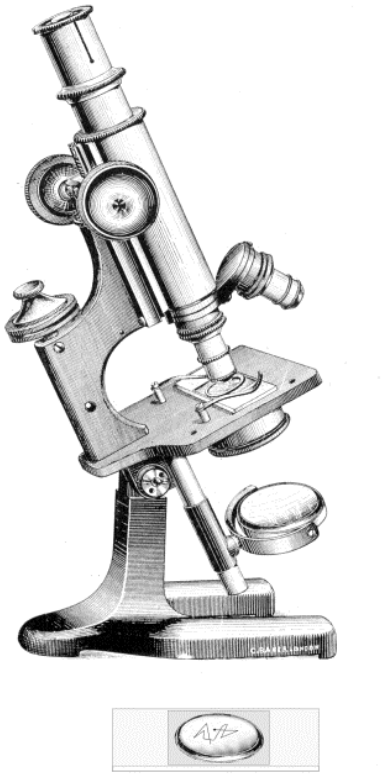
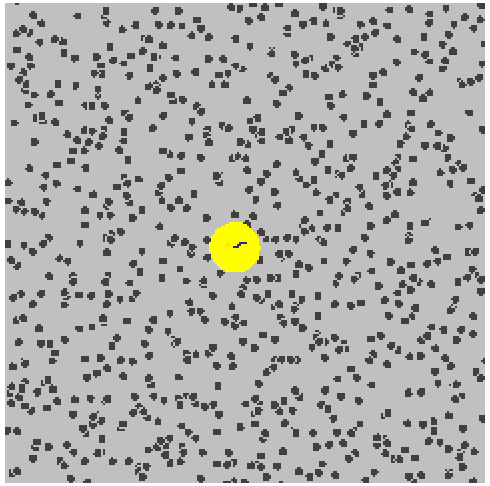
3.3 Langevin-Gleichung

Bewegungsgleichung der **Brown‘schen Bewegung**

Beobachtung: 1827 R. Brown, Erklärung: 1905 A. Einstein, M. Smoluchovski



(c) Encyclopedia Britannica 1911



(c) Wikimedia Commons

Brown: „Lebenskraft“ die allen organischen Substanzen innewohnt

Einstein: Bewegung eines mesoskopischen Körpers aufgrund von Stößen mit Atomen der Flüssigkeit

Langevingleichung: $$F(t) = M\frac{dv(t)}{dt} = -\tilde{\gamma}v(t) + f(t)$$

Dissipative Kraft (Reibung)

Stochastische Kraft, zufällig fluktuierend (z.B. durch Stöße der Atome)

- Stochastische Differentialgleichung 1. Ordnung: Markov-Prozess
- Stochastische Kraft repräsentiert die Wechselwirkung des Brown'schen Teilchens mit der Umgebung („Bad“)

$$\frac{\tilde{\gamma}}{M} = \gamma;\ \frac{f(t)}{M} = A(t) \quad \rightarrow \quad \dot{v}(t) = -\gamma \cdot v(t) + A(t) \leftarrow$$

Stochastische Beschleunigung

Annahmen über die statistischen Eigenschaften von A(t)

$\langle A(t) \rangle = 0$ (Zufallskraft) $\langle A^2(t) \rangle$ = const(stationär)

Grenzfall unkorrelierter (δ-korrelierter) Fluktuationen:

$\langle A(t_1)A(t_2) \rangle \approx A^2\delta(t_1 - t_2)$ Stoßzeiten der Zufallsfluktuation kurz gegen γ^{-1}

Spektrale Dichte: $$I_A(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \langle A(t)A(\tau + t) \rangle \exp(-i\omega t)\, d\tau = \frac{A^2}{2\pi}$$

