10.2 Langevin-Gleichung

- $$\boxed{\underline{u} = \underline{\underline{M}}\left[\underline{F} + \underline{\Gamma}(t)\right]} \quad (10.15)$$

stochastische Kraft: $\langle \underline{\Gamma} \rangle = 0$

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

- Veranschaulichung: ein Teilchen, 1D, mit Masse m:

$$m\dot{u} + \gamma u = \Gamma(t) \quad (10.23)$$

(i) direkte Herleitung von FD-Theorem (10.21): $\tau = \frac{m}{\gamma}$

Lsg. von (10.23): $u(t) = \underbrace{u(0)\, e^{-t/\tau}}_{\text{Lsg. homog. DGl.}} + \underbrace{\frac{1}{m}\int_0^t e^{-(t-t')/\tau}\, \Gamma(t')\, dt'}_{\text{partikuläre Lsg. aus Variation der Konstanten}}$

Ziel: Gleichverteilungssatz anwenden!

$$\langle |u(t)|^2 \rangle \underset{\langle\Gamma\rangle=0}{=} u^2(0)\, e^{-2t/\tau} + \frac{1}{m^2}\int_0^t\!\!\int_0^t e^{-(2t-t'-t'')/\tau} \underbrace{\langle \Gamma(t')\Gamma(t'')\rangle}_{2q\,\delta(t'-t'')} dt'dt''$$

$$\xrightarrow[\text{Impuls rel. ins GG.}]{t \gg \tau} \langle |u(t)|^2 \rangle = \frac{2q}{m^2}\int_0^t e^{-2(t-t')/\tau}\, dt'$$

$$= \frac{q}{m^2}\tau\, e^{-2(t-t')/\tau}\Big|_0^t \quad \underset{e^{-2t/\tau} \ll 1}{t \gg \tau} \qquad \frac{q}{m\gamma} \overset{!}{=} \frac{k_B T}{m}$$

$\tau = \frac{m}{\gamma}$ Gleichverteilungssatz

$$\longrightarrow \boxed{q = k_B T \gamma} \quad (10.24)$$

$\ldots \; 2q$ = Vorfaktor von (10.21)

(ii) diffusive Bewegung: $m \longrightarrow 0$

$$\langle u(t_1)\, u(t_2) \rangle \underset{(10.23)}{=} \frac{1}{\gamma^2} \langle \Gamma(t_1)\Gamma(t_2) \rangle \overset{(10.24)}{=} \frac{2k_B T}{\gamma} \delta(t_1 - t_2)$$

mittleres Verschiebungsquadrat: $x(0) = 0$

$$\langle x^2(t) \rangle = \left\langle \left(\int_0^t u(t_1)\, dt_1\right)\left(\int_0^t u(t_2)\, dt_2\right) \right\rangle$$

$$= \int_0^t\!\!\int_0^t \langle u(t_1)\, u(t_2) \rangle\, dt_1\, dt_2$$

$$\boxed{\langle x^2(t)\rangle = 2D_0\, t \quad , \quad \underbrace{D_0 = \frac{k_BT}{\gamma}}} \quad (10.25)$$

... diffusive Bewegung Einstein-Relation

10.3 Kramers-Moyal-Entwicklungskoeffizienten

- Motivation:
  (1) Signaturen der stochast. Bewegung
  (2) Zugang zu Brownscher Dynamik Simulation [s. Kap. 10.4]
  (3) " Fokker-Planck-Gl. für Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\underline{X},t)$ [s. Kap. 11]

- Definition: mit $\underline{X} = \underline{X}(t)$
  und $[\ldots]^n = [\;] \otimes \ldots \otimes [\;]$ (n-faches Tensorprodukt)

$$\boxed{D^{(n)}(\underline{X}) = \underbrace{\frac{1}{n!}\lim_{\tau\to 0}\frac{1}{\tau}}_{\text{Kurzzeit-verhalten}} \underbrace{\langle [\underline{X}(t+\tau) - \underline{X}]^n \rangle}_{\text{Momente n-ter Ordnung}}}$$

Bem.: (1) $\underline{D}^{(1)}(\underline{X})$ ... Vektor $\longrightarrow$ Driftbewegung $[\langle[\ldots]\rangle \sim \tau]$

(2) $\underline{\underline{D}}^{(2)}(\underline{X})$ ... Tensor 2. Stufe $\longrightarrow$ diffusive Bewegung $[\langle[\;]\otimes[\;]\rangle \sim \tau\,!]$

(3) hier: $\underline{\underline{D}}^{(n)}(\underline{X}) = 0, \quad n \geq 3 \quad$ [s.u.]

