Brownsche Bewegung
Seminar - Weiche Materie

Simon Schnyder

11. Februar 2008

Übersicht

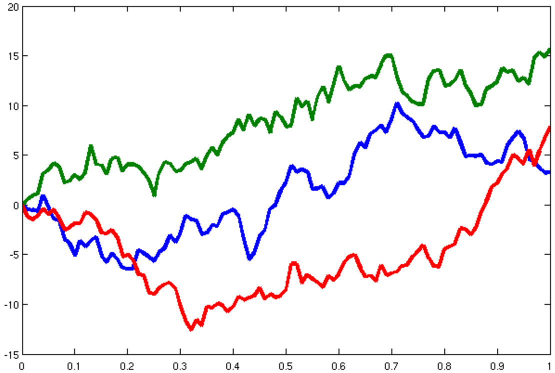

Abbildung: 3 Realisationen des Weges eines Brownschen Teilchens mit gl. Startort

Struktur des Vortrags

- Brownsches Teilchen in Flüssigkeit. Flüssigkeit modelliert durch Stokesche Reibung und stochastische Kräfte.
  Behandlung auf 2 Arten:
  1. Lösen von Bewegungsgleichungen mit stochastischen Kräften
  2. Lösen von partiellen DGL von Wahrscheinlichkeitsverteilungen
- Viele wechselwirkende Brownsche Teilchen in Flüssigkeit. Komplexes Problem, daher nur Aufstellen der Bewegungsgleichung.

Gaußsche Normal-Verteilung

$\boldsymbol{X}$ normalverteilte Zufallsgröße
Dann ist Verteilung durch Mittelwert $\langle \mathbf{x} \rangle$ und Varianz $\langle \Delta \mathbf{x}^2 \rangle$ vollständig bestimmt, denn

$$p(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle \Delta \mathbf{x}^2 \rangle}} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{1}{2} \frac{(\mathbf{x} - \langle \mathbf{x} \rangle)^2}{\langle \Delta \mathbf{x}^2 \rangle}}$$

Zentraler Grenzwertsatz (Auszug)

Wenn $\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$, ..., $\boldsymbol{X}_N$ N unabhängige Zufallsvariablen sind mit endlichen Mittelwerten $\langle \boldsymbol{X}_i \rangle$ und endlichen Varianzen $\langle \Delta \boldsymbol{X}_i^2 \rangle$. Dann ist

$$Y = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{X}_i$$

für große N normalverteilte Zufallsvariable.

Stochastische Prozesse, Verbundwahrscheinlichkeiten, bedingte Wahrscheinlichkeiten

$\boldsymbol{X}(t)$ ist ein stochastischer Prozess, wenn $\boldsymbol{X}(t)$ für jede Zeit t Zufallsvariable ist.
Abhängigkeit der Zufallsvariablen untereinander
$\Rightarrow$ Notwendigkeit von Verbundwahrscheinlichkeiten

$$\begin{aligned} p_1(\mathbf{x}_1, t_1) \\ p_2(\mathbf{x}_2, t_2; \mathbf{x}_1, t_1) \\ p_3(\mathbf{x}_3, t_3; \mathbf{x}_2, t_2; \mathbf{x}_1, t_1), \text{usw.} \end{aligned}$$

wobei $t_1 < t_2 < t_3 < \ldots$
Beschreibung der Abhängigkeiten: Bedingte Wahrscheinlichkeiten

$$p(\mathbf{x}_n, t_n \mid \mathbf{x}_{n-1}, t_{n-1}; \ldots; \mathbf{x}_1, t_1) = \frac{p_n(\mathbf{x}_n, t_n; \ldots; \mathbf{x}_1, t_1)}{p_{n-1}(\mathbf{x}_{n-1}, t_{n-1}; \ldots; \mathbf{x}_1, t_1)}$$

Markov-Prozess

Bedingte Wahrscheinlichkeiten werden zu Übergangswahrscheinlichkeiten

$$p(\mathbf{x}_n, t_n \mid \mathbf{x}_{n-1}, t_{n-1}; \ldots; \mathbf{x}_1, t_1) = p(\mathbf{x}_n, t_n \mid \mathbf{x}_{n-1}, t_{n-1})$$