Gleichverteilung in ω → weißes Rauschen

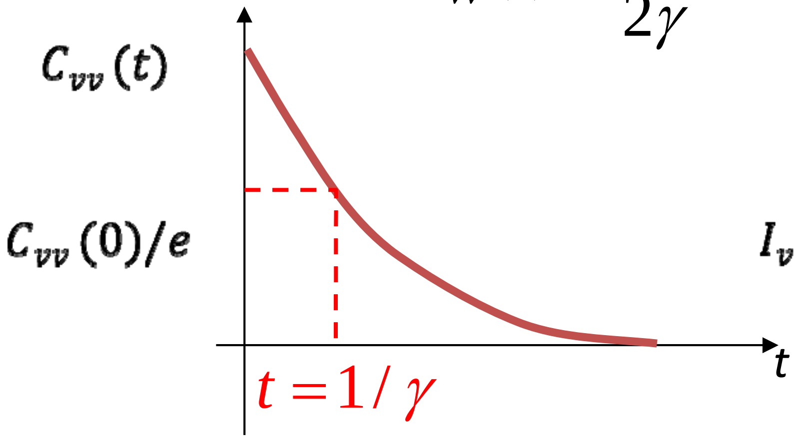
Fourier Spektrum der Langevingleichung

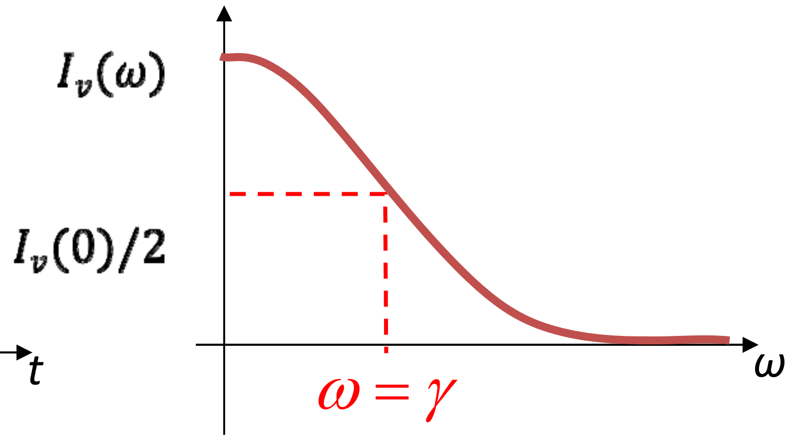
$$\dot{v}(t) + \gamma \cdot v(t) = A(t) \xrightarrow[\text{F.T.}]{} -i\omega v(\omega) + \gamma v(\omega) = A(\omega)$$

Spektrale Dichte : $I_v(\omega) = \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} I_A(\omega)$

$$I_A(\omega) = \frac{A^2}{2\pi} \quad I_v(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{A^2}{\gamma^2 + \omega^2}$$

Korrelationsfunktion : $C_{vv}(t) = \frac{A^2}{2\gamma} e^{-\gamma|t|}$





Mittlere quadratische Amplitude der Fluktuationen $\overline{\langle v^2(t) \rangle} = C_{vv}(0) = \frac{A^2}{2\gamma}$

Konsistenz Bedingung für Relaxation zum Gleichgewicht:

Ensemble von Brownschen Teilchen im Gleichgewicht (Gleichverteilungssatz):

$$\langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{M}$$

aus der Langevin-Gleichung:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{A^2}{2\gamma}$$

→ Fluktuations-Dissipations-Theorem

$$\Rightarrow \gamma = \frac{M\pi}{k_B T}\left(\frac{A^2}{2\pi}\right) = \frac{M\pi}{k_B T} I_A(\omega = 0) = \frac{M}{k_B T}\int_{-\infty}^{\infty} dt \langle A(t) A(0) \rangle$$

Beziehung zwischen der **dissipativen Kraft** und den **Beschleunigungsfluktuationen**

Relaxation zum Gleichgewicht:

Allgemeine Lösung der Langevingleichung

$$v(t) = v(0) \cdot e^{-\gamma t} + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} A(t')\, dt'$$

