10.2 Langevin-Gleichung

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

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

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

- 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!

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

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

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

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: $x(0) = 0$

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

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

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

$$\text{.. diffusive Bewegung} \qquad \underbrace{\phantom{D_0 = \tfrac{k_BT}{\gamma}}}_{\text{Einstein-Relation}}$$

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)

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

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

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

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

generelles Problem:

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

... nicht praktikabel für numerische Integration

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

$\longrightarrow$ 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):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(iv) Bedeutung:

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

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

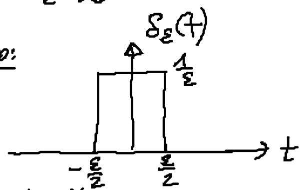
$$= \langle M_{kl}\Gamma_l(t'')\,\nabla_k M_{ij}\Gamma_j(t')\rangle$$

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

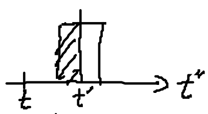
$$\langle \underline{X}(t+\tau)-\underline{X}\rangle = \tau\,\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + 2k_BT\,\underbrace{\nabla_j M_{ij}}_{(\mathrm{div}\,\underline{\underline{M}})_i}\;\underbrace{\int_t^{t+\tau}\!\!\int_t^{t'} \delta(t'-t'')\,dt''\,dt'}_{\text{Physiker: } = \frac{1}{2}\tau}$$

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

Bsp:



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



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

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

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

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

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

$$\stackrel{(10.21)}{=} 2k_BT\, \mathcal{M}_{ik}\mathcal{M}_{jl}\underbrace{\mathcal{M}^{-1}_{kl}}_{\to\,\delta_{il}}\, \delta(t'-t'')$$

$$= 2k_BT\, \mathcal{M}_{ij}\, \delta(t'-t'')$$

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

... Kurzzeitdiffusion!

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

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

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

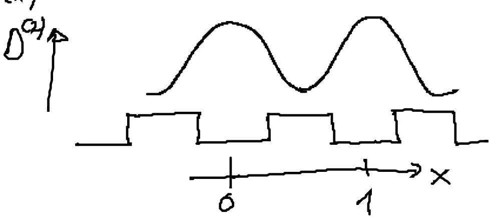
$\longrightarrow$ Langevin Gl. $\underline{U} = \underline{\underline{\mathcal{M}}}(\underline{F} + \underline{\Gamma}(t))$
vollständig bestimmt durch $\underline{D}^{(1)}, \underline{\underline{D}}^{(2)}$!! (10.37)

• 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:



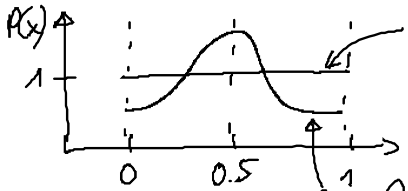
$$\approx D_0\left(\frac{1}{2} + \cos^2 \pi x\right)$$

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

wichtig!

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

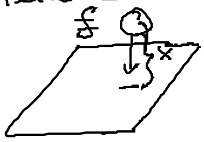
$P(x)$ ... Wahrscheinlichkeitsverteilung für Kolloid



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

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

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

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

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

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

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

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