IV.3 ~~I.5.2~~. Langevin-Gleichung:
Alternativer Zugang zur Brown'schen Bewegung

Betrachte wieder Brown'sches Teilchen mit Radius R, Masse m

Annahme: Teilchen hat Geschwindigkeit $\underline{v}$

→ (Stoke'sche) Reibungskraft

$$\underline{F}^R = -6\pi R\eta\,\underline{v}$$

Beachte: Falls nur diese Kraft vorhanden wäre, dann hätte man:

$$m\dot{\underline{v}}_i = \underline{F}_i^R = -6\pi R\eta\,\underline{v}_i$$

$$\Rightarrow \underline{v}_i(t) = \underline{v}_i(t_0)\, e^{-\gamma(t-t_0)} \qquad (*)$$

$$\text{mit } \gamma = \frac{6\pi R\eta}{m}$$

(*) impliziert exponentielles Abklingen der Geschwindigkeit

↯ zur Brown'schen Bewegung!

genauer: (*) gilt nur im Mittel → s. später

stattdessen beobachtet man auf der Ebene der Kolloidteilchen andauernde ungeordnete Bewegung durch Stöße mit den Lösungsmittelteilchen.

Letztere hat wiederum thermischen Ursprung → Wärmebewegung!

Das bedeutet

- verschiedene Komponente ($\alpha \neq \beta$) der stochast. Kraft sind unkorreliert, d.h. statistisch unabhängig
- Die Kraft ändert sich so schnell, daß ihre Werte zu versch. Zeiten ebenfalls unkorreliert sind!

("Korrelationszeit Null")

Physikal. Idee dahinter: Die Lösungsmi teilchen stossen so schn (10^{21} mal pro Sekunde), die resultierende Kraft auf Zeitskala der Kollision unko ist!

$\rightarrow$ Markov-Prozess!

(Beacht.: Idealisierte Annahme (real kommt es bei den Stößen zu Impulsübertrag auf die Lösungsmittelteilchen $\rightarrow$ Feedback-Effekte))

Zugehöriges Leistungsspektrum:

$$S_{\alpha\beta}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau\, e^{-i\omega\tau} \langle f_\alpha(0) \cdot f_\beta(\tau) \rangle$$

$$= \Gamma \delta_{\alpha\beta} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau\, e^{-i\omega\tau}\, \delta(\tau - 0) = \Gamma \delta_{\alpha\beta}$$

unabhängig von ω!

$\rightarrow$ "Weißes" Rauschen

(Alle Frequenzen (Farben) treten mit gleicher Häufigkeit auf)

Lösung der Langevin-Gleichung:

↳ inhomogene DGL für $\underline{v}(t)$
(linear, 1. Ordnung)

$$\dot{\underline{v}}(t) = -\gamma \underline{v}(t) + \underbrace{\underline{f}(t)}_{\text{Inhomogenität}}$$

allg. Lösung: setzt sich additiv aus der allg. Lösung des homogenen Problems plus spezielle Lösung des inhomogenen Problems ~~zu~~ zusammen. Letztere findet man durch Variation der Konstanten

$$\Rightarrow \underline{v}(t) = \underline{v}_0 \, e^{-\gamma(t-t_0)} \qquad \text{mit } \underline{v}_0 = \underline{v}(t=t_0)$$

$$+ \underline{g}(t)$$

mit $\dot{\underline{g}}(t) \overset{!}{=} -\gamma \underline{g} + \underline{f}$ Stammfunktion von $-\gamma$

Ansatz: $\underline{g}(t) = \underline{u}(t)\, e^{\overset{\frown}{-\gamma(t-t_0)}}$

einsetzen $\Rightarrow \dfrac{d\underline{u}}{dt} = e^{+\gamma(t-t_0)} \underline{f}(t)$

$\Rightarrow \dot{\underline{u}}(t) e^{-\gamma(t-t_0)} - \gamma \underline{u}(t) e^{-\gamma(t-t_0)} \overset{!}{=} -\gamma \underline{g} + \underline{f}$
$\Rightarrow \dot{\underline{u}}(t) = e^{\gamma(t-t_0)} \underline{f}$