Vorhergehende Ereignisse spielen keine Rolle. Daher

$$\begin{aligned}
&p_3(\mathbf{x}_3, t_3; \mathbf{x}_2, t_2; \mathbf{x}_1, t_1) \\
&= p(\mathbf{x}_3, t_3 \mid \mathbf{x}_2, t_2; \mathbf{x}_1, t_1) \cdot p_2(\mathbf{x}_2, t_2; \mathbf{x}_1, t_1) \\
&= p(\mathbf{x}_3, t_3 \mid \mathbf{x}_2, t_2) \cdot p_2(\mathbf{x}_2, t_2; \mathbf{x}_1, t_1) \\
&= p(\mathbf{x}_3, t_3 \mid \mathbf{x}_2, t_2) \cdot p(\mathbf{x}_2, t_2 \mid \mathbf{x}_1, t_1) \cdot p_1(\mathbf{x}_1, t_1)
\end{aligned}$$

Analog für alle Verbundwahrscheinlichkeiten. Gesamte Information über Markov-Prozess in $p_1(\mathbf{x}_1, t_1)$ und $p(\mathbf{x}_2, t_2 \mid \mathbf{x}_1, t_1)$

Stationäre Prozesse

Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht werden mit stationären Prozessen beschrieben. Dann gilt für die Wahrscheinlichkeitsverteilungen

$$\frac{\partial}{\partial t} p \quad = \quad 0$$

$$\begin{aligned} p(\mathbf{x}_1, t_1) \quad &\rightarrow \quad p(\mathbf{x}_1, 0) \\ p(\mathbf{x}_2, t_2; \mathbf{x}, 1, t_1) \quad &\rightarrow \quad p(\mathbf{x}_2, t_2 - t_1, \mathbf{x}_1, 0) \\ \text{usw.} \quad & \end{aligned}$$

Langevin-Gleichung: Bewegungsgleichung des Brownschen Teilchens

- Brownsches Teilchen in Suspension, 1-dimensional
- Flüssigkeit bremst mit Stokes-Reibung
- Flüssigkeitsteilchen klein gegen Brownsches Teilchen $\Rightarrow$ Unterschiedliche Zeitskalen $\Rightarrow$ Normalverteilte stoch. Kraft.
- Vernachlässigung von Randeffekten, Symmetrie $\Rightarrow$ Mittelwert der Kraft $= 0$
- Stöße als unabhängig angesehen $\Rightarrow$ δ-korrelierte Kraft
- Teilchen besitze im Mittel kinetische Energie $\frac{k_B T}{2}$

$$\begin{aligned} m\dot{v} &= -\zeta v + f(t) \\ \langle f(t) \rangle &= 0 \\ \langle f(t) f(t') \rangle &= 2 k_B T \zeta \cdot \delta(t - t') \end{aligned} \tag{1}$$

Geschwindigkeit des Brownschen Teilchens

Integration der Langevin-Gl. $\dot{v} = -\frac{\zeta}{m} \cdot v + \frac{1}{m} f(t)$ mit Anfangsgeschwindigkeit

$$v(t = 0) = v_0$$

führt zu Geschwindigkeit des Teilchens (Eigentlich veränderter Integralbegriff nötig!)

$$v(t) = v_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{\zeta}{m} \cdot t} + \frac{1}{m} \int_0^t \mathrm{f}(t')\mathrm{e}^{-\frac{\zeta}{m} \cdot (t-t')} dt'$$

- Zentraler Grenzwertsatz $\Rightarrow v(t)$ normalverteilt
- Wahrscheinlichkeitsverteilung ist Übergangswahrscheinlichkeit $p(v, t \mid v_0, 0)$

Das Scharmittel ist (wg. $\langle f(t) \rangle = 0$)

$$\langle v(t) \rangle = v_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{\zeta}{m} \cdot t} = v_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_B}} \tag{2}$$

mit der Abklingzeit $\tau_B = \frac{m}{\zeta}$.

