F-D Theorem: $\langle \underline{x}(\omega) \otimes \underline{x}^*(\omega) \rangle = 2 k_B T \frac{\mathrm{Im}\, \underline{\underline{\chi}}(\omega)}{\omega}$ (10.8)

Reaktion eines Systems im therm. GGW auf kleine äußere Störungen (lineare Antwort) ist die gleiche wie auf spontane Fluktuationen.
Der dissipative Anteil ist direkt proportional zu den Fluktuationen → (10.8)

... Brown'sche Dynamik $\underline{u} = \underline{\underline{M}} [\underline{F} + \underline{\Gamma}(t)]$ (10.15)

↑ kraft fluktuat.

mit $\langle \Gamma(t) \rangle = 0$ (10.16)

$\langle \underline{\Gamma}(t) \otimes \underline{\Gamma}(t') \rangle = 2 \underline{\underline{q}}\, \delta(t-t')$ (10.17)

Frage: Was ist $\underline{\underline{q}}$?

$(10.15) \xrightarrow[\underline{F}=0]{} \frac{d}{dt} \underline{X} = \underline{\underline{M}}\, \underline{\Gamma}(t)$ (10.18)

$\xrightarrow[\text{trafo}]{\text{Fourier}} -i\omega \underline{X} = \underline{\underline{M}}\, \underline{\Gamma}(\omega)$ (10.19)

↑ $|\underline{X}(\omega)| \ll a$ Teilchenradius
→ $\underline{\underline{M}}(\underline{X}) \approx$ konstant!

$\Rightarrow \underline{\Gamma}(\omega) = \underbrace{-i\omega \underline{\underline{M}}^{-1}}_{= \underline{\underline{\chi}}^{-1}(\omega)} \underline{X}(\omega)$ (10.20) Vgl mit (10.10)

Erinnere: $\underline{x} = \underline{\underline{\chi}}\, \underline{F}$
$\underline{F} = \underline{\underline{\chi}}^{-1} \underline{x}$ (10.10)

$\underline{\underline{M}}$ reell! in (10.11): $\langle \underline{\Gamma}(\omega) \otimes \underline{\Gamma}^*(\omega) \rangle = -2 k_B T \frac{\mathrm{Im}\, \underline{\underline{\chi}}^{-1}(\omega)}{\omega} = 2 k_B T \underline{\underline{M}}^{-1}$

Fouriertrafo, Wiener-Khintchine-Theorem (10.7)

$\Rightarrow \langle \underline{\Gamma}(t) \otimes \underline{\Gamma}(t') \rangle = 2 k_B T \underline{\underline{M}}^{-1} \int e^{-i\omega(t-t')} \frac{d\omega}{2\pi}$

↑ Näherung:
keine ω-Abhängigkeit!

$$\Rightarrow \boxed{\langle \underline{\Gamma}(t) \otimes \underline{\Gamma}(t') \rangle = 2 k_B T \underline{\underline{M}}^{-1} \delta(t-t')}$$ (10.21)

FD-Theorem

Bem.: (i) $\underline{\underline{M}}^{-1}(\underline{X}(t)) = \underline{\underline{Z}}(\underline{X}(t))$ Reibungsmatrix

(ii) Deutung: Arbeitsleistung von $\underline{\Gamma}(t)$ wird in Wärme dissipiert
$\longleftrightarrow$ Gleichverteilungssatz für kinetische Energie gilt! [s.u.]

(iii) "räumliche" Korrelationen der $\underline{\Gamma}_i$ in $\underline{\Gamma}$ über HW!

(iv) Annahme: (10.21) auch gültig für (10.15)
Driftbewegung ändert lokales therm. GGW der Flüssigkeit nicht!

