Wdh:

Geschwindigkeitsautokorrelation

$\langle v_\alpha(t) v_\alpha(0) \rangle \sim e^{-\gamma t}$

$$\langle v_\alpha(t_1) v_\beta(t_2) \rangle$$
$$= v_{\alpha,0} v_{\beta,0} e^{-\gamma(t_1+t_2)}$$
$$\delta_{\alpha\beta} \frac{\Gamma}{2\gamma} \left(e^{-\gamma|t_2-t_1|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)} \right)$$

therm. Gleichgewicht:

$$\frac{\Gamma}{2\gamma} \stackrel{!}{=} \frac{k_B T}{m} \quad (\mathrm{FDT})$$

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

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

typ. Relaxationszeit $\tau = \frac{1}{\gamma}$

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

Limes große Zeiten:

$$t \gg \tilde{\tau} = \frac{1}{\gamma} \Rightarrow e^{-\gamma t} \approx 0$$

und vernachlässige $\frac{1}{\gamma} \approx \tilde{\tau}$ gegen t

$$\Rightarrow t - \frac{1}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) \approx t$$

$$\lim_{t\to\infty} \langle \Delta r_\alpha(t) \Delta r_\beta(t) \rangle_{eq}$$

$$= 2\, \delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{m\gamma}\, t \qquad \boxed{\Delta r_\alpha(t) = r_\alpha(t) - r_\alpha(0)}$$

linear in der Zeit

Benutze noch: $\gamma = \frac{k_B T}{Dm} \Rightarrow \frac{k_B T}{m\gamma} = \frac{k_B T\, Dm}{m\, k_B T}$

$$= D$$

$$\Rightarrow \lim_{t\to\infty} \langle \Delta r_\alpha(t) \Delta r_\beta(t) \rangle = \delta_{\alpha\beta}\, 2Dt$$

$$\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{3} \langle (\Delta r_\alpha(t))^2 \rangle$$

$$\underset{\substack{\uparrow \\ \lim t \to \infty}}{=} 6 D t$$ für dreidimensionale Systeme.

Limes kleiner Zeiten:

$$\langle \Delta r_\alpha(t) \Delta r_\beta(t) \rangle_{eq} = 2 \frac{k_B T}{m\gamma} \delta_{\alpha\beta} \left(t - \frac{1}{\gamma}\left(1 - e^{-\gamma t}\right)\right)$$

$$\approx 2 \frac{k_B T}{m\gamma} \delta_{\alpha\beta} \left(t - \frac{1}{\gamma}\left(\cancel{1} - \cancel{1} + \gamma t - \frac{1}{2}\gamma^2 t^2 + O(t^3)\right)\right)$$

$$\langle \Delta r_\alpha(t) \Delta r_\beta(t) \rangle_{eq}$$

$$\underset{\substack{\uparrow \\ \text{kleine Zeiten}}}{\approx} 2 \frac{k_B T}{m\gamma} \delta_{\alpha\beta} \left(\frac{\gamma}{2} t^2 + O(t^3) \right)$$

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

$$\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle_{eq} \approx 3 \frac{k_B T}{m} t^2$$

also "ballistisches" Verhalten

— analog wie beim Teilch. ohne konservative Kräfte!

III. 3. Überdämpfte Langevin-Dynamik

bisher nicht überdämpfte Langevin-Gl.

$$\dot{\underline{v}} = -\gamma \underline{v} + \underline{f}(t)$$

, Relaxationszeit $\tau = \frac{1}{\gamma}$ $\quad \langle \underline{v}(t)\underline{v}(0)\rangle \sim e^{-\gamma t}$

Fokussiere nun von vornherein auf Zeiten jenseits der Relaxationszeit τ!