Geschwindigkeit des Brownschen Teilchens

Zweites Moment der Geschwindigkeit zur Zeit t (mit $v(t=0)=v_0$).
Beachte $\langle f(t)\rangle = 0$ und $\langle f(t)f(t')\rangle = 2k_BT\zeta\cdot\delta(t-t')$

$$
\begin{aligned}
\langle v(t)^2\rangle &= \left\langle\left(v_0\cdot \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_B}}+\frac{1}{m}\int_0^t \mathrm{f}(t')\mathrm{e}^{-\frac{t-t'}{\tau_B}}\mathrm{d}t'\right)^2\right\rangle \\
&= v_0^2\cdot \mathrm{e}^{-2\frac{t}{\tau_B}}+2\cdot v_0\cdot \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_B}}\cdot\frac{1}{m}\int_0^t\langle f(t')\rangle\cdot \mathrm{e}^{-\frac{t-t'}{\tau_B}}\mathrm{d}t' \\
&\quad +\frac{1}{m^2}\int_0^t\int_0^t\langle f(t')f(t'')\rangle\cdot \mathrm{e}^{-\frac{t-t'}{\tau_B}}\mathrm{e}^{-\frac{t-t''}{\tau_B}}\mathrm{d}t'\mathrm{d}t'' \\
&= v_0^2\cdot \mathrm{e}^{-2\frac{t}{\tau_B}}+\frac{1}{m^2}\int_0^t\int_0^t 2k_BT\zeta\cdot\delta(t'-t'')\cdot e^{\frac{-2t+t'+t''}{\tau_B}}\mathrm{d}t'\mathrm{d}t'' \\
&= v_0^2\cdot \mathrm{e}^{-2\frac{t}{\tau_B}}+\frac{1}{m^2}\int_0^t 2k_BT\zeta\cdot \mathrm{e}^{\frac{-2t+2t'}{\tau_B}}\mathrm{d}t' \\
&= v_0^2\cdot \mathrm{e}^{-2\frac{t}{\tau_B}}+2k_BT\zeta\cdot\frac{\tau_B}{2m^2}\left(1-\mathrm{e}^{-2\frac{t}{\tau_B}}\right)
\end{aligned}
$$

Geschwindigkeit des Brownschen Teilchens

$$\Rightarrow \langle v(t)^2 \rangle = \left(v_0^2 - \frac{k_B T}{m} \right) \cdot \mathrm{e}^{-2\frac{t}{\tau_B}} + \frac{k_B T}{m} \qquad (3)$$

Für große Zeiten $(t \gg \tau_B)$

$$\frac{1}{2} m \langle v(t)^2 \rangle \rightarrow \frac{1}{2} m \cdot \frac{k_B T}{m} = \frac{k_B T}{2}$$

Mittlere kinetische Energie des Teilchens geht gegen die thermische Energie.

Geschwindigkeit des Brownschen Teilchens

Für Anfangsgeschwindigkeit v_0

$$\begin{aligned}
\langle v(t) \rangle &= v_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_B}} \\
\langle v(t)^2 \rangle &= \left(v_0^2 - \frac{k_B T}{m} \right) \cdot \mathrm{e}^{-2\frac{t}{\tau_B}} + \frac{k_B T}{m} \\
\Rightarrow \langle \Delta v(t)^2 \rangle &= \frac{k_B T}{m} \left(1 - \mathrm{e}^{-2\frac{t}{\tau_B}} \right)
\end{aligned}$$

Damit ist Übergangswahrscheinlichkeit voll bestimmt

$$p(v, t \mid v_0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle \Delta v(t)^2 \rangle}} \cdot \exp\left(-\frac{(v - \langle v(t) \rangle)^2}{2 \langle \Delta v(t)^2 \rangle} \right) \tag{4}$$

Ort des Brownschen Teilchens ($t \gg \tau_B$)

Geschwindigkeiten sind relaxiert, denn $\langle v(t) \rangle = v_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_B}} \longrightarrow 0$.
$\Rightarrow$ Geschwindigkeiten ändern sich kaum noch, daher wird Langevin-Gleichung zu

$$\begin{aligned} 0 = m\dot{v} &= -\zeta \cdot v + f(t) \\ \Rightarrow \dot{\mathrm{x}}(t) &= \frac{1}{\zeta} \cdot f(t) \end{aligned}$$