(4) falls $D^{(n)}(\underline{X}) \neq 0, \; n \geq 3 \longrightarrow$ nichttriviale Dynamik

Bsp.: $\langle [X(t+\tau) - X]^2 \rangle \sim \tau^\alpha$

$\alpha > 1$ ... Superdiffusion $\longrightarrow D^{(2)}(\underline{X}) = 0\,!$

$\alpha < 1$ ... Subdiffusion $\longrightarrow D^{(2)}(\underline{X}) = \text{"}\infty\text{"}\,!$

• Berechnung von $\underline{D}^{(1)}$ und $\underline{\underline{D}}^{(2)}$ für $\underline{u} = \underline{\underline{M}}\,[\underline{F} + \underline{\Gamma}(t)]$ (10.15)

(i) Betrachte System-Trajektorie, Start bei $X = X(t)$:

$$\underline{X}(t+\tau) - \underline{X} = \int_t^{t+\tau} \underline{u}(\underline{X}(t'))\, dt'$$

$$= \int_t^{t+\tau} \underline{\underline{M}}(\underline{X}(t'))\,[\underline{F}(\underline{X}(t')) + \underline{\Gamma}(t')]\, dt' \quad (10.27)$$

generelles Problem:

$$\int_t^{t+\tau} \underline{\underline{M}}(\underline{X}(t'))\,\underline{\Gamma}(t') \;\xcancel{\longrightarrow}\; \underline{\underline{M}}(\underline{X}(?))\,\underbrace{\underline{\Gamma}(?)}_{\text{hochgradig singulär}}\,\tau$$

... nicht praktikabel für numerische Integration

Ausweg: Arbeite mit Wiener-Inkrement $W(\tau) = \int_t^{t+\tau} \Gamma(t')\, dt'$

$\longrightarrow$ Stieltjes-Integral

mit Ito, Stratonovich Interpretation [s. Kap. 11]

(ii) Ziel: in (10.27) $\underline{\underline{M}}, \underline{F}, \ldots$ bei $\underline{X} = \underline{X}(t)$

$\longrightarrow$ Taylor-Entwicklung

$$\left.\begin{array}{ll} \text{mit } \underline{\underline{M}}(\underline{X}) = \underline{\underline{M}}, & \underline{\nabla} \otimes \underline{\underline{M}}(\underline{X}) = \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}} \\ \underline{F}(\underline{X}) = \underline{F}, & \underline{\nabla} \otimes \underline{F}(\underline{X}) = \underline{\nabla}\,\underline{F} \\ \underline{X}(t') - \underline{X} = \Delta\underline{X}' & \end{array}\right\} (10.28)$$

$$\left.\begin{array}{l} \underline{\underline{M}}(\underline{X}(t')) = \underline{\underline{M}} + \Delta\underline{X}' \cdot \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}} \\ \underline{F}(\underline{X}(t')) = \underline{F} + \Delta\underline{X}' \cdot \underline{\nabla}\,\underline{F} \end{array}\right\} (10.29)$$

(10.29) in (10.27) $\longrightarrow$ iterative Berechnung von (10.27):

$$\underline{X}(t+\tau) - \underline{X} = \int_t^{t+\tau} [\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \Delta\underline{X}' \cdot \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}}\;\underline{F} + \underline{\underline{M}}(\Delta\underline{X}' \cdot \underline{\nabla})\underline{F} + \ldots]\, dt' \quad (10.30)$$

$$+ \int_t^{t+\tau} [\underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t') + \Delta\underline{X}' \cdot \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}}\;\underline{\Gamma}(t') + \ldots]\, dt'$$

$D^{(1)}(\underline{X})$

$D^{(2)}(\underline{X})$

mit $\Delta\underline{X}' = \underline{X}(t') - \underline{X} = $ (10.30) mit $t+\tau \to t'$

$$= \int_t^{t'} [\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \Delta\underline{X}'' \cdot \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}}\;\underline{F} + \ldots]\, dt''$$

$$+ \int_t^{t'} [\underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t'') + \Delta\underline{X}'' \cdot \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}}\,\Gamma(t'') + \ldots\, dt''$$

mit $\Delta\underline{X}'' = \ldots$

$\longrightarrow$ $\underline{X}(t+\tau) - \underline{X} = $ Summe von Vielfachintegralen $\iiint \ldots dt'\,dt'' \ldots$

(iii) Beiträge zu $\underline{D}^{(1)}(\underline{X})$ und $\underline{\underline{D}}^{(2)}(\underline{X})$? nur Terme $\sim \tau$

(1) $\int_t^{t+\tau} \underline{\underline{M}}\,\underline{F}\,dt' \sim \tau$ .... Einfachintegrale

(2) $\int_t^{t+\tau}\!\!\int_t \underbrace{\langle \underline{\Gamma}(t') \otimes \underline{\Gamma}(t'')\rangle}_{\delta(t'-t'')} \dots\, dt'\,dt'' \sim \tau$ ... „Zweifachintegral"

sonstige Mehrfachintegrale $\longrightarrow O(\tau^2)$!

