



Zufallskräfte und Maxwellverteilung:

Wir haben die Maxwellverteilung aus der Boltzmann-Gleichung hergeleitet. Hier soll das durch Einführung von Zufallskräften im Langevinschen Sinne erfolgen. Wir reduzieren die Bewegung eines Teilchens auf eine 1D-Beschreibung.

Betrachte Teilchen der Masse m in einer Flüssigkeit / Gas: à la Newton:

$$m \dot{v} = -\alpha v \quad \text{Stokesreibung}$$

$$\dot{v} = -\frac{\alpha}{m} v \equiv -\gamma v \quad (*)$$

$\Rightarrow$ Relaxation einer anfänglichen Geschwindigkeit v_0 : $v(t) = v_0 e^{-\gamma t}$.

Äquipartitionstheorem in 1D: $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$

$\Rightarrow$ Gl. (*) kann also nicht die volle dynamische Beschreibung des Teilchens sein.

Langevin (1908): betrachte effektive Zufallskraft $\Gamma(t) \Rightarrow$

$$\dot{v} = -\gamma v + \Gamma(t) \quad (\Gamma(t) \text{ ist Kraft pro Einheitsmasse})$$

Wir fordern: $\langle \Gamma(t) \rangle = 0$ & $\langle \Gamma(t) \Gamma(t') \rangle = \gamma \delta(t-t')$

Die Amplitude von Γ sei Gaußverteilt, so dass die Verteilung $p(\Gamma)$ nur durch die ersten beiden Momente gegeben ist.

$$\text{Sei } v(t=0) = v_0 \Rightarrow v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \Gamma(t') dt'$$

Die Geschwindigkeit folgt der Korrelation

$$\begin{aligned} \langle v(t_1) v(t_2) \rangle &= v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} e^{-\gamma(t_1+t_2-t'-t_2')} \gamma \delta(t'-t_2') dt' dt_2' \\ &\quad \left| \text{mit } \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} \dots dt' dt_2' = \gamma \int_0^{\min(t_1, t_2)} e^{-\gamma(t_1+t_2-2t')} dt' = \frac{\gamma}{2\gamma} (e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}) \right. \\ &\quad \left. \downarrow \right. \\ &= v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{\gamma}{2\gamma} (e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}) \xrightarrow{\gamma t_i \gg 1} \frac{\gamma}{2\gamma} e^{-\gamma|t_1-t_2|} \\ &\quad \text{stat. Zustand} \end{aligned}$$

kinet. Energie im stat. Zustand: $\langle E \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2(t) \rangle = \frac{m}{2} \frac{q}{2\gamma} \stackrel{!}{=} \frac{1}{2} k_B T$

$\Rightarrow q = 2\gamma \frac{k_B T}{m}$ Einsteinrelation.

Da Γ Gaussisch ist, ist laut $v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \Gamma(t') dt'$

v ebenfalls Gaussisch (eine Linearkombination einzelner Gaußscher Größen)

Damit können wir die dynamische Gleichung für die Verteilungsfunktion (Wahrscheinlichkeitsdichte) $P(v, t)$ bestimmen:

$$\frac{\partial P(v, t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial v P}{\partial v} + \gamma \frac{k_B T}{m} \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \quad \therefore \int_{-\infty}^{\infty} P(v, t) dv = 1 \quad (**)$$

Denn $\langle \dot{v} \rangle = -\gamma \langle v \rangle \Rightarrow \langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t} \quad \checkmark$

$$\langle \dot{v}^2 \rangle = -\frac{k_B T}{m} + C e^{-2\gamma t} \quad \text{mit AWZ} \quad \langle v^2(0) \rangle = v_0^2$$

$$\Rightarrow C = \frac{k_B T}{m} - v_0^2$$

$$\Rightarrow \langle v^2 \rangle = \langle v^2 \rangle_{eq} + (v_0^2 - \langle v^2 \rangle_{eq}) e^{-2\gamma t} \quad \therefore \langle v_{eq}^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$$

$$= v_0^2 e^{-2\gamma t} + \langle v^2 \rangle_{eq} (1 - e^{-2\gamma t}) \quad \checkmark$$

Die Rayleighgleichung ist also gleichwertig zu unserer Langevingleichung.
(**) weist auch Ornstein-Uhlenbeckprozess.

Stat. Lösung von (**):

$$\gamma v P_{st}(v) + \gamma \frac{k_B T}{m} \frac{\partial P_{st}(v)}{\partial v} = 0$$

$$\Rightarrow P_{st}(v) = N \exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right)$$

Maxwellverteilung.