Der Ort des Brownschen Teilchens (mit Anfangswert $\mathrm{x}(t=0) = \mathrm{x}_0$)

$$\mathrm{x}(t) = \mathrm{x}_0 + \int_0^t \frac{1}{\zeta} \cdot f(t')\mathrm{d}t'$$

ist normalverteilter stochastischer Prozess nach dem zentralen Grenzwertsatz. Mitteln über viele Realisationen (mit $\langle f(t) \rangle = 0$)

$$\langle \mathrm{x}(t) \rangle = \mathrm{x}_0 \tag{5}$$

Ort des Brownschen Teilchens ($t \gg \tau_B$)

Zweites Moment der Orte
(mit $\langle f(t)\rangle = 0$ und $\langle f(t)f(t')\rangle = 2k_BT\zeta \cdot \delta(t-t')$)

$$\begin{aligned}
\langle \mathrm{x}(t)^2\rangle &= \left\langle \left(\mathrm{x}_0 + \int_0^t \frac{1}{\zeta}\cdot f(t')\mathrm{d}t'\right)^2 \right\rangle \\
&= \mathrm{x}_0^2 + 2\int_0^t \mathrm{x}_0 \cdot \frac{1}{\zeta}\cdot \langle f(t')\rangle dt' + \int_0^t\int_0^t \frac{1}{\zeta^2}\cdot \langle f(t')f(t'')\rangle dt'dt'' \\
&= \mathrm{x}_0^2 + \int_0^t\int_0^t \frac{1}{\zeta^2} 2k_BT\zeta \cdot \delta(t-t')dt'dt'' \\
&= \mathrm{x}_0^2 + 2\frac{k_BT}{\zeta}\cdot t
\end{aligned}$$

Ort des Brownschen Teilchens ($t \gg \tau_B$): Diffusion

Varianz der Orte daher

$$\begin{aligned} \langle \Delta x(t)^2 \rangle &= \langle x(t)^2 \rangle - \langle x(t) \rangle^2 = x_0^2 + 2\frac{k_B T}{\zeta} \cdot t - x_0^2 \\ &= 2\frac{k_B T}{\zeta} \cdot t =: 2D \cdot t \end{aligned} \tag{6}$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D.

- Bewegung ist für $t \ll \tau_B$ Diffusionsprozess.
- Nebenprodukt: Einstein Relation

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \tag{7}$$

Die Stärke der Diffusion D ist antiproportional zur Stärke der Reibung ζ der Flüssigkeit.

Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ortes

Für Startort $\mathbf{x}_0$ und $t \gg \tau_B$

$$\begin{aligned} \langle \mathrm{x}(t) \rangle &= \mathrm{x}_0 \\ \langle \Delta \mathrm{x}(t)^2 \rangle &= 2\mathrm{D} \cdot t \end{aligned}$$

$\Rightarrow$ Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$p(\mathbf{x}, t \mid \mathbf{x}_0, 0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D \cdot t}} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)^2}{4D \cdot t}} \tag{8}$$

Erfüllt die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{x}, t) = D \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2} p(\mathbf{x}, t) \tag{9}$$

Markov-Prozess → Chapman-Kolmogorov-Gleichung

Bei einem Markov-Prozess gilt

$$p_3(\mathbf{x}_3, t_3; \mathbf{x}_2, t_2; \mathbf{x}_1, t_1) = p(\mathbf{x}_3, t_3 \mid \mathbf{x}_2, t_2) \cdot p(\mathbf{x}_2, t_2 \mid \mathbf{x}_1, t_1) \cdot p_1(\mathbf{x}_1, t_1)$$

Integration über $\mathbf{x}_2$ führt zu

$$p_2(\mathbf{x}_3, t_3; \mathbf{x}_1, t_1) = \int \mathrm{d}\mathbf{x}_2 \; p(\mathbf{x}_3, t_3 \mid \mathbf{x}_2, t_2) \cdot p(\mathbf{x}_2, t_2 \mid \mathbf{x}_1, t_1) \cdot p_1(\mathbf{x}_1, t_1)$$

