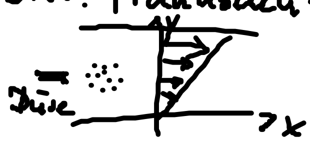
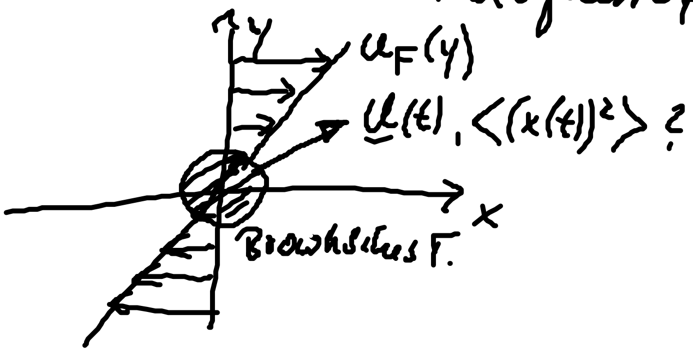
Anwendungen der Langevin-Dynamik:
Anomale Diffusion in einer Scherströmung

Motiv./Phänomen: Ein lokalisiertes Ensemble v. (Brown') Teilchen diffundiert in Ström.-richt. schneller als durch normale Diffusion
sog. 'Taylor-Dispersion' (Taylor, 1953)



Hintergrund: Konvektive Geschwind.-änderung;
Erinnerung Navier-Stokes: konvekt. Term
$(u\partial_x + v\partial_y + w\partial_z)\underline{u}(t)$;
dadurch Kopplung zufälliger Exkursionen quer zur Strömung u. Geschwind. d. Teilchen entlang d. Strömung.

Einfachste Anordnung:
stationäre, homogene, ebene Scherströmung mit linearem Geschwindigkeitsprofil



Koord. u. Geschwind. in Scherebene:

$\underline{r}(t) := \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix}$

$\underline{U}(t) := \begin{pmatrix} u(t) \\ v(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{x}(t) \\ \dot{y}(t) \end{pmatrix}$

Geschwind. d. ström. Fluids:

$\underline{V}(\underline{r}) := \begin{pmatrix} u_F \\ v_F \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha y \\ 0 \end{pmatrix}$, α Scherrate

Relevant für Reibung mit ström. Fluid:

Relativgeschwindigkeit $\underset{(t)}{\underline{U}} - \underline{V}(\underline{r}(t))$:

Langevin-Glg.

$$\frac{d}{dt}\underline{U}(t) = \underbrace{-\gamma\left[\underline{U}(t) - \underline{V}(\underline{r}(t))\right]}_{\text{Reib.-term}} + \underline{F}(t) \qquad (L)$$

stochast. Beschleun.:

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

$\langle f_i(t) f_j(t')\rangle = \frac{2k_B T\gamma}{m}\delta_{ij}\,\delta(t-t'),$

komponentenweise (formale) Lsg.: $\qquad i,j \in \{x,y\}$

$$u(t) = u_0 e^{-\gamma t} + \int_0^t d\tau\, e^{-\gamma(t-\tau)}\left(\alpha\gamma\, y(\tau) + f_x(\tau)\right) \qquad (Lu)$$

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \int_0^t d\tau\, e^{-\gamma(t-\tau)} f_y(\tau) \qquad (Lv)$$

$x_0 = y_0 = 0$; Integration v. (Lv) liefert

$$y(t) = \int_0^t d\tau\, v(\tau)$$

$$= \frac{v_0}{\gamma}\left(1 - e^{-\gamma t}\right) + \underbrace{\int_0^t d\tau \int_0^\tau dt'\, e^{-\gamma(\tau - t')} f_y(t')}_{\text{part. Integr.}}$$

$$\left[-\frac{1}{\gamma} e^{-\gamma\tau} \int_0^\tau dt'\, e^{\gamma t'} f_y(t')\right]_{\tau=0}^{t}$$

$$+ \int_0^t d\tau \, \frac{1}{\gamma} e^{-\gamma\tau} e^{\gamma\tau} f_y(\tau)$$

$$= \frac{1}{\gamma} \int_0^t d\tau \left(1 - e^{-\gamma(t-\tau)}\right) f_y(\tau)$$

