Wh: FDT : $\frac{\Gamma}{2\gamma} = \frac{k_B T}{m}$

$$\langle f_\alpha(t) f_\beta(t') \rangle = \Gamma\, \delta(t-t')$$

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

$$\langle v_\alpha^2(t) \rangle_{eq} = \frac{k_B T}{m}$$

mittleres Verschiebungsquadrat

$$\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle = \langle (\underline{r}(t) - \underline{r}(0))^2 \rangle \quad ??$$

$$\Delta \underline{r}(t) = \int_0^t dt' \, \underline{v}(t')$$

Stochastische Mittelung
(noch nicht therm. Gleichgewicht!)

$$\langle \Delta \underline{r}(t) \rangle_{0,0} = \int_0^t dt' \, \langle \underline{v}(t') \rangle_0$$

halte $\underline{r}_0$ und $\underline{v}_0$ fest

$$= \underline{v}_0 \int_0^t dt' \, e^{-\gamma t'}$$

$$= \frac{1}{\gamma} \underline{v}_0 \left(1 - e^{-\gamma t}\right)$$

$$\xrightarrow[t \to \infty]{} \frac{1}{\gamma} \underline{v}_0 = \text{const}$$

Betrachte nun therm. Gleichgewicht

$\Rightarrow$ Die Anfangsgeschwindigkeit $\underline{v}_0$ ist selbst gaussverteilt um den Mittelwert Null!

(Maxwell-Boltzmann-Verteilung)

$$\Rightarrow \langle \underline{v}_0 \rangle_{eq} = 0$$

$$\Rightarrow \langle\langle \Delta \underline{r}(t) \rangle\rangle_{eq} = 0$$

Interpretation:

Im thermischen Mittel ruht das Teilchen!

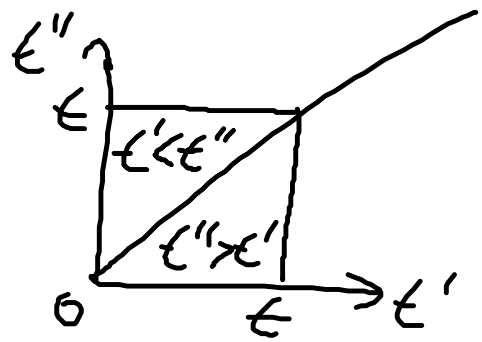
Verschiebungskorrelation

$$\langle \Delta r_\alpha(t) \, \Delta r_\beta(t) \rangle$$ stochast. Mittelung

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

$$\underset{\substack{\uparrow \\ \text{therm.} \\ \text{Gleichgewicht} \\ \langle \ldots \rangle_{eq}}}{=} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \, \delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma |t'-t''|}$$

Integrationsgebiet



Da der Integrand symmetrisch in $t'-t''$ ist, genügt es, über ein Dreieck zu integrieren

$$\Rightarrow \langle \Delta N_\alpha(t) \Delta N_\beta(t') \rangle_{eq}$$

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

integriere über das untere Dreieck

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

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

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

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

speziell $\alpha=\beta$

$$\underbrace{\left\langle \left(\Delta \underline{r}(t)\right)^2\right\rangle}_{\sum_{\alpha=1}^{3}\left\langle \left(\Delta r_\alpha(t)\right)^2\right\rangle} = \frac{6 k_B T}{m\gamma}\left(t-\frac{1}{\gamma}\left(1-e^{-\gamma t}\right)\right)$$

Limes grosser Zeit

$$t \gg \underset{\uparrow}{\tau} = \frac{1}{\gamma}$$

Relaxationszeit

$$\Rightarrow e^{-\gamma t} \longrightarrow 0$$

und $\frac{1}{\gamma} = \tau$ vernachlässigbar gegen t

$$\lim_{t \to \infty} \langle \Delta N_\alpha(t) \Delta N_\beta(t) \rangle_{eq} \to 2 \delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{m\gamma} t$$

linear in der Zeit!

benutze noch:

$$\gamma = \frac{k_B T}{Dm}$$

$$\frac{k_B T}{m\gamma} = \frac{\cancel{k_B T}\, D \cancel{m}}{\cancel{m}\, \cancel{k_B T}} = D$$

$$\Rightarrow \langle \Delta N_\alpha(t) \Delta N_\beta(t) \rangle_{eq} \xrightarrow[t \to \infty]{} 2 \delta_{\alpha\beta} D t$$

$$\Rightarrow \langle (\Delta \underline{N}(t))^2 \rangle \xrightarrow[t \to \infty]{} 6 D t$$