Aufspalten der linken Seite

$$\begin{aligned} & p(\mathbf{x}_3, t_3 \mid \mathbf{x}_1, t_1) \cdot p_1(\mathbf{x}_1, t_1) \\ &= \int \mathrm{d}\mathbf{x}_2 \; p(\mathbf{x}_3, t_3 \mid \mathbf{x}_2, t_2) \cdot p(\mathbf{x}_2, t_2 \mid \mathbf{x}_1, t_1) \cdot p_1(\mathbf{x}_1, t_1) \\ \Rightarrow p(\mathbf{x}_3, t_3 \mid \mathbf{x}_1, t_1) &= \int \mathrm{d}\mathbf{x}_2 \; p(\mathbf{x}_3, t_3 \mid \mathbf{x}_2, t_2) \cdot p(\mathbf{x}_2, t_2 \mid \mathbf{x}_1, t_1) \qquad (10) \end{aligned}$$

Dies ist die Chapman-Kolmogorov-Gleichung.

Kramers-Moyal Entwicklung

Für Übergangswahrscheinlichkeiten $p(\mathbf{x}, t \mid y, t')$ gilt die Kramers-Moyal-Entwicklung

$$\frac{\partial p(\mathbf{x}, t \mid y, t')}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial \mathbf{x}^n} \left(\alpha_n(\mathbf{x}, t) \cdot p(\mathbf{x}, t \mid y, t')\right) \tag{11}$$

mit den Koeffizienten

$$\alpha_n(\mathbf{x}, t) := \lim_{\tau \to 0} \frac{\langle \Delta \mathbf{x}^n \rangle}{\tau} := \lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \int \mathrm{d}y (y - \mathbf{x})^n p(y, t + \tau \mid \mathbf{x}, t) \tag{12}$$

- $\langle \Delta x^n \rangle$ heißen Momente der Übergangswahrscheinlichkeit.
- Die Entwicklung gilt auch für $p(\mathbf{x}, t)$
  (Multipliziere Gleichung mit $p(y, t)$ und integriere über y)

$$\frac{\partial p(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial \mathbf{x}^n} \left(\alpha_n(\mathbf{x}, t) \cdot p(\mathbf{x}, t)\right) \tag{13}$$

Koeffizienten mit Modell⇒ Fokker-Planck-Gleichung (FPG)

$$\alpha_n(\mathbf{x},t) := \lim_{\tau\to 0} \frac{\langle \Delta \mathbf{x}(t)^n \rangle}{\tau} := \lim_{\tau\to 0} \frac{1}{\tau} \int \mathrm{d}y (y-\mathbf{x})^n p(y, t+\tau \mid \mathbf{x}, t)$$

- Die Koeffizienten α_n lassen sich mit Hilfe physikalischer Modelle bestimmen.
- Bei Langevin-Gleichungen mit δ-korrelierten stochastischen Kräften als Modell $\Rightarrow \alpha_n = 0$ für $n \geq 3$.

⇒Fokker-Planck-Gleichung (1-dimensional)

$$\frac{\partial p(\mathbf{x},t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}(\alpha_1(\mathbf{x},t)\cdot p(\mathbf{x},t)) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2}(\alpha_2(\mathbf{x},t)\cdot p(\mathbf{x},t)) \tag{14}$$

Mehrdimensionale Fokker-Planck-Gleichung

Analog auch für N-dimensionale Zufallsvariablen **x**

$$\begin{aligned}\frac{\partial p(\mathbf{x},t)}{\partial t} = & -\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i}(\mathrm{A}_i(\mathbf{x},t)\cdot p(\mathbf{x},t)) && (15)\\ & + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_i \partial \mathbf{x}_j}(\mathrm{D}_{ij}(\mathbf{x},t)\cdot p(\mathbf{x},t)) && (16)\end{aligned}$$

mit den verallgemeinerten Momenten Driftvektor A_i und Diffusionstensor D_{ij}.