(iv) Bedingung:

(1) $\underline{D}^{(1)}(\underline{X})$? $\langle \underline{X}(t+\tau) - \underline{X}\rangle$ bis $O(\tau)$

$$\longrightarrow \langle \underline{X}(t+\tau) - \underline{X}\rangle = \tau\, \underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \int_t^{t+\tau}\int_t^{t'} \underbrace{\langle \underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t'') \cdot \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t')\rangle}\, dt'\,dt''$$

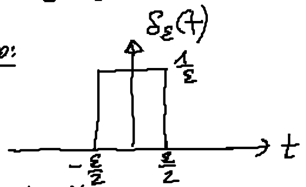
$$= \langle M_{kl}\,\Gamma_l(t'')\,\nabla_k M_{ij}\,\Gamma_j(t')\rangle$$

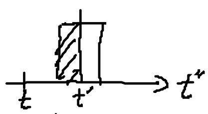
$$\overset{(10.21)}{=} M_{kl}\,\nabla_k M_{ij}\; 2k_BT\, \underbrace{M^{-1}_{lj}}_{\rightarrow\,\delta_{kj}}\; \delta(t'-t'')$$

$$\langle \underline{X}(t+\tau) - \underline{X}\rangle = \tau\, \underline{\underline{M}}\,\underline{F} + 2k_BT\, \underbrace{\nabla_j M_{ij}}_{(\mathrm{div}\,\underline{\underline{M}})_i} \underbrace{\int_t^{t+\tau}\int_t^{t'} \delta(t'-t'')\,dt''\,dt'}_{\text{Physiker: } = \frac{1}{2}\tau}$$

denn: $\delta(t) = \lim_{\varepsilon\to 0} \delta_\varepsilon(t)$ mit $\delta_\varepsilon(t)$ symmetrisch um $t=0$

Bsp:





$$\text{also } \int_t^{t+\tau}\int_t^{t'} \delta(t'-t'')\,dt' = \lim_{\varepsilon\to 0} \int_t^{t+\tau} \underbrace{\int_t^{t'} \delta_\varepsilon(t'-t'')\,dt''}_{\frac{1}{2}}\,dt'$$

$$= \frac{1}{2}\tau$$

$$\longrightarrow \langle \underline{X}(t+\tau) - \underline{X}\rangle = \tau\left(\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + k_BT\,\mathrm{div}\,\underline{\underline{M}}\right) \quad (10.32)$$

$$\xrightarrow{(10.26)} \boxed{\underline{D}^{(1)}(\underline{X}) = \underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \underbrace{k_BT\,\mathrm{div}\,\underline{\underline{M}}}_{\substack{\text{rauschinduzierte} \\ \text{Driftbewegung } \sim\, k_BT\,!}}} \quad (10.33)$$

(2) $\underline{\underline{D}}^{(2)}(\underline{X})$? $\longrightarrow \langle [\underline{X}(t+\tau)-\underline{X}]^2\rangle$ bis $O(\tau)$

$$\longrightarrow \langle [\underline{X}(t+\tau)-\underline{X}]^2\rangle = \int_t^{t+\tau}\int_t^{t+\tau} \underbrace{\langle \underline{\underline{\mu}}\,\underline{\Gamma}(t') \otimes \underline{\underline{\mu}}\,\underline{\Gamma}(t'')\rangle}_{\langle \mu_{ik}\Gamma_k(t')\mu_{jl}\Gamma_l(t'')\rangle}\, dt'dt''$$

$$\overset{(10.21)}{=} 2k_BT\,\mu_{ik}\,\mu_{jl}\,\mu^{-1}_{kl}\,\delta(t'-t'') \qquad \mu_{ik}\mu^{-1}_{kl} \longrightarrow \delta_{il}$$

$$= 2k_BT\,\mu_{ij}\,\delta(t'-t'')$$

$$\longrightarrow \boxed{\langle [\underline{X}(t+\tau)-\underline{X}]^2\rangle = 2k_BT\,\underline{\underline{\mu}}\,\tau} \quad (10.34)$$

