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)

⇒ Geschwindigkeitsverteilung:

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

⇒ Geschwindigkeitsautokorrelationsfkt.: $\langle\langle v_\alpha(t_1) v_\beta(t_2)\rangle\rangle_{eq}$

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

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

Frage 3: Fluktuationen der Teilchenpositionen?

betrachte dazu wieder die Größe

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

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

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 (wg. Maxwell-Boltzmann!) um den Mittelwert Null

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

D.h. das Teilchen ruht!

Korrelationen der Teilchenverschiebung

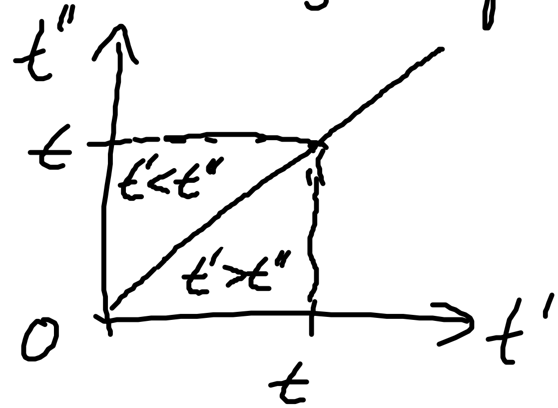
$$\langle \Delta r_\alpha(t)\, \Delta r_\beta(t)\rangle_0$$

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

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

$$\xrightarrow{\text{Gleichgewicht}} = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \,\delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma|t'-t''|}$$

betrachte das Integrationsgebiet



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

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

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

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

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

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

Betrachte Limes großer Zeiten.

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

Relaxationszeit für die Geschwindigkeit

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

Damit:

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

linear in der Zeit!

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

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:

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

[illegible]

Verallgemeinerung:

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

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!

---

(2) Computersimulationen eines Vielteilchensystems (z.B. Kolloidsystem) mit Dissipative Particle Dynamics (DPD)

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

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

Annahme hier: Die Reibungs- und Zufallskräfte sind unbeeinflusst von den Wechselwirkungen!

Dissipative Particle Dynamics

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

wobei

$$\underset{\text{Reibung}}{\underline{F}_{ij}^{\text{Diss}}} = - \gamma_{ij} \, \underset{\substack{\uparrow \\ \text{abstandsabhängige} \\ \text{Funktion}}}{w^D(r_{ij})} \left(\left(\underline{v}_i - \underline{v}_j \right) \cdot \hat{\underline{e}}_{ij} \right) \cdot \hat{\underline{e}}_{ij}$$

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

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

$$\underline{F}_{ij}^{\text{Random}} = \omega^R(r_{ij})\, \underbrace{f_{ij}}_{\text{Skalar}}\, \underbrace{\underline{\hat{e}}_{ij}}_{(\underline{r}_i - \underline{r}_j)/r_{ij}} \qquad \text{Zufallskraft}$$

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

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

Zurück zu

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

<u>Spezialfälle</u>

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