Langevin Gleichung: Beschreibung der Relaxation durch Ensemblemittel über stochastische Trajektorien:

$$\langle v(t) \rangle = \langle v(0) \rangle \cdot e^{-\gamma t} + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \langle A(t') \rangle\, dt' = \langle v_0 \rangle \cdot e^{-\gamma t} \qquad (v_0 \equiv v(0))$$

Für $t \gg t_r = 1/\gamma$ (t_r: Relaxationszeit), d.h. im stationären Limes: $\langle v(t) \rangle \to 0$

$$\langle v^2(t) \rangle = \left\langle \left(v(0) \cdot e^{-\gamma t} + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} A(t')\, dt' \right)^2 \right\rangle$$

$$= \langle v_0{}^2 \rangle \cdot e^{-2\gamma t} + 2 e^{-2\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} \langle v_0 A(t') \rangle\, dt' + e^{-2\gamma t} \int_0^t dt'' \int_0^t dt' e^{\gamma(t'+t'')} \overbrace{\langle A(t') A(t'') \rangle}^{A^2 \delta(t-t'')}$$

$$= \langle v_0{}^2 \rangle e^{-2\gamma t} + \frac{A^2}{2\gamma}\left(1 - e^{-2\gamma t}\right)$$

Für $t \gg t_r$: $\langle v^2(t) \rangle \to \dfrac{A^2}{2\gamma}$

Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion:

$$C_{vv}(\tau, t+\tau) = \left\langle v(\tau) v(\tau+t) \right\rangle =$$

$$= \left\langle {v_0}^2 \right\rangle \cdot e^{-\gamma(2\tau+t)} + e^{-\gamma(2\tau+t)} \int_0^{\tau} dt' \int_0^{\tau+t} dt'' e^{\gamma(t'+t'')} \left\langle A(t') A(t'') \right\rangle$$

$$= \left(\left\langle {v_0}^2 \right\rangle - \frac{A^2}{2\gamma} \right) \exp\left[-\gamma(2\tau+t)\right] + \frac{A^2}{2\gamma} \exp\left[-\gamma |t|\right]$$

Stationärer Limes: Zeitmittel

$$\overline{C_{vv}(t)} = \overline{\left\langle v(\tau) v(\tau+t) \right\rangle} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \left\langle v(\tau) v(\tau+t) \right\rangle d\tau = \frac{A^2}{2\gamma} \exp\left[-\gamma |t|\right]$$

$\rightarrow$ Für Nicht-Gleichgewicht:

$$C_{vv}(\tau, t+\tau) = \overline{C_{vv}(\mathrm{t})} + \left(\left\langle v_0^2 \right\rangle - \frac{A^2}{2\gamma} \right) \exp\left(-\gamma(2\tau+t)\right)$$

Diffusion in der Brownschen Bewegung

Diffusion: Zeitentwicklung von $\langle x^2(t)\rangle$ (Breite der Verteilungsfunktion)

$$x(t)=\int_0^t v(\tau)d\tau \quad\rightarrow\quad x^2(t)=\int_0^t d\tau_1\int_0^t d\tau_2 v(\tau_1)v(\tau_2)$$

Ensemblemittel:

$$\left\langle x^2(t)\right\rangle=\int_0^t d\tau_1\int_0^t d\tau_2\left\langle v(\tau_1)v(\tau_2)\right\rangle=\int_0^t d\tau_1\int_0^t d\tau_2 C_{vv}(\tau_1,\tau_2)$$

$$=\frac{A^2}{\gamma^2}t+\frac{A^2}{\gamma^3}(e^{-\gamma t}-1)+\frac{1}{\gamma^2}\left(\left\langle v_0{}^2\right\rangle-\frac{A^2}{2\gamma}\right)(e^{-\gamma t}-1)^2 \xrightarrow[t\to\infty]{} \frac{A^2}{\gamma^2}t$$