... Kurzzeitdiffusion!

$$\boxed{\underline{\underline{D}}^{(2)}(\underline{X}) = k_BT\,\underline{\underline{\mu}} = \underline{\underline{D}}(\underline{X})} \quad (10.35)$$

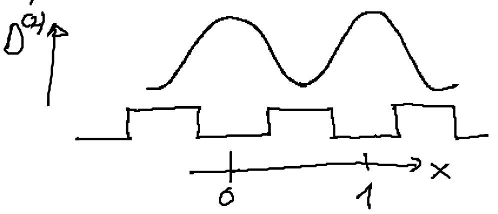
damit: $$\boxed{\underline{D}^{(1)}(\underline{X}) = \frac{1}{k_BT}\,\underline{\underline{D}}\,\underline{F} + \operatorname{div}\underline{\underline{D}}} \quad (10.36)$$

(3) $D^{(n)}(\underline{X}) = 0, \quad n \geq 3$

Grd.: $\langle [\underline{X}(t+\tau)-\underline{X}]^n\rangle$ generiert nur Terme $O(\tau^2)$

$\longrightarrow$ Langevin Gl. $\underline{U} = \underline{\underline{\mu}}(\underline{F} + \underline{\Gamma}(t))$ vollständig bestimmt durch $\underline{D}^{(1)}, \underline{\underline{D}}^{(2)}$!! (10.37)

- Anmerkung zu rausch ind. Drift:
  - (i) kein direkter exp. Nachweis!
  - (ii) reine 2-Teilchen-hydrodynamische Wechselwirkungen: $\operatorname{div}\underline{\underline{D}} = 0$ für identische Teilchen! (o.B.)
  - (iii) strukturierte Oberflächen:



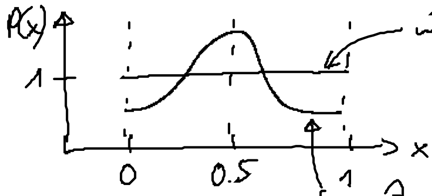
$$\approx D_0\left(\tfrac{1}{2} + \cos^2\pi x\right)$$

$$\longrightarrow \frac{\partial}{\partial x} D^{(2)} = -D_0\pi \sin 2\pi x$$

wichtig!

Computersimulation: Grassia, ... J. Fluid Mech. 282, 373 (1995)

$P(x)$ ... Wahrscheinlichkeitsverteilung für Kolloid



mit $\frac{\partial}{\partial x} D^{(2)}$!!

$P(x)$ kann nicht von dynamischer Größe abhängen!

ohne $\frac{\partial}{\partial x} D^{(2)}$ ... unphysikalisch

(iv) Teilchen nahe Wand:

$$\dot{x} = \mu\left[-f + \Gamma(t)\right]$$

$$\mu = \mu_0 x \quad , \quad \mu_0 = \frac{1}{3\pi\eta a^2} \quad \text{[s. (6.22)]}$$

ohne $\Gamma(t)$: $\quad \dot{x} = -\mu_0 x f$

$$\longrightarrow x(t) = x(0)\, e^{-t/\tau}, \quad \tau = (\mu_0 f)^{-1}$$

... Relaxation von $x(0) \longrightarrow x = 0$!

mit $\Gamma(t)$: $\quad D^{(1)} = \mu F + k_B T \frac{\partial}{\partial x}\mu$

$$\longrightarrow D^{(1)} = \mu_0 (k_B T - x f)$$

$$D^{(2)} = k_B T \mu_0 x$$

(a) Kolloide: $a = 1\mu m$, $\eta = 10^{-3} \frac{kg}{ms}$, $k_B T = 4 \cdot 10^{-21}\, Nm$

$\Delta\rho = 10 \frac{kg}{m^3} = 1\% \rho$ – Dichteunterschied Teilchen/Flüssigkeit

$$\longrightarrow \mu_0 = 10^{14} \frac{s}{kg\, m} \;, \mu_0 k_B T = 0{,}4 \frac{\mu}{s}$$

$$x f = 1\mu m \cdot \underbrace{\Delta\rho \tfrac{4\pi}{3} a^3 g}_{\text{Gewichtskraft}} = 4 \cdot 10^{-22}\, Nm < k_B T$$

$\longrightarrow \mu_0 k_B T$ in $D^{(1)}$ ist wichtig

(b) nm-Skala: $a = 1nm$ ....

$$x f = 1nm\ 1pN = 10^{-21}\, Nm \approx k_B T$$

$$\longrightarrow D^{(1)} \lesssim 0 \ !!!$$