$$\begin{aligned}\mathrm{A}_i(x,t) &:= \lim_{\tau\to 0}\frac{\langle \Delta \mathbf{x}_i(t)\rangle}{\tau} := \lim_{\tau\to 0}\frac{1}{\tau}\int \mathrm{d}y(y_i-\mathbf{x}_i)p(y,t+\tau \mid x,t)\\ \mathrm{D}_{ij}(x,t) &:= \lim_{\tau\to 0}\frac{\langle \Delta \mathbf{x}_i(t)\Delta \mathbf{x}_j(t)\rangle}{\tau}\\ &:= \lim_{\tau\to 0}\frac{1}{\tau}\int \mathrm{d}y(y_i-\mathbf{x}_i)(y_j-\mathbf{x}_j)p(y,t+\tau \mid x,t)\end{aligned}$$

FPG der Langevin-Gleichung der Geschwindigkeiten (1-dim.)

$$\dot{v} = -\frac{1}{\tau_B} \cdot v + \frac{1}{m} f(t)$$

$\Rightarrow$ Momente

$$\begin{aligned}
\langle \Delta v(t) \rangle &= \langle v(t+\tau) - v(t) \rangle = v(t) \left(\mathrm{e}^{-\tau/\tau_B} - 1 \right) = -\frac{1}{\tau_b}\tau + O(\tau^2) \\
\langle \Delta v(t)^2 \rangle &= \langle (v(t+\tau) - v(t))^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \left(1 - \mathrm{e}^{-2\frac{\tau}{\tau_B}} \right) \\
&= 2\frac{k_B T}{m} \cdot \frac{1}{\tau_B} \cdot \tau + O(\tau^2)
\end{aligned}$$

$\Rightarrow$ Koeffizienten

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= \lim_{t\to 0} \frac{\langle \Delta v(t) \rangle}{t} = \frac{1}{\tau_B} \cdot v \\
\alpha_2 &= \lim_{t\to 0} \frac{\langle \Delta v(t)^2 \rangle}{t} = 2\frac{k_B T}{m\tau_B}
\end{aligned}$$

FPG der Langevin-Gleichung der Geschwindigkeiten (1-dim.)

$\Rightarrow$ Fokker-Planck-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} p(v,t) = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{\tau_B}\cdot v \cdot p(v,t)\right) + \frac{\partial^2}{\partial v^2}\left(\frac{k_B T}{m\tau_B}\cdot p(v,t)\right)$$

Welche durch das bereits erreichte Ergebnis gelöst wird:

$$\begin{aligned}
p(v,t \mid v_0, 0) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\Delta v(t)^2\rangle}} \cdot \exp\left(-\frac{(v-\langle v(t)\rangle)^2}{2\langle\Delta v(t)^2\rangle}\right) \\
\langle v(t)\rangle &= v_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_B}} \\
\langle\Delta v(t)^2\rangle &= \frac{k_B T}{m}\left(1 - e^{-2\frac{t}{\tau_B}}\right)
\end{aligned}$$

System von Brownschen Teilchen in Lösung

Ein System aus N Brownschen Teilchen in einer Suspension. Das i-te Teilchen hat den Ort $\boldsymbol{r}_i$ und den Impuls $\boldsymbol{p}_i$. Dieses System wird beschrieben durch die $6N$-dimensionale Zufallsvariable

$$\boldsymbol{X} := \begin{pmatrix} \boldsymbol{r} \\ \boldsymbol{p} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} \boldsymbol{r}_1 \\ \vdots \\ \boldsymbol{r}_N \\ \boldsymbol{p}_1 \\ \vdots \\ \boldsymbol{p}_N \end{pmatrix}$$

und deren Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\mathbf{x}, t)$.