Für große Zeiten erhält man also das bekannte Ergebnis aus der Diffusionsgleichung

<u>Kleine Zeiten:</u>

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

$$\approx \frac{1}{\gamma}\left(\cancel{1}-\cancel{1}+\gamma t-\frac{1}{2}\gamma^2 t^2+O(t^3)\right)$$

$$= t-\frac{1}{2}\gamma t^2+O(t^3)$$

$$\Rightarrow \langle(\Delta \underline{r}(t))^2\rangle_{eq} \xrightarrow[t\text{ klein}]{} 6\frac{k_BT}{m\gamma}\left(\cancel{t}-\cancel{t}+\frac{1}{2}\gamma t^2+O(t^3)\right)$$

$$\langle(\Delta \underline{r}(t))^2\rangle_{eq} \xrightarrow[t\text{ klein}]{} 3\frac{k_BT}{m}t^2+O(t^3)$$

also ballistisches Verhalten ($\sim t^2$)

für kleinen Zeiten!

Zum Verhalten: Newton-Dynamik freier Teilchen
(kein Rauschen, keine Reibung)

$$\underline{r}(t) = \underline{v} \cdot t$$

$$\underline{v} = \text{const}$$

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

$$\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle_{eq} = \langle \underline{v}^2 t^2 \rangle_{eq}$$

$$= \langle \underline{v}^2 \rangle_{eq} \, t^2$$

$$= 3 \frac{k_B T}{m}$$

Bemerkung: Ballistisches Verhalten sieht man auch in wechselwirkenden Systemen, da für ~~kleine~~ kurze Zeiten sich die Teilchen nicht "sehen"!

I. 6. Verallgemeinerte Langevin-Gleichung

bisher:

Langevin-Gleichung mit einer skalaren oder vektoriellen Variable, linear

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

Verallgemeinerung

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

$i = 1, \dots, M$

$$\{\underline{x}(t)\} = x_1(t), x_2(t), \dots, x_M(t)$$

Satz der Variablen

Nehme wieder an, daß die $f_i(t)$ Zufallsvariablen sind

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

$$\langle f_i(t) f_j(t') \rangle = \Gamma_i \delta_{ij} \delta(t - t')$$

Bemerkungen:

- Die Funktionen h_i müssen nicht notwendigerweise linear in den $x_i(t)$ sein!

- Zum Rauschterm:

  - $D_{ij} = \text{const}$ „additives Rauschen"
    (wie bei der konventionellen Langevin-Gleichung)

  - D_{ij} hängt ~~tatsächlich~~ von den x_i ab
    $\Rightarrow$ „multiplikatives Rauschen"

Schwierigkeit:
f springt in jedem Zeitschritt und damit auch x_i

Frage: Für welchen Wert von x_i muß man D_{ij} auswerten?
$\rightarrow$ später

Beispiele für verallgemeinerte Langevin-Gleichungen

① Vielteilchensystem mit Dissipative Particle Dynamics (DPD)

$$\dot{\underline{v}}_i = \sum_{j=1}^{N} \left(\underline{F}_{ij}^{\text{Konservativ}} + \underline{F}_{ij}^{\text{Reibung}} + \underline{F}_{ij}^{\text{Random}} \right)$$

Rauschen

$(i = 1, \dots, 3N)$ — N: Teilchenzahl

$$\underline{F}_{ij}^{\text{Konservativ}} = -\nabla_{ij} U(r_{ij})$$ Gradient eines Wechselwirkungspotential

$$\underline{F}_{ij}^{\text{Diss}} = -\gamma_{ij}\, w^D(r_{ij}) \left(\underline{v}_{ij} \cdot \hat{\underline{r}}_{ij} \right) \hat{\underline{r}}_{ij}$$

Reibung

$$\underline{v}_{ij} = \underline{v}_i - \underline{v}_j$$

$$\hat{\underline{r}}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \left(\underline{r}_i - \underline{r}_j \right)$$

Die Reibungskraft koppelt an benachbarte Teilchen! $w^D(r_{ij})$ ist Gewichtsfunktion

---

$$\underline{F}_{ij}^{\text{Random}} = w^R(r_{ij})\, \xi_{ij}\, \hat{\underline{r}}_{ij}$$ multiplikatives Rauschen!