Diffusionskonstante:

$$D=\lim_{t\to\infty}\frac{\left\langle x(t)^2\right\rangle}{2t}=\frac{A^2}{2\gamma^2} \quad\rightarrow\quad D=\frac{k_BT}{M\gamma}=\frac{k_BT}{\tilde{\gamma}}$$

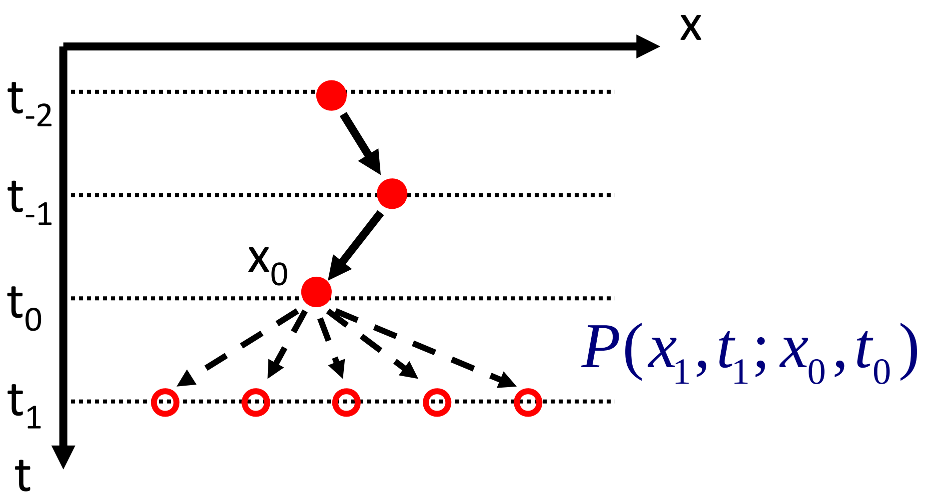
Einsteinrelation

$$D=\lim_{t\to\infty}\frac{1}{2t}\int_0^t d\tau_1\int_0^t d\tau_2\left\langle v(\tau_1)v(\tau_2)\right\rangle=\int_0^\infty \overline{C_{vv}(t)}dt$$

3.4 Fokker-Planck-Gleichung

Zeitentwicklungsgleichung für die Verteilungsfunktion des Ensembles (komplementär zur Langevin-Gleichung für Trajektorien)

Beispiel: stochastischer Prozess für diskrete Zeitschritte



Ableitung der **Fokker-Planck-Gleichung** am Beispiel der Geschwindigkeitsverteilung:
Bewegungsgleichung für Wahrscheinlichkeitsverteilung für Markov Prozess

$$w(v,t+\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta v)\, w(v+\Delta v,t) \cdot P(v+\Delta v,-\Delta v,\tau)$$

Reihen-Entwicklung für kleine Inkremente der Geschwindigkeitsänderung Δv :

$$w(v+\Delta v,t) \approx w(v,t) + \Delta v\,\partial_v w(v,t) + \frac{1}{2}\Delta v^2 \partial_v^2 w(v,t)$$

$$P(v+\Delta v,v',\tau) \approx P(v,v',\tau) + \Delta v\partial_v P(v,v',\tau) + \frac{1}{2}\Delta v^2 \partial_v{}^2 P(v,v',\tau)$$

$$\xrightarrow[v'=-\Delta v]{} P(v,-\Delta v,\tau) + \Delta v\partial_v P(v,-\Delta v,\tau) + \frac{1}{2}\Delta v^2 \partial_v{}^2 P(v,-\Delta v,\tau)$$

$$w(v,t+\tau) \approx \int d(\Delta v)\left(w + \Delta v\,\partial_v w + \frac{1}{2}\Delta v^2 \partial_v^2 w \right)\cdot\left(P + \Delta v\,\partial_v P + \frac{1}{2}\Delta v^2 \partial_v^2 P \right)$$

