

10. Stochastische Beschreibung der Kolloiddynamik

• Motivation:

(i) Langerim-Gl. für Kolloid-Suspensionen [s. Kap. 10.2]

→ stochast. Kraft ist therm. Ursprungs,
bestimmt durch Fluktuation-Dissipationstheorem [s. Kap. 10.1]
[ausführlich: s. SSO9, Stat. Phys. I, Kap. 7, Vorlesung 21-23]

(ii) Brownsche-Dynamik-Simulationen [s. Kap. 10.4]
= numerische Lsg. der Langerim-Gl.

(iii) Smoludowski-Gl. [s. Kap. 10.5] = Gl. für $P(X, t)$

• allgemeine stochast. Prozesse: stochast. Kraft nicht unbedingt
therm. Ursprungs
s. Kap. 11

10.1 Fluktuation-Dissipationstheorem (FD)

• zwei Situationen:

(i) Dynamik eines Systems in linearer Antwort:

$$\underline{x}(t) = \underline{x}(\omega) e^{-i\omega t} \quad \dots \text{dynamische Variable}$$

$$\underline{F}(t) = \underline{F}(\omega) e^{-i\omega t} \quad \dots \text{externe Kraft}$$

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

Antwortfunktion
dynam. Suszeptibilität
Greensche Fkt.:

Inhomogenität
einer linearen Dgl.
für $\underline{x}(t)$

$$\underline{x}(t) = \int \underline{\chi}(t-t') \underline{F}(t') dt' \quad (10.3)$$

$$\xrightarrow{\text{FT}} \quad (10.2)$$

(Fouriertransformation)

Bem.: (1) Dynamik eines Systems im Nichtgleichgewicht, aber nahe therm. GG
(2) Einheit $[\underline{F}\underline{x}] = \text{Energie}$

Bsp: gedämpfter Oszillator:

$$\left(m \frac{d^2}{dt^2} + 2\gamma m \frac{d}{dt} + m\omega_0^2\right) x(t) = F(t) \quad (10.4)$$

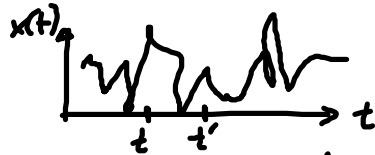
mit (10.1) $\rightarrow (-m\omega^2 - i\omega 2\gamma m + m\omega_0^2) x(\omega) e^{-i\omega t} = F(\omega) e^{-i\omega t}$

vgl. mit (10.2) $\rightarrow \underline{\chi}(\omega) = \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega)} \stackrel{!}{=} \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \quad (10.5)$

(ii) Fluktuationen von $x(t)$ im therm. GG:

Meßgröße: Autokorrelationsfkt.

$$\underline{\underline{C}}(t-t') = \langle x(t) \otimes x(t') \rangle_{\text{über kanon. Ensemble}} \quad (10.6)$$



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

Berechne:

$$\begin{aligned} \langle x(\omega) \otimes x^*(\omega') \rangle &= \iint \langle x(t) \otimes x(t') \rangle e^{i(\omega t - \omega' t')} dt dt' \\ &\stackrel{(10.6)}{=} \iint \underline{\underline{C}}(t-t') e^{i\omega(t-t')} e^{i(\omega - \omega')t'} d(t-t') dt' \\ &= \underline{\underline{C}}(\omega) 2\pi \delta(\omega - \omega') \end{aligned}$$

$$\rightarrow \underline{\underline{C}}(\omega) = \int \langle x(\omega) \otimes x^*(\omega') \rangle \frac{d\omega'}{2\pi} =: \langle x(\omega) \otimes x^*(\omega) \rangle \quad (10.7)$$

FT der Auto-
korrelationsfkt.

spektrale Dichte
... Wiener-Khinchine-Theorem

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

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

Fluktuationen

Dissipation

dann: mittlere dissipierte Energie pro Zeiteinheit

$$\bar{N} = \frac{1}{T} \int_0^{T=2\pi/\omega} \underbrace{\operatorname{Re} \underline{F}}_0 \cdot \underbrace{\frac{d}{dt} \operatorname{Re} z(t)}_{\text{Geschw.}} dt$$

∴ (10.1) und (10.2)

$$\bar{N} = \frac{\omega}{2} \underline{F}(\omega) \cdot \operatorname{Im} \underline{\chi}(\omega) \underline{F}^*(\omega) \quad (10.9)$$

Beweis: s. SSOg, Stat. Phys. I, Kap. 7, Vorlesung 21-23

• andere Sichtweise:

flukt. $\underline{x}(\omega) \rightarrow$ fluktuierende Kräfte

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

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

$\underline{x} = \underline{\chi} \underline{T} \rightarrow$ in FD-Theorem (10.8)

$$\rightarrow \langle \underline{T}(\omega) \otimes \underline{T}^*(\omega) \rangle = -2k_B T \frac{\operatorname{Im} \underline{\chi}^{-1}(\omega)}{\omega} \quad (10.11)$$