Bewegungsgleichung

Die Brownschen Teilchen folgen der Bewegungsgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{X} = \begin{pmatrix} \dot{\boldsymbol{r}} \\ \dot{\boldsymbol{p}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{p}/m \\ \boldsymbol{F} \end{pmatrix}$$

mit $\boldsymbol{F} = (\boldsymbol{F}_1, ..., \boldsymbol{F}_N)$, wobei $\boldsymbol{F}_i$ die Summe der Kräfte, die auf das i-te Teilchen wirken:

Kraft $\boldsymbol{F}_i^{pot}$ aus einem Potential Φ

$$\boldsymbol{F}_i^{pot} = -\nabla_{\boldsymbol{r}_i}\Phi(\boldsymbol{r})$$

Hydrodynamische Kraft $\boldsymbol{F}_i^h$

$$\boldsymbol{F}_i^h = -\sum_{j=1}^{N} \zeta_{ij}\frac{\boldsymbol{p}_j}{m}$$

und die noch unbestimmte Brownsche Kraft $\boldsymbol{F}_i^{br}$

Kontinuitätsgleichung für Wahrscheinlichkeitsverteilung

Für Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\mathbf{x}, t)$ soll Kontinuitätsgleichung gelten

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_G \mathrm{d}\mathbf{x}\; p(\mathbf{x}, t) = - \int_{\partial G} \mathrm{d}\boldsymbol{S} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathbf{x}}{\mathrm{d}t} \cdot p(\mathbf{x}, t)$$

wobei G beliebiges Volumen im Phasenraum.
Hineinziehen der zeitlichen Ableitung und Gaußscher Satz bringen

$$\int_G \mathrm{d}\mathbf{x}\; \frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{x}, t) = - \int_G \mathrm{d}\mathbf{x}\; \nabla_{\mathbf{x}} \left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{x}}{\mathrm{d}t} \cdot p(\mathbf{x}, t) \right)$$

Da das Volumen G beliebig

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{x}, t) = -\nabla_{\mathbf{x}} \left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{x}}{\mathrm{d}t} \cdot p(\mathbf{x}, t) \right) \tag{17}$$

Relaxation der Impulse für große Zeiten

Experimentell relevante Zeitskalen (z.B. bei dynamischer Lichtstreuung) lassen immer folgende Näherung zu:
Für große Zeiten ($t \gg \tau_B$) gehen Geschwindigkeiten der Teilchen im Mittel gegen 0 (vgl. Gl. (2): $\langle v(t) \rangle = v_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_B}}$).
$\Rightarrow$ Impulse werden konstant, müssen nicht mehr als Freiheitsgrade betrachtet werden. $\Rightarrow$ Die Wahrscheinlichkeitsdichte reduziert sich

$$p(\mathbf{x}, t) \rightarrow p(\boldsymbol{r}, t)$$

$\Rightarrow$ Vereinfachte Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{x}, t) = -\nabla_{\mathbf{x}} \left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{x}}{\mathrm{d}t} \cdot p(\mathbf{x}, t) \right)$$

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial t} p(\boldsymbol{r}, t) = -\nabla_{\boldsymbol{r}} \left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} \cdot p(\boldsymbol{r}, t) \right) = -\sum_i \nabla_{\boldsymbol{r}_i} \left(\frac{\boldsymbol{p}_i}{m} \cdot p(\boldsymbol{r}, t) \right)$$

Bestimmen der konstanten Impulse

Berechnen der konstanten Impulse notwendig

$$
\begin{aligned}
0 = \dot{\boldsymbol{p}}_i = F_i &= -\nabla_{\boldsymbol{r}_i}\Phi - \sum_j \zeta_{ij}\cdot\frac{\boldsymbol{p}_j}{m} + \boldsymbol{F}_i^{br} \\
\Rightarrow \sum_j \zeta_{ij}\cdot\frac{\boldsymbol{p}_j}{m} &= -\nabla_{\boldsymbol{r}_i}\Phi + \boldsymbol{F}_i^{br}
\end{aligned}
$$

Verwende verallgemeinerte Einstein Relation (vgl. $\mathsf{D} = \frac{k_B T}{\zeta}$)

$$
\begin{aligned}
\sum_i \mathsf{D}_{ki}\ \zeta_{ij} &= k_B T\ \delta_{kj}\mathsf{I} \\
\Rightarrow \sum_{i,j} \mathsf{D}_{ki}\ \zeta_{ij}\cdot\frac{\boldsymbol{p}_j}{m} = k_B T\frac{\boldsymbol{p}_k}{m} &= \sum_i \mathsf{D}_{ki}(-\nabla_{\boldsymbol{r}_i}\Phi + \boldsymbol{F}_i^{br}) \\
\Rightarrow \frac{\boldsymbol{p}_k}{m} &= \frac{1}{k_B T}\sum_i \mathsf{D}_{ki}(-\nabla_{\boldsymbol{r}_i}\Phi + \boldsymbol{F}_i^{br})
\end{aligned}
$$

