

$$m \dot{\underline{v}} = \underbrace{-\sigma \Gamma R \eta \underline{v}}_{\text{Reibung}} + \underbrace{\underline{f}(t)}_{\text{Zufall (Rauschen)}}$$

$\langle \underline{f}(t) \rangle = 0$

$$\dot{\underline{v}} = -\gamma \underline{v} + \frac{1}{m} \underline{f}(t) \quad \langle \underline{f}_\alpha(t) \underline{f}_\beta(t') \rangle = \Gamma \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t')$$

quadratisch Stelle des Rauschens

$$\langle \underline{v}(t) \underline{v}(t) \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 3 \frac{\pi}{2\gamma}$$

Equipartition

$$\text{fordere: } \langle \underline{v}(t) \underline{v}(t) \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 3 \frac{k_B T}{m}$$

$$\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m}$$

Fluktuations-Dissipations Theorem (FDI)

Reibung und Zufall sind nicht unabhängig, sondern gekoppelt!

$$\langle (\Delta \underline{v}(t))^2 \rangle = \langle (\underline{v}(t) - \underline{v}(0))^2 \rangle$$

mittleres Verschiebungsquadrat

$$= 3 \cdot 2 \frac{k_B T}{m\gamma} \left(t - \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \right)$$

Kurze Zeiten:

$$\langle (\Delta \underline{v}(t))^2 \rangle \approx 3 \frac{k_B T}{m} t^2 + O(t^3)$$

ballistisch!

lange Zeiten:

$$\langle (\Delta \underline{v}(t))^2 \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 6 \frac{k_B T}{m\gamma} t = 6 D t$$

diffusiver Prozess!

IV. 3. überdämpfte Lagerin-Dynamik

$\textcircled{*} \quad \boxed{\dot{\underline{v}} = -\gamma \underline{v} + \underline{f}}$
nicht-überdämpfte Lagerin-Gleichung
 $\Rightarrow \langle \underline{v}(t) | \underline{v}(0) \rangle = \frac{3k_B T}{m} e^{-\gamma t}$
Reibung
Zufall
 \Rightarrow Relaxationszeit $\tau = \frac{1}{\gamma}$

Die Relaxationszeit für Geschwindigkeit ist $\tau = 1/\gamma$

\Rightarrow Für Zeiten $t \gg \tau$ kann der Term $\dot{\underline{v}}$ in $\textcircled{*}$ vernachlässigt werden !!

Setze $\boxed{0 = -\gamma \underline{v} + \underline{f}}$ überdämpfte Lagerin-Gleichung

~~oder~~ anders ausgedrückt $\gamma = 6\pi R \eta / m \gg 1$
Viskosität

(Braum'sche Dynamik)

\Rightarrow System ist dominiert durch Reibung
 \Rightarrow mechanische Kräfte können vernachlässigt werden

$\boxed{\gamma \underline{v} = \underline{f}(t)}$ Zufallskraft **

dynamische Variable ist jetzt $\underline{v}(t)$ (statt $\underline{v}(t)$ wie in der nicht-überdämpften Gleichung)
 relevant

- $\langle \dot{x} \dot{x} \rangle$ ist ein sogenannter "Wiener Prozess"
(benannt nach dem Mathematiker Norbert Wiener)

- \dot{x} hier: $\langle \dot{x} \dot{x} \rangle$ beschreibt ein einzelnes Vektorbildchen im Lösungsraum ohne Integral effektiv:

- Implizit: Geschwindigkeit \dot{x} eines Teilchens bleibt konstant (\Rightarrow keine Geschwindigkeits-Vorzeichenfunktion!)

- aber: mittleres Verschiebungsquadrat
integrierte $\langle \dot{x} \dot{x} \rangle$ formal: $\underline{v}(t) - \underline{v}(0) = \frac{1}{\gamma} \int_0^t d\epsilon' \underline{f}(\epsilon')$

$$\langle (\underline{v}(t) - \underline{v}(0))^2 \rangle = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t d\epsilon' \int_0^t d\epsilon'' \underbrace{\langle \underline{f}(\epsilon') \cdot \underline{f}(\epsilon'') \rangle}_{3T \delta(\epsilon' - \epsilon'')}$$

$$\text{(wg. } \langle \underline{f}_x(\epsilon) \underline{f}_y(\epsilon') \rangle = T \delta_{xy} \delta(\epsilon - \epsilon')$$

$$= \frac{3T}{\gamma^2} \int_0^t d\epsilon' \int_0^t d\epsilon'' \underbrace{\delta(\epsilon' - \epsilon'')}_1$$

$$= \frac{1}{\gamma^2} 3T \frac{t}{28 \frac{k_B T}{m}}$$

$$= 6 \frac{k_B T}{\gamma m} t = \underline{\underline{6Dt}}$$

Beacht:

In Kolloidssystemen sind ~~Güter~~ die Teilchen-Trajektorien
unmittelbar experimentell zugänglich
→ mittleren Verschiebungsquadrat ist messbar!
(Kolloid.)