(v) $\underline{\underline{M}} = \underline{\underline{M}}_0 =$ konstant ... additives Rauschen: $\langle \underline{\Gamma} \rangle = 0$ $\quad$ $\underline{\underline{M}} =$ konst.

$$\langle(10.15)\rangle \longrightarrow \langle \underline{u} \rangle = \langle \underline{\underline{M}}(\underline{F}+\underline{\Gamma})\rangle = \langle \underline{\underline{M}}\,\underline{F}\rangle = \underline{\underline{M}}\,\underline{F}$$

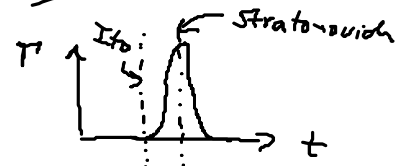
... Driftbewegung

$\underline{\underline{M}} = \underline{\underline{M}}(\underline{x})$ ... multiplikatives Rauschen:

$$\langle(10.15)\rangle \longrightarrow \langle \underline{u} \rangle = \underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \underbrace{\langle \underline{\underline{M}}(\underline{x})\,\underline{\Gamma}\rangle}_{\neq 0} \qquad (10.22)$$

rauschinduzierter Drift

<u>Problem</u>: Welches $\underline{\underline{M}}(\underline{x})$ während $\underline{\Gamma}(t)$ wirkt?



(i) Stratonovich-Interpretation: in der Mitte von $\underline{\Gamma}$
$\rightarrow$ rauschind. Drift; physik. richtig wenn FD-Theorem gelten soll!

(ii) Ito-Interpretation: zu Beginn von $\underline{\Gamma}$ $\rightarrow$ kein Rauschind. Drift.

$\rightarrow$ s. Kap. 11

- Veranschaulichung: ein Teilchen, 1D mit Masse m:

$$m\dot{u} + \gamma u = \Gamma(t) \qquad (10.23)$$

(i) direkte Herleitung von FD-Theorem (10.21)

Lsg. von (10.23): (s. Übung)

$$u(t) = \underbrace{u(0)\,e^{-t/\tau}}_{\text{Lsg. der hom. Gl.}} + \underbrace{\frac{1}{m}\int_0^t e^{-(t-t')/\tau}\,\Gamma(t')\,dt'}_{\text{part. Lösung aus Variation d. Konst.}} \qquad \text{mit } \tau = \frac{m}{\gamma}$$

Ziel: Gleichverteilungssatz anwenden!

$$\langle |u(t)|^2 \rangle \underset{\langle\Gamma\rangle = 0}{=} u^2(0)\,e^{-2t/\tau} + \frac{1}{m^2}\int_0^t\!\!\int_0^t dt'\,dt''\,e^{-(2t-t'-t'')/\tau}\underbrace{\langle \Gamma(t')\,\Gamma(t'')\rangle}_{2q\,\delta(t'-t'')}$$

$$\xrightarrow{t \gg \tau} \langle |u(t)|^2 \rangle = \frac{2q}{m^2} \int_0^t e^{-2(t-t')/\tau} \, dt'$$

$$= \frac{q}{m^2} \tau \, e^{-2(t-t')/\tau} \Big|_0^t = \frac{q}{m^2} \tau \left(1 - \cancel{e^{-2t/\tau}}\right) \quad t \gg \tau$$

$$= \frac{q}{m^2} \tau = \frac{q}{m\gamma} \stackrel{!}{=} \frac{k_B T}{m} \quad \text{Gleichverteilungssatz!}$$

$$\Rightarrow \boxed{q = k_B T \gamma} \quad (10.24)$$

Gleiches Vorfaktor wie in (10.21)!

(ii) diffusive Bewegung $\boxed{m \to 0}$ $\longleftrightarrow$ Inertialterm vernachlässigen

$$\langle u(t_1)\, u(t_2) \rangle \underset{(10.23)}{=} \frac{1}{\gamma^2} \langle \Gamma(t_1)\, \Gamma(t_2) \rangle \underset{(10.24)}{=} \frac{2 k_B T}{\gamma} \delta(t_1 - t_2)$$

mittleres Verschiebungsquadrat (für $x(0) = 0$):

$$\langle x^2(t) \rangle = \left\langle \int_0^t u(t_1)\, dt_1 \cdot \int_0^t u(t_2)\, dt_2 \right\rangle = \int_0^t \int_0^t \underbrace{\langle u(t_1)\, u(t_2) \rangle}_{\frac{2 k_B T}{\gamma} \delta(t_1 - t_2)} dt_1\, dt_2$$

$$= \frac{2 k_B T}{\gamma} t \quad \Rightarrow \boxed{\langle x^2(t) \rangle = 2 D_0 t \quad \text{mit} \quad \underbrace{D_0 = \frac{k_B T}{\gamma}}_{\text{Einstein-Relation!}}} \quad (10.25)$$