$\Rightarrow \underline{u}(t) \doteq \displaystyle\int_{t_0}^{t} dt' \, e^{\gamma(t'-t_0)} \underline{f}(t')$

$$\Rightarrow \underline{v}(t) = \underline{v}_0 \, e^{-\gamma(t-t_0)} + e^{-\gamma(t-t_0)} \int_{t_0}^{t} dt' \, e^{\gamma(t'-t_0)} \underline{f}(t')$$

(*)

Folgerungen für Mittelwerte

betrachte:

$\langle \underline{v}(t) \rangle_0$ $\hat{=}$ Mittelwert über die stochastische Kraft mit der Anfangsbedingung, daß

$$\langle \underline{v}(t=0) \rangle_0 \overset{!}{=} \underline{v}_0$$

Im folgenden machen wir die Annahme, daß die stochast. Kraft und die Anfangsbed. unabhängig sind! (**)

Mittelung von (*):

$$\langle \underline{v}(t) \rangle_0 = \langle \underline{v}_0 \rangle_0 \, e^{-\gamma(t-t_0)} + e^{-\gamma(t-t_0)} \int_{t_0}^{t} dt' \, e^{\gamma(t'-t_0)} \langle \underline{f}(t) \rangle_0$$

benutze $\langle \underline{f}(t) \rangle_0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{obige Annahme (**)}}}{=} \langle \underline{f}(t) \rangle \doteq 0$

und $\langle \underline{v}_0 \rangle_0 = \underline{v}_0$ (da $\underline{v}_0 = \text{const}$)

$$\Rightarrow \langle \underline{v}(t) \rangle_0 = \underline{v}_0 \, e^{-\gamma(t-t_0)}$$

makroskopisch sichtbare Teilchenbewegung

Interpretation:

Die Geschwindigkeit $\underline{v}_0 = \underline{v}(t_0)$ wird exponentiell abgebaut. Das Teilchen strebt in einen Zustand, in dem es ruht $\hat{=}$ thermisches Gleichgewicht! $(\langle \underline{v} \rangle^{eq} = 0)$

betrachte nun die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfkt.
ausgehend von ⊛

Zunächst ergibt sich direkt: aus ⊛ (setze o.B.d.A. $t_0=0$)

$$
\begin{aligned}
v_\alpha(t_1)\,v_\beta(t_2) &= v_{0,\alpha} e^{-\gamma t_1}\; v_{0,\beta} e^{-\gamma t_2} \\
&+ e^{-\gamma t_1} e^{-\gamma t_2} \int_0^{t_1} dt'\, e^{\gamma t'} f_\alpha(t') \int_0^{t_2} dt'' e^{\gamma t''} f_\beta(t'') \\
&+ v_{0,\alpha} e^{-\gamma t_1} \cdot e^{-\gamma t_2} \int_0^{t_2} dt'' e^{\gamma t''} f_\beta(t'') \\
&+ v_{0,\beta} e^{-\gamma t_2}\; e^{-\gamma t_1} \int_0^{t_1} dt' e^{\gamma t'} f_\alpha(t')
\end{aligned}
$$

Mitteln über die stochastische Kraft
$\Rightarrow$ die beiden letzten Terme verschwinden, da
$v_{0,\alpha} = \text{const}$, $v_{0,\beta} = \text{const}$ und $\langle f_\alpha(t')\rangle = \langle f_\beta(t'')\rangle = 0$!

man erhält also:

$$
\langle v_\alpha(t_1)\, v_\beta(t_2)\rangle_0 - v_{0,\alpha} v_{0,\beta} e^{-\gamma(t_1+t_2)}
= e^{-\gamma(t_1+t_2)} \int_0^{t_1} dt' \int_0^{t_2} dt''\, e^{\gamma(t'+t'')} \langle f_\alpha(t') f_\beta(t'')\rangle
$$

benutze nun unsere Voraussetzung:

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

Weißes Rauschen

$$\Rightarrow \langle v_\alpha(t_1)\, v_\beta(t_2)\rangle_0 - v_{0,\alpha} v_{0,\beta}\, e^{-\gamma(t_1+t_2)}$$

$$= e^{-\gamma(t_1+t_2)}\, \Gamma\, \delta_{\alpha\beta} \int_0^{t_1} dt' \int_0^{t_2} dt''\, e^{\gamma(t'+t'')}\, \delta(t'-t'')$$

beachte: Damit man die typ. Eigenschaft der Delta-Funktion ausnutzen kann ($\int dx\, \delta(x-a) f(x) = f(a)$) beim 2. Integral ausnutzen kann muß gelten $t' < t_2 \;\forall t' \Leftrightarrow t_1 < t_2$

$$= e^{-\gamma(t_1+t_2)}\, \Gamma\, \delta_{\alpha\beta} \underbrace{\int_0^{t_1} dt'\, e^{2\gamma t'}}_{\frac{1}{2\gamma}\left(e^{2\gamma t_1} - 1\right)}$$

$$= \delta_{\alpha\beta} \frac{\Gamma}{2\gamma} \left(e^{-\gamma(t_2-t_1)} - e^{-\gamma(t_1+t_2)} \right)$$