Allgemeine Lagrange-Gleichung mit einer ^{dynamisch} Variable \underline{x}
↓
variable

$$\ddot{x}_i(t) = h_i(\underline{x}(t), t) + \sum_{j=1}^M D_{ij}(\underline{x}(t), t) \underbrace{f_j(t)}_{\text{Kauschen}}$$

$\underline{x} = x_1, \dots, x_M$

$$\underline{x}(t) = x_1, \dots, x_M$$

speziell: nicht-überdampfte Lagrange-Gleichung $\underline{v} = -\delta \underline{v} + \underline{f}$

$$\underline{x} \longrightarrow \underline{v}(t)$$

$$\underline{h} \longrightarrow -\delta \underline{v}, \quad D_{ij} \sim d_{ij}$$

falls die Matrix D_{ij} von $\underline{x}(t)$ abhängt =
multiplikatives Rauschen!

IV.4. Fokker-Planck- und Smoluchowski-Gleichung

Frage: Wie sieht ein verallgemeinertes Diffusionsgleichung aus für wechselwirkende Teilchensysteme?

(auf dem Gagein-Level:

$$\dot{v}_i = -\gamma v_i + f_i(t) + \underline{F}_i$$

Teilchen-Index
 $i = 1, \dots, N$

mit $\underline{F}_i = -\nabla_i U(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)$
 Wechselwirkungsenergie

Suche also Gleichung für eine Wahrscheinlichkeitsdichte!
 (also: Teilchenebene \rightarrow Feldebene)

Ausgangspunkt:

Master-Gleichung: zeitl. Veränderung einer Wahrscheinlichkeitsdichte oder eines Satzes diskreter Wahrscheinlichkeiten

$$\textcircled{*} \quad \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \int dx' \left[W(x; x', t) P(x', t) \right.$$

$$\left. - W(x'; x, t) P(x, t) \right]$$

Integral über Raum Gewinnraum Verlustraum

Kontinuierliche Variable,
 z.B. Ort eines Teilchens
 in 1 Dim.

W : Übergangswahrsch.

$W(x; x', t)$: Übergangswahrsch.
 von Zustand x' zu x

$W(x'; x, t)$: Übergangswahrsch.
 von Zustand x nach x'

Prozesse von $x' \rightarrow x$

Prozesse von $x \rightarrow x'$

Beachte: $(*)$ ~~ist~~ impliziert den Markov-Charakter der darauffolgenden Zustand-Prozesse!

Annahme

Die Übergangswahrsch. W sind nur dann ~~unfalsch~~ unfalsch, wenn x' sehr dicht an x ist

$$\Leftrightarrow \Delta = x - x' \text{ klein}$$

\Rightarrow dann kann man die Übergangswahrsch. nach Δ entwickeln

\Rightarrow "Kramers-Moyal-Entwicklung"

Resultat

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n K^{(n)}(x,t) P(x,t) \quad (**)$$

$$K^{(n)}(x,t) = \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} du u^n W(x+u; x,t)$$

Kramers-Moyal-Koeffizient n-ter Ordnung

$$u = x - x' = \Delta$$

man kann ~~zuerst~~ zeigen: Die $K^{(n)}$ sind äquivalent zu den

$$\text{Größen } K^{(n)}(x,t) = \frac{1}{n!} \lim_{\tau \rightarrow 0} \langle (x(t+\tau) - x(t))^n \rangle$$

(allgemein) berechnen aus einer Lagrange-Gleichung

Typischerweise betrachtet man in $(*)$ nur die ersten beiden Terme auf der rechten Seite:

$$(n=1, 2)$$

Begründung: Für Systeme, in denen die Übergangswahrsch. sehr schnell mit 0 abfällt, gilt

$$V^{(n \geq 3)} \approx 0$$

- Es gilt $V^{(n \geq 3)} \rightarrow 0$ falls die Zufallskräfte in der Lagrange-Gleichung Gauss-verteilt sind!

aus $(*)$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \left[-\frac{\partial}{\partial x} V^{(1)}(x,t) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} V^{(2)}(x,t) \right] P(x,t)$$

Fokker-Planck-Gleichung für ein System mit einer Variable!

viele Variablen:

\underline{x} mit $x_i, i=1, \dots, M$

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\underline{x}, t) = \left[-\sum_{i=1}^M \frac{\partial}{\partial x_i} V_i^{(1)}(\underline{x}, t) + \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} V_{ij}^{(2)}(\underline{x}, t) \right] P(\underline{x}, t)$$

- Der Ausdruck in den eckigen Klammern heißt 'Fokker-Planck-Operator'

$$\frac{\partial}{\partial t} P = \hat{L}_{FP} P$$

mit $\hat{L}_{FP} = \left[-\sum_{i=1}^M \dots \right]$

- Führe einen Strom ein:

$$J_i = k_i^{(u)} P - \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} k_{ij}^{(v)} P$$

⇒ "Kontinuitätsgleichung"

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) + \underbrace{\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} J_i}_{P \cdot J} = 0$$

damit die Erhaltung der Gesamt-wahrsch. aus!

$$\int dx P(x,t) = 1$$