Die Zufallskraft hängt von den Teilchenpositionen ab, $w^R(r_{ij})$ ist andere Gewichtsfunktion, und $\langle \xi_{ij} \rangle = 0$

FDT:

$$\Gamma_{ij} = 2\gamma_{ij} k_B T$$

Varianz der Zufallskraft und $[w^R(r_{ij})]^2 \overset{?}{=} w^D(r_{ij})$

Pep Español 1999

DPD ist aktuell vielbenutzte Simulationsmethode für Vielteilchensystem

(2) Teilchen mit Orientierungsfreiheitsgraden, Dynamik des Orientierungsvektors

Für $\underline{u}$ kann man Langevin-Gl. aufstellen, diese enthält multiplikatives Rauschen (genaue Behandlung → Übung)

(3)

Nichtlineare Reibung

F. Schweitzer, W. Ebeling, Phys. Rev. Lett. <u>80</u>, 5044 (1998)

Modell für <u>aktives</u> Brown'sches Teilchen (Biologie!)

Diese nehmen Energie auf aus einem Reservoir und wandeln ein Teil in gerichtete Bewegung um

BWGL:

$$\underbrace{\dot{p}}_{\text{Impuls}} = m\dot{v} = \overbrace{-\gamma p + \frac{q}{\chi + (p/m)^2}\, p}^{\text{nichtlineares Reibungsterm}} + \underbrace{f(t)}_{\text{Rauschterm}}$$

q: parametrisiert Energieaufnahme ($q > 0$)

(~~es~~ nicht-aktives Teilchen: $q = 0$)

$\chi > 0$: Verhältnis von innerer Dissipation und umgewandelter Energie

Man findet

- Die Reibungskraft verschwindet

$$p_{\pm} = \pm m \left(\frac{q}{\gamma} - \chi \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= m v_{\pm}$$ — bevorzugte Geschwindigkeit des Teilchens (im ~~Lang~~ Langzeitlimes!!)

In diesem aktiven System relaxiert die Geschw. nicht zu Null!

$\Leftrightarrow$ die Impulsverteilung für $t \to \infty$ hat 2 Maxima!

↳ zu Maxwell-Boltzmann,

Zurück zur Gl. ⊛ (verallgemeinerte Langevin-Gl.)

Spezialfälle

a) $M=3 \implies \underline{v} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}$

$$\underline{h} = \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{pmatrix} = -\gamma \underline{v}$$

$$D_{ij} = \delta_{ij}$$

Dann folgt aus ⊛ die Langevin-Gl. ~~für~~, wie wir sie kennen!

b) Ornstein-Uhlenbeck-Prozess

$$\dot{x}_i(t) = -\sum_{j=1}^{M} \gamma_{ij} x_j(t) + f_i(t)$$

$i = 1, \dots, M$

- linear in x
- Rauschterm ist additiv

$$\gamma_{ij} = \gamma \, \delta_{ij} \Rightarrow$$ normale Langevin-Gl. (mit $x_i = v_i$, $d = 3$)

c) Ornstein-Uhlenbeck-Prozess mit $\gamma_{ij} = 0$

$$\boxed{\ddot{x}_i(t) = f_i(t)} \quad \circledast$$

„Wiener Prozess"

mit $\langle f_i \rangle = 0$

$$\langle f_i(t) f_j(t') \rangle = \Gamma \delta_{ij} \, \delta(t-t')$$

Häufig führt man ein:

$$W_i(\tau) = x_i(t+\tau) - x_i(t)$$

$$= \int_t^{t+\tau} dt' \, \dot{x}_i(t') \overset{\circledast}{=} \int_t^{t+\tau} dt' \, f_i(t')$$

also

$$W_i(\tau) = \int_t^{t+\tau} dt' \, f_i(t')$$

W_i ist wieder stochast. Variable

Bezug zur Brown'sche Bewegung

wir hatten: $\underline{\dot{v}} = -\gamma \, \underline{v} + \underline{f}$

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

Die Relaxationszeit für die Geschwindigkeit ist $\tau = \frac{1}{\gamma}$

(ersichtlich z.B. $\langle \underline{v}(t) \cdot \underline{v}(0) \rangle_{eq} = 3 \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma t}$)

~~Folgerung:~~ Annahme:

Für $t \gg \hat{\tau}$ kann der Term $\dot{\underline{v}} = \ddot{\underline{r}}$ in der Langevin-Gl. vernachlässigt werden!!

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

Überdämpfter Fall!!

$$\Rightarrow \gamma \underline{v} = \underline{f}$$

$\dot{\underline{r}} = v \Rightarrow \gamma \dot{\underline{r}} = \underline{f}$

$$\Leftrightarrow \dot{\underline{r}} = \frac{1}{\gamma} \underline{f}$$

$$\dot{x}_i(t) = \underbrace{\frac{1}{\gamma}}_{\text{Const}} f_i$$

Wiener Prozess!