(Argumente der Funktion unterdrückt)

$$\simeq w - \langle \Delta v \rangle \partial_v w - w\,\partial_v \langle \Delta v \rangle + \frac{1}{2}\langle \Delta v^2 \rangle \partial_v^2 w +$$

$$+\partial_v w\,\partial_v \langle \Delta v^2 \rangle + \frac{1}{2} w\,\partial_v{}^2 \langle \Delta v^2 \rangle + O(\Delta v^3)$$

$$\langle \Delta v \rangle = \int d(\Delta v)\,(-\Delta v)\cdot P(v,-\Delta v,\tau) \qquad \langle \Delta v^2 \rangle = \int d(\Delta v)\,(-\Delta v)^2\cdot P(v,-\Delta v,\tau)$$

$$w(v,t+\tau)-w(v,t)=-\partial_v\left(\langle\Delta v\rangle w\right)+\frac{1}{2}\partial_v^2\left(\langle\Delta v^2\rangle w\right)$$

Sprungmomente: $\alpha_n(v)=\lim\limits_{\tau\to 0}\frac{\langle\Delta v^n\rangle}{\tau}$

Fokker-Planck-Gleichung

$$\boxed{\rightarrow\quad \partial_t w(v,t)=-\partial_v(\alpha_1(v)w(v,t))+\frac{1}{2}\partial_v^2\left(\alpha_2(v)\,w(v,t)\right)}$$

Berechnung der Sprungmomente für die Langevin Gleichung:

$$\Delta v=v(t+\tau)-v(t)\ =-\gamma v\tau+\int_t^{t+\tau}A(t')dt'$$

Sprungmomente:

$$\alpha_1(v)=\lim_{\tau\to 0}\frac{\langle\Delta v\rangle}{\tau}=-\gamma v$$

$$\alpha_2(v)=\lim_{\tau\to 0}\frac{\langle\Delta v^2\rangle}{\tau}=\lim_{\tau\to 0}\left(\gamma^2v^2\tau-2\gamma v(t)\int_t^{t+\tau}\langle A(t')\rangle dt'+\frac{1}{\tau}\int_t^{t+\tau}\int_t^{t+\tau}\langle A(t')A(t'')\rangle dt'dt''\right)=A^2$$

Fokker-Planck-Gleichung $\rightarrow \partial_t w = \partial_v(\gamma v w) + D_v\, \partial_v^2 w \quad D_v = \frac{A^2}{2}\left(= \frac{\gamma k_B T}{M}\right)$

Diffusionskonstante im v-Raum (Raum der Geschwindigkeiten)

Fokker-Planck-Gleichung **im Phasenraum** ohne Potential

$$dv = -\gamma v dt + A(t)dt, \quad dx = vdt$$

$$\alpha_1(x) = v, \quad \alpha_2(x) = 0, \quad \alpha_1(v) = -\gamma v, \quad \alpha_2(v) = 2D_v, \quad \alpha_2(xv) = 0$$

$$\partial_t w(x,v,t) = -v\partial_x w + \gamma\, \partial_v (v\, w) + D_v \partial_v^2 w$$

Fokker-Planck-Gleichung im Ortsraum mit Potential $V(x)$

Für die Brown'sche Bewegung:

$$\partial_t v = -\gamma v - \frac{V'(x)}{M} + A(t)$$

Spezialfall: Quasi-adiabatische Anpassung der Geschwindigkeit an externe Kräfte (formal: $\partial_t v=0$, großes γ), “adiabatic following”

$$\rightarrow \quad \Delta x = \int_t^{t+\tau} v(t)dt \simeq -\frac{V'(x)}{\gamma M}\tau + \frac{1}{\gamma}\int_t^{t+\tau} dt' A(t')$$

$$\alpha_1(x) = -\frac{V'(x)}{\gamma M} \qquad \alpha_2(x) = \frac{2k_B T}{\gamma M} = 2D$$