... diffusive Bewegung

10.3 Kramers-Moyal-Entwicklungskoeffizienten

- Motivation:
  (1) Signaturen der stochastischen Bewegung
  (2) Zugang zu Brownscher Dynamik-Simulation → s. Kap 10.4!
  (3) — " — Fokker-Planck-Gleichung für Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\underline{X}, t)$ → s. Kap 11!

Definition: mit $\underline{X} = \underline{X}(t)$

und $[\ ]^n = [\ldots] \otimes \ldots \otimes [\ldots]$ (n-faches Tensorprodukt)

$$\boxed{D^{(n)}(\underline{X}) = \frac{1}{n!} \underbrace{\lim_{\tau \to 0}}_{\text{Kurzzeitverhalten}} \frac{1}{\tau} \underbrace{\left\langle \left[\underline{X}(t+\tau) - \underline{X}(t) \right]^n \right\rangle}_{\text{Momente } n\text{-ter Ordnung}}} \quad (10.26)$$

Bem.: (1) $\underline{D}^{(1)}(\underline{X})$ ... Vektor $\longrightarrow$ Driftbewegung

(2) $\underline{\underline{D}}^{(2)}(\underline{X})$ ... Tensor 2. Stufe $\rightarrow$ diffusive Bewegung

(3) hier: $\underline{\underline{D}}^{(n)}(\underline{X}) = 0$ für $n \geq 3$ [s.u.]

(Erinnere: Driftbewegung / ballistische Bewegung $\langle \Delta x \rangle \sim t$ $\langle \Delta x^2 \rangle \sim t^2$

Diffusive Bewegung $\langle \Delta x \rangle \sim \sqrt{t}$ $\langle \Delta x^2 \rangle \sim t$)

(4) falls $\underline{\underline{D}}^{(n)}(\underline{X}) \neq 0$ für $n \geq 3 \rightarrow$ nichttriviale Dynamik!

Bsp.: $\langle [X(t+\tau) - X(t)]^2 \rangle \sim t^{\alpha}$

$\alpha > 1$ ... Superdiffusion $\longrightarrow$ $D^{(2)}(\underline{X}) = 0$

$\alpha < 1$ ... Subdiffusion $\longrightarrow$ $D^{(2)}(\underline{X}) = $ "∞" !

· Berechnung von $\underline{D}^{(1)}$ und $\underline{\underline{D}}^{(2)}$ für $\underline{u} = \underline{\underline{M}}\,[\underline{F} + \underline{\Gamma}(t)]$ (10.15)

(i) Betrachte System-Trajektorie, start bei $\underline{X} = \underline{X}(t)$:

$$\underline{X}(t+\tau) - \underline{X}(t) = \int_t^{t+\tau} \underline{u}(\underline{X}(t'))\,dt' \underset{\uparrow \atop (10.15)}{=} \int_t^{t+\tau} \underline{\underline{M}}(\underline{X}(t'))\,[\underline{F}(\underline{X}(t')) + \underline{\Gamma}(t')]\,dt' \quad (10.27)$$

generelles Problem: $\displaystyle\int_t^{t+\tau} \underline{\underline{M}}(\underline{X}(t'))\,\underline{\Gamma}(t') \xrightarrow{?} \underline{\underline{M}}(\underline{X}(?))\,\underbrace{\underline{\Gamma}(?)}_{\text{hochgradig singulär!}}\,\tau$ nicht praktikabel für num. Integration!

Ausweg: Arbeite mit Wiener-Inkrement $w(\tau) = \displaystyle\int_t^{t+\tau} \Gamma(t')\,dt'$ glattere Fkt. ~~als~~ Γ !

$\rightarrow$ Stieltjes-Integral

mit Ito, Stratonovich-Interpretation [s. Kap. 11]