Übungen zur Nichtgleichgewichtsthermodynamik – Blatt 1 – Lösungen

Aufgabe 1: Brownsches Teilchen im harmonischen Oszillator

Ein harmonisch gebundenes Teilchen befinde sich in einer Flüssigkeit im thermischen Gleichgewicht. Die Wechselwirkung des Teilchens mit der Flüssigkeit werde durch eine Reibungs- und eine fluktuierende Kraft im Sinne eines Langevin-Prozesses beschrieben. Die Bewegungsgleichung lautet also

$$M\ddot{x} = -M\omega^2 x - M\beta\dot{x} + \xi, \tag{1}$$

wobei $\xi(t)$ eine Gauß-verteilte Zufallskraft mit

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t_1)\xi(t_2) \rangle = I\delta(t_1 - t_2) \tag{2}$$

ist.

(a) Zeige, daß die Bewegungsgleichung (1) formal durch

$$x(t) = \int_0^t \mathrm{d}t_1 G(t-t_1)\xi(t_1) + x_h(t) = x_i(t) + x_h(t) \tag{3}$$

gelöst wird. Dabei ist

$$G(t) = \frac{\Theta(t)}{M\tilde{\omega}} \exp\left(-\frac{\beta t}{2}\right) \sin(\tilde{\omega} t), \quad \tilde{\omega} = \sqrt{\omega^2 - \frac{\beta^2}{4}} \tag{4}$$

die Greensche Funktion des gedämpften harmonischen Oszillators ohne fluktuierende Kraft, d.h.

$$M\ddot{G}(t) + M\beta\dot{G}(t) + M\omega^2 G(t) = \delta(t) \tag{5}$$

und

$$x_h(t) = \exp\left(-\frac{\beta}{2}t\right)\left[x_0 \cos(\tilde{\omega} t) + \frac{2\tilde{\omega} v_0 + x_0\beta}{2\tilde{\omega}} \sin(\tilde{\omega} t)\right] \tag{6}$$

die Lösung der homogenen Differentitialgleichung für den gedämpften harmonischen Oszillator mit beliebigen Anfangsbedingungen $x(0) = x_0$, $v(0) = \dot{x}(0) = v_0$.

Lösung: Unter Verwendung der Ableitungsregel für die Einheitsstufenfunktion

$$\dot{\Theta}(t) = \delta(t) \tag{7}$$

finden wir

$$\dot{G}(t) = \frac{\Theta(t)}{M\tilde{\omega}} \exp\left(-\frac{\beta t}{2}\right)\left[\tilde{\omega}\cos(\tilde{\omega} t) - \frac{\beta}{2}\sin(\tilde{\omega} t)\right], \tag{8}$$

und

$$\ddot{G}(t) = \frac{\Theta(t)}{M\tilde{\omega}} \exp\left(-\frac{\beta t}{2}\right)\left[\left(\frac{\beta^2}{4} - \tilde{\omega}^2\right)\sin(\tilde{\omega} t) - \beta\tilde{\omega}\cos(\tilde{\omega} t)\right] + \frac{1}{M}\delta(t). \tag{9}$$

Es gilt also tatsächlich (5), und damit erfüllt auch (3) die Bewegungsgleichung (1).

(b) Berechne die Erwartungswerte $\langle x(t)\rangle$, $\langle v(t)\rangle$, $\left\langle x^2(t)\right\rangle$ und $\left\langle v^2(t)\right\rangle$.

Lösung: Bilden wir den Mittelwert der Lösung (3) mit Hilfe der stochastischen Eigenschaften der stochastischen Kraft (2), finden wir, daß

$$\begin{aligned}\langle x(t)\rangle &= \langle x_i(t)\rangle + \langle x_h\rangle(t) = \langle x_h(t)\rangle,\\ \langle v(t)\rangle &= \dot{x}_h(t) = \left[v_0\cos(\tilde{\omega}t) - \frac{x_0\omega^2+2v_0\beta}{4\tilde{\omega}}\sin(\tilde{\omega}t)\right].\end{aligned} \tag{10}$$

Weiter ist

$$\left\langle x^2(t)\right\rangle = \left\langle x_i^2(t) + 2x_i(t)x_h(t) + x_h^2(t)\right\rangle = \left\langle x_i^2(t)\right\rangle + x_h^2(t). \tag{11}$$

