

9.3. Zeitabhängige Zufallsvariablen

... a) Klassifizierung stochastischer Prozesse:

· Bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte [vgl. Gl. (9.12)]

$$P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) = \frac{P(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1)}{P(x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1)} \quad (9.17)$$

für x_n, t_n wenn $x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1$ mit Sicherheit vorliegen.

· Reiner Zufallsprozess:

$$P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) = P(x_n, t_n) \quad (9.17)$$

(9.17) $\longleftrightarrow P(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1) = P(x_n, t_n) \cdot \dots \cdot P(x_1, t_1)$

· keine Korrelationen zwischen versch. Zeiten

· nicht möglich in physikal. Systemen mit $x = x(t)$

· Markov-Prozess „nächst bessere Näherung“

$$P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) = P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1})$$

(9.17) $\longleftrightarrow P(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1) = P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) \cdot P(x_{n-1}, t_{n-1} | x_{n-2}, t_{n-2}) \cdot \dots$

... $P(x_2, t_2 | x_1, t_1) P(x_1, t_1) \quad (9.19)$

→ nur Gedächtnis für den vorigen Zeitpunkt!

Übergangswahrscheinlichkeit

$$P(x_2, t_2 | x_1, t_1) = \frac{P(x_2, t_2; x_1, t_1)}{P(x_1, t_1)}$$

→ $P(x_2, t_2; x_1, t_1)$ bestimmt den Markov-Prozess vollständig!

· insbesondere gilt:

$$P(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int P(x_3, t_3 | x_2, t_2) P(x_2, t_2 | x_1, t_1) dx_2$$

Chapman-Kolmogorov-Gl.!

„bedingte Wahrscheinlichkeit, egal welcher Wert von x_2 angenommen wird“

10. Stochastische Beschreibung der Kolloiddynamik

- Motivation (i) Langevin-Gl. für Kolloidsuspensionen [s. Kap. 10.2]
 - stochast. Kraft ist therm. Ursprungs, bestimmt durch Fluktuation-Dissipations-Theorem [s. 10.1]
- (ii) Brownsche-Dynamik-Simulation [s. 10.4]
 - = numerische Lsg. der Langevin-Gl.
- (iii) Smoluchowski-Gl. [s. Kap 10.5] = Gl. für $P(\underline{x}, t)$
- allgemeine stochast. Prozesse → s. Kap. 11

10.1. Fluktuation-Dissipationstheorem (FD)

zwei Situationen: i) Dynamik eines Systems in linearer Antwort

$$\begin{aligned} \underline{x}(t) &= \frac{1}{2\pi} \int d\omega \underline{x}(\omega) e^{-i\omega t} && \text{dynamische Variable} \\ \underline{F}(t) &= \frac{1}{2\pi} \int d\omega \underline{F}(\omega) e^{-i\omega t} && \text{externe Kraft} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\int} \right\} (10.1)$$

$$\boxed{\underline{x}(\omega) = \underline{\chi}(\omega) \underline{F}(\omega)} \quad (10.2) \quad \xrightarrow{\text{FT}} \quad \underline{x}(t) = \int \underline{\chi}(t-t') \underline{F}(t') dt' \quad (10.3)$$

\uparrow dynamische Suszeptibilität
Antwortfunktion

Faltung

- N.B. (1) Dynamik eines Systems in Nicht-GGW, aber nahe therm. GW
 (2) Einheit $[F \cdot x] = \text{Energie!}$

Bsp. gedämpfter getriebener harm. Oszillator

$$\left(m \frac{d^2}{dt^2} + 2\gamma m \frac{d}{dt} + m\omega_0^2 \right) x(t) = F(t) \quad (10.4)$$

mit (10.1): $(-m\omega^2 - i\omega 2\gamma m + m\omega_0^2) x(\omega) = F(\omega)$

$$\rightarrow \chi(\omega) = \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - 2\gamma i\omega)} \stackrel{!}{=} \chi'(\omega) + i \chi''(\omega) \quad (10.5)$$

$$\Rightarrow \chi'' = \frac{-2\gamma m \omega}{|\chi|^2} \sim \text{Reibung / Dissipation}$$

$$\frac{1}{a+ib} = \frac{a}{a^2+b^2} - i \frac{b}{a^2+b^2}$$

- (ii) Fluktuationen von $\underline{x}(t)$ im therm. GW
 Messgröße Autokorrelationsfkt.