$\Rightarrow$ Setze $\underline{v} = \text{const}$ (denn $\langle \underline{v}(t)\underline{v}(0)\rangle \approx 0$)

(Fluktuation der Geschw. sind vernachlässigbar)

$$\rightarrow \boxed{0 = -\gamma \underline{v} + \underline{f}}$$

überdämpfte Langevin-Gleichung

oder „Brown'sche Dynamik":

anders ausgedrückt:

$$\gamma = \frac{6\pi R \eta}{m} \gg 1$$

Viskosität

System ist dominiert durch Reibung

genauer: Reibungskräfte sind viel stärker als "Inertialkräfte"

Term proportional $\dot{v}$ kann gegenüber Term proportional zu $\underline{v}$ vernachlässigt werden!

Überdämpfte Langevin-Gl. ist vor allem für Kolloidsuspension mit großen Kolloide (Mikrometerbereich) wichtig!

Schreibe die Gleichung wie folgt um:

$$\gamma \underline{v} = \underline{f}(t)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\gamma\,\dot{\underline{r}}(t) = \underline{f}(t)}$$

$\Rightarrow$ dynamische Variable ist ~~...~~ jetzt $\underline{r}(t)$ statt $\underline{v}(t)$ wie in der konventionellen Langevin-Dynamik!

Bemerkungen

- Die Gleichung $\gamma\,\dot{\underline{r}} = \underline{f}(t)$ ist mathematisch ein sog. "Wiener-Prozess" (benannt nach dem Mathematiker N. Wiener)

- Geschwindigkeitskorrelation sind jetzt offensichtlich irrelevant, betrachte gleich mittleres Verschiebungsquadrat $\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle$

benutze: $$\underline{r}(t) - \underline{r}(0) = \Delta \underline{r}(t) \overset{\text{aus } \gamma\dot{r} = \underline{f}}{=} \frac{1}{\gamma}\int^{t} dt'\, \underline{f}(t')$$

$$\langle (\underline{r}(t) - \underline{r}(0))^2 \rangle_{eq}$$

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

$$= \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \underbrace{\underbrace{\underbrace{\langle \underline{f}(t') \cdot \underline{f}(t'') \rangle_{eq}}_{(3\Gamma \delta(t'-t''))_{eq}}}_{3 \frac{2\gamma k_B T}{m} \delta(t'-t'')}}_{\frac{6\gamma k_B T}{m} \cdot 1}$$

$$= \frac{1}{\gamma^2} \frac{2\gamma k_B T}{m} t = 6 \frac{k_B T}{\gamma m} t = 6 D t$$

Aus der überdämpften Langevin-Gl. erhalten wir also für alle Zeiten eine lineare (diffusive) Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats!

III.4. Allgemeine Langevin-Gleichung

betrachte Vektor von dynamischen Variablen $\underline{x}(t)$ mit Komponenten $i = 1, \dots, M$

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

(*)

Zufallskraft!

speziell: a) nicht-überdämpfte Langevin-Gl.

$$\dot{\underline{v}} = -\gamma \underline{v} + \underline{f}$$

$$\underline{x} \longrightarrow \underline{v}(t)$$

$$\underline{h} \longrightarrow -\gamma \underline{v} \quad , \quad D_{ij} = \delta_{ij}$$

b) nicht-überdämpfte Langevin-Gl. mit zusätzl. Ortsabhängigem Potential

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

$$\dot{\underline{v}} = -\gamma \underline{v} \underbrace{-\nabla U(\underline{r})}_{\text{Konservative Kraft}} + \underline{f}$$

$\Rightarrow \underline{x}$ 6-dim. Vektor !!

$$\underline{x}(t) = \begin{pmatrix} (\underline{r})_x \\ (\underline{r})_y \\ (\underline{r})_z \\ (\underline{v})_x \\ (\underline{v})_y \\ (\underline{v})_z \end{pmatrix}$$

$$\underline{h} = -\gamma \underline{v} - \nabla U(\underline{r})$$

$$D_{ij} = d_{ij}$$

c) überdämpfte (Brownsche) Dynamik

$$\gamma \dot{\underline{r}} = \underline{f}(t)$$

oder $\gamma \dot{\underline{r}} = -\nabla U(\underline{r}) + \underline{f}(t)$

$$\underline{x}(t) = \underline{r}(t) \quad \text{3-dim. Vektor}$$

$$\underline{h} = \frac{1}{\gamma}(-\nabla U(\underline{r}))$$

$$D_{ij} \sim d_{ij}$$

Zum Rauschterm in der verallgemeinerten Langevin-Gl.

$$\sum_{j=1}^{M} D_{ij}(\underline{x},t)\, f_j(t)$$

bisher haben wir nur den Fall betrachtet, dass D_{ij} <u>unabhängig</u> von $\underline{x}$ (und von t) !!