Einsetzen v. $y(t)$ in Gl. für $u(t)$:

$$u(t) = u_0 e^{-\gamma t} + \frac{\alpha v_0}{\gamma}\left(1 - (1+\gamma t) e^{-\gamma t}\right)$$

$$+ \frac{\alpha}{\gamma} \int_0^t d\tau \left(1 - e^{-\gamma(t-\tau)}\right) f_y(\tau) \quad \text{(part. Int. wie oben)}$$

$$- \alpha \int_0^t d\tau \int_0^\tau dt' \, e^{-\gamma(t-t')} f_y(t')$$

$$+ \int_0^t d\tau \, e^{-\gamma(t-\tau)} f_x(\tau)$$

$$x(t) = \frac{u_0}{\gamma}\left(1 - e^{-\gamma t}\right) + \frac{\alpha v_0}{\gamma}\left\{ \left(1 + e^{-\gamma t}\right) t - \frac{2}{\gamma}\left(1 - e^{-\gamma t}\right) \right\}$$

$$+ \frac{1}{\gamma} \int_0^t d\tau \left(1 - e^{-\gamma(t-\tau)}\right) f_x(\tau)$$

$$+ \frac{\alpha}{\gamma} \int_0^t d\tau \int_0^\tau dt' \left(1 + e^{-\gamma(t-t')}\right) f_y(t')$$

$$- \frac{2\alpha}{\gamma^2} \int_0^t d\tau \left(1 - e^{-\gamma(t-\tau)}\right) f_y(\tau)$$

mittleres Verschiebungsquadrat (MSD) in x-Richtung:

$$\langle (x(t))^2 \rangle = \left(\frac{u_0}{\gamma}\right)^2 \left(1 - e^{-\gamma t}\right)^2 + \frac{2\alpha u_0 v_0}{\gamma^2} \left\{ \left(1 - e^{-2\gamma t}\right) t - \frac{2}{\gamma}\left(1 - e^{-\gamma t}\right)^2 \right\}$$

(eigentlich $\langle \; \rangle_{0,0}$ wie in VL)

$$+ \frac{2 k_B T}{\gamma m} \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \left(1 - e^{-\gamma(t-\tau)}\right)\left(1 - e^{-\gamma(t-\sigma)}\right) \delta(\tau - \sigma) \; \boxed{A}$$

$$+\frac{\alpha^2 v_0^2}{\gamma^2}\left\{(1+e^{-\gamma t})t - \frac{2}{\gamma}(1-e^{-\gamma t})^2\right\}$$

$$\boxed{C} \quad +\frac{2\alpha^2 k_B T}{\gamma m}\int_0^t d\tau \int_0^\tau dt' \int_0^t d\sigma \int_0^\sigma ds\,\left(1+e^{-\gamma(t-t')}\right)\left(1+e^{-\gamma(t-s)}\right)\delta(t'-s)$$

$$+\frac{8\alpha^2 k_B T}{\gamma^3 m}\int_0^t d\tau\int_0^t d\sigma\,\left(1-e^{-\gamma(t-\tau)}\right)\left(1-e^{-\gamma(t-\sigma)}\right)\delta(\tau-\sigma) \quad \boxed{B}$$

$$\boxed{D} \quad -\frac{8\alpha^2 k_B T}{\gamma^2 m}\int_0^t d\tau\int_0^t d\sigma\int_0^\sigma ds\,\left(1-e^{-\gamma(t-\tau)}\right)\left(1+e^{-\gamma(t-s)}\right)\delta(\tau-s)$$