Damit folgt

$$\begin{aligned}\left\langle x_i^2(t)\right\rangle &= \int_0^t \mathrm{d}t_1 \int_0^t \mathrm{d}t_2 G(t-t_1)G(t-t_2)\langle\xi(t_1)\xi(t_2)\rangle = I\int_0^t \mathrm{d}t_1 G^2(t-t_1)\\ &= \frac{I}{8M^2\tilde{\omega}^2\omega^2\beta}\{4\tilde{\omega}^2 - \exp(-\beta t)[4\omega^2 - \beta^2\cos(2\tilde{\omega}t) + 2\beta\tilde{\omega}\sin(2\tilde{\omega}t)]\}\end{aligned} \tag{12}$$

und

$$\left\langle \dot{x}^2(t)\right\rangle = \left\langle \dot{x}_i^2(t) + 2\dot{x}_i(t)\dot{x}_h(t) + \dot{x}_h^2(t)\right\rangle = \left\langle \dot{x}_i^2(t)\right\rangle + \dot{x}_h^2(t). \tag{13}$$

Für den fluktuierenden Anteil gilt also wie oben bei der Herleitung von (12)

$$\begin{aligned}\left\langle \dot{x}_i^2\right\rangle &= \int_0^t \mathrm{d}t_1 \dot{G}^2(t-t_1)\\ &= \frac{I}{8M^2\beta\tilde{\omega}^2}\{4\tilde{\omega}^2 + \exp(-\beta t)[-4\omega^2 + \beta^2\cos(2\tilde{\omega}t) + 2\beta\tilde{\omega}\sin(2\tilde{\omega}t)]\}.\end{aligned} \tag{14}$$

(c) Für $t \to \infty$ muß das Teilchen ins thermische Gleichgewicht zum Wärmebad mit der Temperatur dieses Wärmebads gelangen. Zeige anhand der eben berechneten Mittelwerte, daß das Teilchen tatsächlich unabhängig vom Anfangszustand in dasselbe Gleichgewicht gelangt.

Lösung: Mit (10), (12) und (14) folgt

$$\lim_{t\to\infty}\langle x(t)\rangle = 0, \quad \lim_{t\to\infty}\left\langle x^2(t)\right\rangle = \frac{I}{2M^2\omega^2\beta}, \quad \lim_{t\to\infty}\langle \dot{x}(t)\rangle = 0, \quad \lim_{t\to\infty}\left\langle \dot{x}^2(t)\right\rangle = \frac{I}{2\beta M^2}. \tag{15}$$

Aufgrund der Dämpfung verschwindet also jegliche Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen, d.h. zumindest aus den hier berechneten ersten beiden Momenten für die Phasenraumverteilung $f(t,x,p)$ läßt sich schließen, daß das Brownsche Teilchen tatsächlich ins Gleichgewicht mit dem es umgebenden Wärmebades gelangt. Da die fluktuierende Kraft voraussetzungsgemäß ein Gaußscher Zufallsprozeß ist und sich sowohl $x(t)$ als auch $\dot{x}(t) = p(t)/M$ aus Integralen mit in der Zufallskraft linearen Integranden ergeben, muß diese Phasenraumverteilung zu jeder Zeit t eine Gaußverteilung sein, denn die Summe Gauß-verteilter Zufallszahlen ergibt wiederum Gauß=verteilte Zufallszahlen. Eine Gaußverteilung ist aber durch die ersten beiden Momente bzw. die Mittelwerte und Varianz der Zufallszahlen bestimmt. Folglich wird für $t \to \infty$ die Phasenraumverteilung unabhängig von den Anfangsbedingungen, d.h. es ergibt sich ein thermisches Gleichgewicht.

(d) Verwende das Äquipartitionstheorem, wonach im Gleichgewicht (also für $t \to \infty$)

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{M}{2} v^2 + \frac{M\omega^2}{2} x^2 \right\rangle = k_{\mathrm{B}} T \tag{16}$$

gelten muß. Was impliziert dies für die das Wärmebad charakterisierenden Parameter β und I?

Lösung: Das thermodynamische Gleichgewicht ist eindeutig durch die Temperatur bestimmt. Damit gilt das Äquipartitionstheorem, wonach jeder Phasenraumfreiheitsgrad, welcher in der Hamiltonfunktion des freien Teilchens quadratisch auftritt, zur mittleren Energie einen Beitrag $k_{\mathrm{B}} T/2$ liefert. Für den harmonischen Oszillator ist

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{M\omega^2 x^2}{2} \tag{17}$$

und damit das Äquipartitionstheorem anwendbar. Nun folgt aus (15)

$$\lim_{t\to\infty} \left\langle \frac{p^2}{2M} \right\rangle = \lim_{t\to\infty} \frac{M}{2} \left\langle \dot{x}^2 \right\rangle = \frac{I}{4\beta M} \stackrel{!}{=} \frac{k_{\mathrm{B}}}{2} T \;\Rightarrow\; I = 2M\beta k T = 2\gamma k T. \tag{18}$$

Der Reibungskoeffizient γ und die Varianz der flukuierende Kraft I hängen also über die **Einsteinsche Fluktuations-Dissipations-Relation** (18) zusammen. Dies ist auch verständlich, denn sowohl die Reibung des Brownschen Teilchens mit der Flüssigkeit als auch die Fluktuationen rühren mikroskopisch betrachtet von Stößen des Teilchens mit den Flüssigkeitsmolekülen zusammen. Die mittlere Stoßrate ist dabei durch die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmoleküle und folglich die Temperatur der Flüssigkeit bestimmt.

