdot f_j$$

Spezialfälle

a) $M=3$: $\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \underline{v}$

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{pmatrix} = -\gamma \underline{v} \quad , \quad D_{ij} = \delta_{ij}$$

Dann erhält man aus der allgemeinen Langevin-Gleichung wieder die einfache Gl. für ein einzelnes Brown'sches Teilchen