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

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

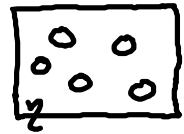
\rightarrow stabiler Fall: $\underline{x}(\omega) = \underline{\chi}(\omega) \underline{T}(\omega)$ in (10.8)

$$\begin{aligned} \rightarrow \langle |\underline{T}(\omega)|^2 \rangle &= \frac{2k_B T}{\omega} \frac{\operatorname{Im} \underline{\chi}(\omega)}{|\underline{\chi}(\omega)|^2} \\ &= -\frac{2k_B T}{\omega} \operatorname{Im} \underline{\chi}^{-1}(\omega) \quad (10.12) \end{aligned}$$

gehe zurück auf $\underline{X}(t) \rightarrow (10.11)$

10.2 Langerin-Gleichung

• Stochastische Dynamik für Kolloidsuspension: keine Trägheit



$$\underline{U} = \underline{M} \underline{F} \quad (10.13) = (6.5)$$

int. verallg. Geschw: $\underline{U} = \begin{pmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_N \end{pmatrix}$, Kraft: $\underline{F} = \begin{pmatrix} F_1 \\ \vdots \\ F_N \end{pmatrix}$

$$(10.14) = (6.4)$$

und Mobilität: $\underline{M} = \begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \mu_{NN} \end{pmatrix}$

→ Driftbewegung

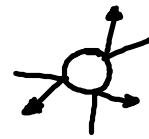
i.f. geht intuitiv mit symbolischer Schreibweise (6.5) um!

• Stöße mit Flüssigkeitsmolekülen:

zwei Auswirkungen:

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

(ii) stochastische Kraft $\underline{I}(t) = \begin{pmatrix} I_1 \\ \vdots \\ I_2 \end{pmatrix} \rightarrow$ Diffusionsbewegung



• Brownsche Dynamik:

$$\underline{U} = \underline{M} [\underline{F} + \underline{I}(t)] \quad (10.15)$$

... Langerin-Gleichung = stochast. Dgl.

$$\text{für } \underline{X}(t) = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix}, \underline{U} = \dot{\underline{X}}(t)$$

Eigenschaften von $\underline{I}(t)$:

(i) $\langle \underline{I}(t) \rangle = 0 \quad (10.16)$

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

(ii) $\underline{I} \dots$ Resultat vieler unabhängiger Stöße

[mittlere Zeit zwischen Stößen $\approx 10^{-14}$ s!]

$$\rightarrow \underline{I} = \sum_1 + \sum_2 + \dots + \sum_N, \quad N \gg 1$$

$$\text{mit } \langle \sum_i \rangle = 0, \quad \langle \sum_i^2 \rangle \text{ endlich}$$

zentraler Grenzwertsatz der Statistik (9.13)

\rightarrow Gaußsche Verteilung für \underline{I}

$$\text{mit } \langle \underline{I}(t) \otimes \underline{I}(t') \rangle = 2 \frac{\varphi}{T} \delta(t-t') \quad (10.17)$$

Varianz für $t-t' \rightarrow$ molekulare Stoßzeiten $\approx 10^{-14}$ s

\rightarrow zeitl. unkorrelierte Stöße

NB: (10.16) & (10.17) \rightarrow

$\underline{I}(t)$ beschreibt Gaußsches weißes Rauschen

$$\int \langle \underline{I}(t) \otimes \underline{I}(t') \rangle e^{i\omega(t-t')} \\ \approx \int \delta(t-t') e^{i\omega(t-t')} dt = \delta(\omega) = 1$$

• Stärke, Varianz φ ?

$$(10.15) \quad \underline{F} = 0 \rightarrow \frac{d}{dt} \underline{X} = \underline{U}(t) = \underline{M} \underline{I}(t) \quad (10.18)$$

$$\underline{X} = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix}$$

$$\xrightarrow{\text{FT}} \text{ bzw. Ansatz } \underline{X}(t) = \underline{X}(\omega) e^{-i\omega t}$$

$$-i\omega \underline{X} = \underline{U}(\omega) = \underline{M} \underline{I}(\omega) \quad (10.19)$$

$$|\underline{X}(\omega)| \ll a \quad (\text{Teileradius})$$

$$\rightarrow \underline{U}(\underline{X}) \approx \text{konstant}$$

$$\rightarrow \underline{I}(\omega) = -i\omega \underline{M}^{-1} \underline{X}(\omega) \quad (10.20)$$

$$= \underline{X}^{-1}(\omega) \quad [\text{vgl. (10.10)}]$$

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

$$\rightarrow \langle \underline{I}(\omega) \otimes \underline{I}^*(\omega) \rangle = -2k_B T \frac{\text{Im} \underline{X}^{-1}(\omega)}{\omega} = 2k_B T \underline{M}^{-1}$$

$$\xrightarrow{\text{FT}} \langle \underline{I}(t) \otimes \underline{I}(t') \rangle = 2k_B T \underline{M}^{-1} \int e^{-i\omega(t-t')} \frac{d\omega}{2\pi}$$

Wiener-Khinchin-Theorem

Näher: keine ω -Abhängigkeit

$$\rightarrow \langle \underline{I}(t) \otimes \underline{I}(t') \rangle = 2k_B T \underline{M}^{-1} \delta(t-t') \quad (10.21)$$

... FD-Formen für Kolloidynamik