Für die mittlere potentielle Energie folgt nun gemäß (15)

$$\lim_{t\to\infty} \frac{M\omega^2}{2} \left\langle x^2 \right\rangle = \frac{I}{4M\beta} = \frac{I}{4\gamma} \stackrel{18}{=} \frac{k_{\mathrm{B}} T}{2}, \tag{19}$$

wie es sein muß.

(e) (**Knobelaufgabe**) Wie lautet die Nichtgleichgewichtsphasenraumverteilung $f(t,x,v)$, wenn das Teilchen stets mit der Anfangsbedingung $x(0) = x_0$ und $\dot{x}(0) = v_0$ initialisiert wird? Argumentieren Sie dazu, daß diese Verteilung stets eine Gaußverteilung sein muß, da die Integration der Bewegungsgleichung als „Addition" vieler gaußverteilter Zufallszahlen interpretiert werden kann.

Berechnen Sie dann die Kovarianzmatrix

$$\hat{\sigma}_{\mathrm{eq}} = \lim_{t\to\infty} \begin{pmatrix} \left\langle (x - \langle x \rangle)^2 \right\rangle & \langle (x - \langle x \rangle)(v - \langle v \rangle) \rangle \\ \langle (x - \langle x \rangle)(v - \langle v \rangle) \rangle & \left\langle (v - \langle v \rangle)^2 \right\rangle \end{pmatrix} \tag{20}$$

und verifizieren Sie, daß die korrekte Boltzmannverteilung für das thermische Gleichgewicht resultiert!

Hinweis: Die Phasenraumverteilung für endliche Zeiten braucht nicht berechnet zu werden! **Lösung:** Die Gaußverteilung für x und v ist durch die Mittelwerte und die Kovarianzmatrix der Zufallsgrößen eindeutig bestimmt, d.h. mit $\vec{\xi} = (x, v)^{\mathrm{T}}$ ist die Gaußverteilung durch

$$P(\vec{\xi}) = \sqrt{\frac{\det \hat{M}}{(2\pi)^2}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\vec{\xi} - \left\langle \vec{\xi} \right\rangle \right)^{\mathrm{T}} \hat{M} \left(\vec{\xi} - \left\langle \vec{\xi} \right\rangle \right) \right] \tag{21}$$

mit

$$\hat{M} = \hat{\sigma}^{-1}, \quad \sigma_{jk} = \left\langle (\xi_j - \left\langle \xi_j \right\rangle)(\xi_k - \langle \xi_k \rangle) \right\rangle = \left\langle \xi_j \xi_k \right\rangle - \left\langle \xi_j \right\rangle \langle \xi \rangle_k . \tag{22}$$

Außer den bereits oben berechneten Standardabweichungen von x und v benötigen wir also noch

$$\sigma_{12} = \langle x_i(t) v_i(t) \rangle = \langle x_i(t) v_i(t) \rangle = I \int_0^t \mathrm{d}t_1 G(t - t_1) \dot{G}(t - t_1) = \frac{\exp(-\beta t) \sin^2(\tilde{\omega} t)}{2M^2 \tilde{\omega}^2}. \tag{23}$$

Es ist also im Gleichgewichts-Limes

$$\sigma_{11} = \left\langle x_i^2(t) \right\rangle \underset{t \to \infty}{\cong} \frac{k_{\mathrm{B}} T}{M \omega^2}, \quad \sigma_{12} \langle x_i(t) v_i(t) \rangle \underset{t \to \infty}{\cong} 0, \quad \sigma_{22} = \left\langle v_i^2(t) \right\rangle = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{M}. \tag{24}$$

Die Inverse ist also im Gleichgewichts-Limes

$$\hat{M} = \hat{\sigma}^{-1} = \mathrm{diag}\left(\frac{M \omega^2}{k_{\mathrm{B}} T}, \frac{M}{k_{\mathrm{B}} T} \right), \tag{25}$$

und die Gleichgewichtsverteilung ergibt sich schließlich wie zu erwarten die Boltzmannverteilung für den (ungedämpften!) harmonischen Oszillator

$$f_{\mathrm{eq}}(x, v) = \frac{M \omega}{2\pi k_{\mathrm{B}} T} \exp\left[-\frac{1}{k_{\mathrm{B}} T} \left(\frac{M \omega x^2}{2} + \frac{M v^2}{2} \right) \right] = \frac{M \omega}{2\pi k_{\mathrm{B}} T} \exp\left(-\frac{H}{k_{\mathrm{B}} T} \right). \tag{26}$$

Homepage zu Vorlesung und Übungen:
`http://fias.uni-frankfurt.de/~hees/neq-therm-WS15/`