$$\underline{\underline{C}}(t-t') = \langle \underline{x}(t) \otimes \underline{x}(t') \rangle \quad (10.6)$$

über Kanon. Ensemble

N.B. kein Zeitpkt. ausgezeichnet \rightarrow Zeittranslationsinvarianz $\rightarrow \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{C}}(t-t')$

Berechne: $\langle \underline{x}(\omega) \otimes \underline{x}^*(\omega') \rangle = \iint \langle \underline{x}(t) \otimes \underline{x}(t') \rangle e^{i(\omega t - \omega' t')} dt dt'$

\uparrow
wg. *

$$= \iint \underline{\underline{C}}(t-t') e^{i\omega(t-t')} e^{i(\omega-\omega')t'} d(t-t') dt'$$

$$= \underline{\underline{C}}(\omega) 2\pi \delta(\omega-\omega')$$

$$\rightarrow \underline{\underline{C}}(\omega) = \int \langle \underline{x}(\omega) \otimes \underline{x}^*(\omega') \rangle \frac{d\omega'}{2\pi} =: \langle \underline{x}(\omega) \otimes \underline{x}^*(\omega) \rangle \quad (10.7)$$

\uparrow
FT der Auto-
korrelationsfkt.

spektrale (Leistungs) dichte

Wiener-Khinchine-Theorem

FD-Theorem: verknüpft Situation (i) & (ii)

$$\langle \underline{x}(\omega) \otimes \underline{x}^*(\omega) \rangle = 2k_B T \frac{\text{Im } \underline{\underline{X}}(\omega)}{\omega} \quad (10.8)$$

Fluktuationen

Dissipation

(Beweis: s. WS 12, Stat. Phys., Kap. 7., letzte 3 VL)

deun.

mittlere dissipierte Energie pro Zeiteinheit im stat. Zustand:

$$\bar{N} = \frac{1}{T} \int_0^T \underbrace{\text{Re } \underline{F}}_{\text{Kraft}} \cdot \underbrace{\frac{d}{dt} \text{Re } \underline{x}(t)}_{\text{Geschw.}} dt$$

$T = \frac{2\pi}{\omega}$

(10.1), (10.2)

$$\Rightarrow \bar{N} = \frac{\omega}{2} \underline{F}(\omega) \cdot \text{Im } \underline{\underline{X}}(\omega) \cdot \underline{F}^*(\omega) \quad (10.9)$$

$$\Rightarrow \text{Im } \underline{\underline{X}} = \underline{\underline{X}}'' \triangleq \text{Dissipation}$$

- andere Sichtweise: flukt. $\underline{x}(\omega) \rightarrow$ fluktuierende Kräfte

$$\underline{\underline{\Gamma}}(\omega) = \underline{\underline{X}}^{-1}(\omega) \cdot \underline{x}(\omega) \quad (10.10)$$

... stoch. Kraft, die flukt. $\underline{x}(\omega)$ erzeugt!

(i) $\langle \Gamma(t) \rangle = 0$ (10.16) N.B. $\langle \text{Stöße} \rangle \neq 0 \rightarrow \text{Reibung!}$

(ii) Γ ... Resultat vieler unabhängiger Stöße (Zeitskala 10^{-14} s!)

$$\Gamma = \xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_n \quad n \gg 1 \quad \text{mit} \quad \langle \xi_i \rangle = 0 \quad \langle \xi_i^2 \rangle \text{ endlich!}$$

zentraler Grenzwertsatz der Statistike anwenden! (9.13)

$\rightarrow \Gamma$ ist Gauß-verteilt!

$$\langle \Gamma(t) \otimes \Gamma(t') \rangle = 2 \frac{q}{\hbar} \delta(t-t') \quad (10.17)$$

↑
Varianz
für $t-t' \gg$ molekulare Stoßzeiten! [10^{-14} s]

\rightarrow zeitlich unkorrelierte Stöße!

N.B. (10.16) & (10.17) $\rightarrow \Gamma(t)$ beschreibt Gaußsches weißes Rauschen

$$\int \underbrace{\langle \Gamma(t) \otimes \Gamma(t') \rangle}_{\delta(t-t')} e^{i\omega(t-t')} dt \sim 1$$