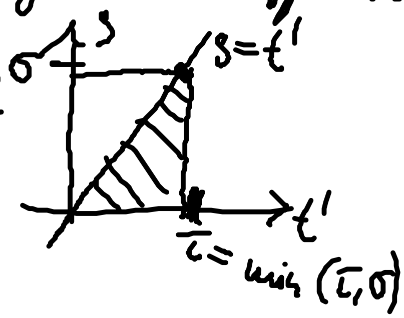
Werten $\boxed{A}$ u. $\boxed{B}$ zusammen aus:

$$\frac{2k_B T}{\gamma^2 m}\left(1+\left(\frac{2\alpha}{\gamma}\right)^2\right)\int_0^t d\tau\,\left(1-2e^{-\gamma(t-\tau)}+e^{-2\gamma(t-\tau)}\right)$$

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

Für $\boxed{C}$: betrachte Integr. gebiet mit Beiträgen $\neq 0$ aufgrund d. δ-Fkt. $\delta(t'-s)$:

$$\frac{2\alpha^2 k_B T}{\gamma^2 m}\int_0^t d\tau\int_0^t d\sigma\int_0^{\min(\tau,\sigma)} dt'\left\{1+2e^{-\gamma(t-t')}+e^{-2\gamma(t-t')}\right\}$$



$$= \frac{2\alpha^2 k_B T}{\gamma m}\int_0^t d\tau\int_0^t d\sigma\left\{\min(\tau,\sigma)+F(\min())\right\}$$

symm. in (σ,τ)

$$= \frac{4\alpha^2 k_B T}{\gamma^2 m}\int_0^t d\tau\int_0^\tau d\sigma\left\{\sigma+\ldots\right\}$$

$$= \frac{4\alpha^2 k_B T}{\gamma m}\left\{\frac{t^3}{6} - (4+e^{-\gamma t})e^{-\gamma t}\frac{t^2}{4\gamma} - (8+e^{-\gamma t})\frac{e^{-\gamma t}}{4\gamma^2}t + \frac{e^{-\gamma t}}{\gamma^3}\left[2(e^{\gamma t}-1) + \frac{e^{-\gamma t}}{8}(e^{2\gamma t}-1)\right]\right\}$$

ähnlich $\boxed{D}$:

$$\int_0^t d\sigma \int_0^t d\tau \int_0^\sigma ds\, \delta(\tau - s)\,(1-e^{-\gamma(t-\tau)})\,(1+e^{-\gamma(t-s)})$$

$$= \int_0^t d\sigma \int_0^{\min(t,\sigma)} d\tau \ldots$$

$$= \int_0^t d\sigma \int_0^\sigma d\tau \ldots$$

$$= \frac{t^2}{2} + \frac{e^{-2\gamma t}}{2\gamma}t - \frac{e^{-2\gamma t}}{4\gamma^2}(e^{2\gamma t}-1)$$

$$\langle (y(t))^2\rangle = \frac{v_0^2}{\gamma^2}(1-e^{-\gamma t})^2 + \frac{2k_B T}{\gamma m}\left\{t - \frac{2}{\gamma}(1-e^{-\gamma t}) + \frac{1}{2\gamma}(1-e^{-2\gamma t})\right\}$$

Für große Zeiten $t \gg \tau_R := \frac{1}{\gamma}$:

($e^{-\gamma t} \to 0$, vernachlässige $t^2\tau_R$ gegenüber t^3 etc.)

$$\langle (x(t))^2\rangle \xrightarrow[t\gg\tau_R]{} 2Dt\left\{1 + \frac{\alpha^2}{3}t^2\right\} \quad \text{mit } D = \frac{k_B T}{\gamma m}$$

$$\langle (y(t))^2\rangle \xrightarrow[t\gg\tau_R]{} 2Dt$$

anomale Diffusion (super-diffusion)

eff. Diff. koeffiz.

$$D_{x,\text{eff}} = D\left(1+\frac{\alpha^2}{3}t^2\right)$$

Scherung induz. Beziehung zu Taylor-Dispersion ("Verlängerung" konzentr. Teilchen-Ensembles in Ström. richtung)

Kopplung zw. zufäll. Exkursionen in y-Richt. (|| Geschw. gradient) u. Strömung in x-Richt. (Diffusion größer als normal)

Anwendungen:

- Taylor-Dispersion
- chem. Reaktionskinetik in Scherfluss