Es gibt auch Fälle, wo D_{ij} selbst von $\underline{x}(t)$ abhängt!!

(z.B. bei der Rotationsdynamik eines anisotropen kolloidalen Teilchens

Zufallsterm koppelt multiplikativ an die dyn. Variable heran!!

$\underline{u}(t)$: $\quad \dot{\underline{u}}(t) = \underline{T}(t) \times \underline{u}(t)$

Einheitsvektor charakterisiert Richtung

Zufälliges Drehmoment

$\Rightarrow$ Solche Fälle bezeichnet man mit „multiplikatives Rauschen"

III.5. Fokker-Planck und Smoluchowski-Gleichung

Frage: Suche Gleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte eines Kolloidsystems mit Wechselwirkungen

$\Leftrightarrow$ Verallgemeinerung der Standard-Diffusionsgleichung

Hier keine strenge Herleitung (s. dafür z.B. VL Statist. Physik II (Nichtgleichgewicht) und Buch von H. Risken "Fokker-Planck equation")

nur skizzenhaft!

Ausgangspunkt

Master-Gl. Zeitl. Veränderung einer Wahrscheinlichkeitsdichte auf Basis von Übergangswahrscheinlichkeit (kann entweder diskret oder kontinuierlich formuliert werden)

in einer Dimension: (also $\underline{x}(t) \to x(t)$)

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \underbrace{\int dx'}_{\text{Integral}} \Big[\overbrace{W(x;x',t)\, P(x',t)}^{\text{Gewinnterm}} - W(x';x,t)\, P(x,t) \Big]$$

$W(x;x',t)$: Übergangswahrsch. für Prozesse von x' nach x

Beachte:

Die Master-Gl. gilt in dieser Formulierung nur ~~von~~ für Markov-Prozesse (keine Gedächtniseffekte)

Annahme:

Die Übergangswahrsch. sind nur dann signifikant von Null verschieden, wenn x' sehr dicht an x ist

d.h. $\Delta = x - x'$ klein

Dann kann man die Übergangswahrsch.

W ~~Ü~~ in Δ entwickeln

„Kramers-Moyal-Entwicklung" (Entwicklung für kleine Sprungweite)

(**)

Resultat:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \hat{K}^{(n)}(x,t)\, P(x,t)}$$

$\hat{K}^{(n)}(x,t)$: Kramers-Moyal-Koeffizienten n-ter Ordnung

$$\tilde{K}^{(n)}(x,t) = \frac{1}{n!}\int_{-\infty}^{\infty} du\, u^n\, W(x+u; x,t)$$

und $u = x - x' = \Delta$

alternative (äquivalente) Definition:

$$K^{(n)}(x,t) = \frac{1}{n!}\lim_{\tau\to 0} \left\langle \left(x(t+\tau) - x(t)\right)^n \right\rangle$$

es gilt: $\tilde{K}^{(n)} = K^{(n)}$ — direkt berechenbar aus der Langevin-Gleichung!

- Nehme nun weiter an, daß die Übergangswahrsch. W so schnell mit Δ abfalle, daß $\tilde{K}^{(n)} \approx 0$, $n \geq 3$

exakt

- Man kann zeigen, dass $K^{(n)} = 0$, $n \geq 3$,

  falls die Zufallskräfte in der Langevin-Gl. Gauss-verteilt sind!

Fokker-Planck-Gleichung

Resultierende Gleichung:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \left[-\frac{\partial}{\partial x} K^{(1)}(x,t) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} K^{(2)}(x,t) \right] P(x,t)}$$