Bestimmen der konstanten Impulse

Mit

$$\frac{\boldsymbol{p}_i}{m} = \frac{1}{k_B T} \sum_j \mathsf{D}_{ij}(-\nabla_{\boldsymbol{r}_j} \Phi + \boldsymbol{F}_j^{br})$$

wird die Kontinuitätsgleichung daher

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\boldsymbol{r}, t) = -\sum_i \nabla_{\boldsymbol{r_i}} \left(\frac{\boldsymbol{p}_i}{m} \cdot p(\boldsymbol{r}, t) \right)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} p(\boldsymbol{r}, t) = \sum_{i,j} \nabla_{\boldsymbol{r_i}} \left(\frac{1}{k_B T} D_{ij} (\nabla_{\boldsymbol{r}_j} \Phi - \boldsymbol{F}_j^{br}) \cdot p(\boldsymbol{r}, t) \right)$$

Berechnen der Brownschen Kräfte

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\boldsymbol{r}, t) = \sum_{i,j} \nabla_{\boldsymbol{r}_i} \left(\frac{1}{k_B T} D_{ij} (\nabla_{\boldsymbol{r}_j} \Phi - \boldsymbol{F}_j^{br}) \cdot p(\boldsymbol{r}, t) \right)$$

Für große Zeiten ($t \to \infty$), soll die Wahrscheinlichkeitsverteilung stationär werden, also das System ins thermodynamische Gleichgewicht übergehen. Daher dann $p(\boldsymbol{r}, t) \propto \exp(-\Phi / k_B T)$ und $\partial p / \partial t = 0$. Die rechte Seite wird 0 für

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_j^{br} &= \nabla_{\boldsymbol{r}_j} \Phi = -k_B T \cdot \nabla_{\boldsymbol{r}_j} \ln(p(\boldsymbol{r}, t)) \\
\Rightarrow \boldsymbol{F}_j^{br} \cdot p(\boldsymbol{r}, t) &= -k_B T \cdot (\nabla_{\boldsymbol{r}_j} \ln(p(\boldsymbol{r}, t))) \cdot p(\boldsymbol{r}, t) \\
&= -k_B T \cdot \frac{1}{p(\boldsymbol{r}, t)} (\nabla_{\boldsymbol{r}_j} p(\boldsymbol{r}, t)) \cdot p(\boldsymbol{r}, t) \\
&= -k_B T \cdot \nabla_{\boldsymbol{r}_j} p(\boldsymbol{r}, t)
\end{aligned}$$

Bewegungsgleichung der Wahrscheinlichkeitsdichte für relaxierte Impulse: Smoluchowski-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\boldsymbol{r}, t) = \sum_{i,j=1}^{N} \nabla_{\boldsymbol{r}_i} \left(\mathsf{D}_{ij} \left(\frac{1}{k_B T} \nabla_{\boldsymbol{r}_j} \Phi + \nabla_{\boldsymbol{r}_j} \right) \cdot p(\boldsymbol{r}, t) \right) \tag{18}$$

Für 1 Teilchen, $D_{ij} = D\ \delta_{ij} I$ und ohne Potential $(\Phi = 0)$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} p(\boldsymbol{r}, t) = D \nabla_{\boldsymbol{r}}^2 p(\boldsymbol{r}, t)$$

Für eine Dimension

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} p(r, t) = D \frac{\partial^2}{\partial r^2} p(r, t)$$

Zusammenfassung

- In für die Beobachtung relevanten Zeiträumen sind die Bewegungen von Brownschen Teilchen normalverteilt und folgen einem Diffusionsprozess.
- Die Diffusionskoeffizient ist antiproportional zum Reibungskoeffizienten.

Literatur

- R. Klein, Vorlesungsskript - Brownian Motion
- H. Risken, The Fokker-Planck-Equation, 1989, 2. Auflage, Springer-Verlag