(Diffusionskonstante im Ortsraum)

$$\boxed{\partial_t w(x,t) = \partial_x\left(\frac{V'(x)}{\gamma M} w(x,t)\right) + D\partial_x^{\,2}\left(w(x,t)\right)}$$

Zum Vergleich:

$$D_v = \frac{A^2}{2} = \frac{k_B T}{M}\gamma \Leftrightarrow D = \frac{k_B T}{M\gamma}$$

Geschwindigkeitsraum

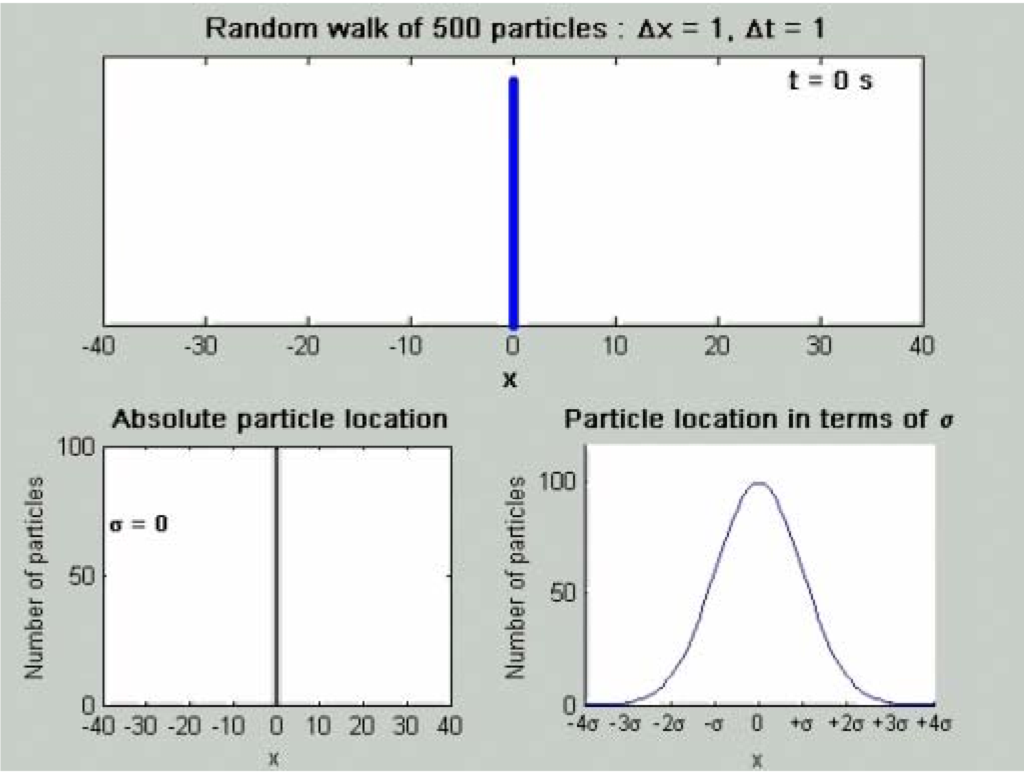
Ortsraum

Beispiel 1: Fokker-Planck-Gleichung im Ortsraum ohne Potential

$$\partial_t w(x,t) = D\,\partial_x{}^2\left(w(x,t)\right)$$ (kräftefreie) Diffusionsgleichung

Lösung: $$w(x,t) = \sqrt{\frac{1}{4\pi D t}}\exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]$$

D=1/2, σ=(2Dt)$^{1/2}$=t$^{1/2}$



Beispiel 2: Fokker-Planck-Gleichung im Ortsraum mit Potential $V(x)$=-kx

$$\partial_t w(x,t) = -\frac{k}{\gamma}\partial_x w(x,t) + D\partial_x^2 w(x,t)$$

Drift

Diffusion

Lösung: $w(x,t) = \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}}\exp\left[-\frac{(x-\boxed{vt})^2}{\boxed{4Dt}}\right]$

$v = -k/\gamma$ Driftgeschwindigkeit