$\rightarrow$

$\Rightarrow$ (bei beliebiger Ordnung der Zeiten)

$$\langle V_\alpha(t_1)\, V_\beta(t_2)\rangle_0 - V_{\alpha,0}\, V_{\beta,0}\, e^{-\gamma(t_1+t_2)}$$

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

Bemerkungen

- $\underbrace{t_1 = t_2}_{=t}$, $\alpha = \beta$

$$\Rightarrow \langle V_\alpha^2(t)\rangle_0 = V_{\alpha,0}^2\, e^{-2\gamma t} + \frac{\Gamma}{2\gamma}\left(1 - e^{-2\gamma t}\right)$$

Daraus sieht man bei $t \to \infty$

$$\langle V_\alpha^2(t)\rangle_0 = \frac{\Gamma}{2\gamma}$$

Der Anfangszustand mit $V_{\alpha,0}$ zur Zeit $t_0 = 0$ ist also vergessen!

- Betrachte bei $t_1 \neq t_2$, falls eine dieser Zeiten gegen unendlich geht ($\Rightarrow e^{-\gamma(t_1+t_2)} \to 0$)

$$\lim_{\substack{t_1\to\infty \\ \text{u. } t_2\to\infty,\ t_1-t_2\to 0}} \langle V_\alpha(t_1)\, V_\beta(t_2)\rangle_0 \longrightarrow \delta_{\alpha\beta}\, \frac{\Gamma}{2\gamma}$$

aber: Falls nun eine Zeit gegen Unendlich geht ist der Grenzwert Null

Wir fordern nun:

Im Limes großer Zeiten soll sich thermisches Gleichgewicht einstellen!

Nach dem Gleichverteilungssatz gilt:

Aussage: Jeder Freiheitsgrad, der quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht, liefert einen Beitrag $\frac{k_BT}{2}$ zur mittleren Energie

$$\frac{m}{2}\langle v_\alpha^2\rangle_{eq} = \frac{k_BT}{2}$$

Mittelwert im Gleichgewicht, z.B. im kanon. Ensemble

Also

$$\langle v_\alpha(t_1)\, v_\beta(t_2)\rangle_0 \xrightarrow[\substack{t_1\to\infty\\ \text{u. } t_2\to\infty\\ t_1-t_2\to 0}]{} \langle v_\alpha v_\beta\rangle_{eq} = \frac{k_BT}{m}\,\delta_{\alpha\beta}$$

$$\Rightarrow \delta_{\alpha\beta}\frac{\Gamma}{2\gamma} \overset{!}{=} \delta_{\alpha\beta}\frac{k_BT}{m}$$

im Gleichgewicht gilt:

$$\Rightarrow \boxed{\Gamma = \frac{2\gamma\, k_BT}{m}}$$

Interpretation: Die zufälligen Stöße (Kraft mit Amplitude $\sqrt{\Gamma}$) müssen die Reibung durch das Lösungsmittel ausbalancieren!

Zusammenhang zw. Stärke der stochast. Kraft (Γ) und Reibung (γ)

anders ausgedrückt.

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

(Fluktuation)
$$= \frac{2\gamma k_B T}{m} \, \delta_{\alpha\beta} \, \delta(t-t')$$

Dissipation (Reibung)

Das ist wieder ein Fluktuations – Dissipationstheorem!

Zusammenhang zum Diffusionskoeffizient!

Viskosität

wir hatten: $\gamma = \frac{6\pi R \eta}{m}$, $D = \frac{k_B T}{6\pi R \eta}$ $\left(\Rightarrow 6\pi R\eta = \frac{k_B T}{D}\right)$

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

$$\Rightarrow \Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m} = \frac{2(k_B T)^2}{D m^2}$$

oder: $\Gamma = 2\gamma^2 D$