8.2 Langevin-Gleichung

$$m\ddot{x} = -\gamma\dot{x} + \Gamma(t) \xrightarrow[\frac{m}{2}\langle \dot{x}^2\rangle = \frac{k_BT}{2}]{\langle\Gamma\rangle=0} \boxed{\langle x^2\rangle = 2Dt} \quad (8.9)$$

mit $\boxed{D = \frac{k_BT}{\gamma}}$

... Einsteinrelation

- Abschätzung:

(1) Teilchen: Radius $a = 1\mu m$, $\rho = 10^3 \frac{kg}{m^3} = \frac{kg}{\ell}$, in H_2O: $\eta = 10^{-3}\frac{kg}{ms}$

$$\longrightarrow \left.\begin{aligned} m &= 4\cdot 10^{-15}\,kg \\ \gamma &= 6\pi\eta a = 2\cdot 10^{-8}\,\frac{kg}{s}\end{aligned}\right\} \longrightarrow \tau = \frac{m}{\gamma} \approx 2\cdot 10^{-7}\,s$$

(2) $D = \frac{k_BT}{\gamma} = \frac{4\cdot 10^{-21}}{2\cdot 10^{-8}} = 2\cdot 10^{-13}\,\frac{m^2}{s} = 0.2\,\frac{\mu m^2}{s}$

$t = 100\,s \longrightarrow \sqrt{\langle x^2+y^2+z^2\rangle} = 10\,\mu m$!

8.3 Einstein's Zugang

- Betrachte viele voneinander unabhängige Teilchen:

Führe ein: (1D-Behandlung)

$\boxed{f(x,t)\,dx \text{ ... Zahl der Teilchen im Bereich } [x, x+dx]}$ (8.10)

· Zeitliche Entwicklung zur Zeit $t+\tau$?

(i) Führe ein:

$$\boxed{\begin{array}{l} \phi(\Delta)\,d\Delta \ \ldots \text{ Wahrscheinlichkeit für Schritt der Länge aus } [\Delta, \Delta+d\Delta] \text{ im Zeitintervall } \tau \\ \text{mit Normierung: } \displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\Delta)\,d\Delta = 1 \\ \text{Symmetrie: } \phi(\Delta) = \phi(-\Delta) \end{array}} \qquad (8.11)$$

Damit:

$$\boxed{f(x,t+\tau)\,dx = dx \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{f(x-\Delta,t)\,\phi(\Delta)\,d\Delta}} \qquad (8.12)$$

Zahl der Teilchen (pro Längeneinheit), die in Zeit τ von $x-\Delta$ nach x schreitet!

Bem: (i) Markov-Annahme:
$f(x,t+\tau)$ hängt nur von unmittelbarer Vergangenheit zur Zeit t ab, keine Gedächtnis für gesamten Zeitverlauf von f

(ii) (8.12) ... spezielle Form der Chapman-Kolmogorov-Gl.

(ii) Verwende:

$$\left.\begin{array}{l} f(x,t+\tau) \underset{\text{klein}}{\overset{\tau}{=}} f(x,t) + \tau \dfrac{\partial f}{\partial t} + \ldots \\ f(x-\Delta,t) = f(x,t) - \Delta \dfrac{\partial f}{\partial x} + \dfrac{\Delta^2}{2!} \dfrac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \ldots \end{array}\right\} \text{ in (8.12)}$$

$$\rightarrow \boxed{f + \frac{\partial f}{\partial t}\tau = f \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\Delta)\,d\Delta}_{=1} - \frac{\partial f}{\partial x} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \Delta\,\phi(\Delta)\,d\Delta}_{=0} + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2}\,\phi(\Delta)\,d\Delta + \ldots} \qquad (8.13)$$

... Beispiel einer Kramers-Moyal-Entw. [s. Kap. 11]

(iii) $\rightarrow$

$$\boxed{\begin{array}{l} \dfrac{\partial f}{\partial t} = D \dfrac{\partial^2 f}{\partial x^2} \\ \text{mit } D = \dfrac{1}{\tau} \displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2}\,\phi(\Delta)\,d\Delta \end{array}} \qquad (8.14)$$

... Diffusionsgl.
= spezielle Form der Fokker-Planck-Gl. [s. Kap. 11]
" " " Smoluchowski-Gl. [s. Kap. 10]

(iv) Zusammenhang mit Langevin-Zugang?
Lösung für $f(x,0) = n\,\delta(x)$ (n .. Gesamt-Teilchenzahl)

$$\boxed{\begin{array}{l} f(x,t) = \dfrac{n}{\sqrt{4\pi D t}}\, e^{-x^2/4Dt} \\ \text{mit 2. Moment: } \langle x^2\rangle = \dfrac{1}{n}\displaystyle\int x^2 f(x,t)\,dx = 2Dt \end{array}} \quad (8.15)$$

wie in Gl. (8.8) $\longrightarrow D = \frac{k_B T}{\gamma}$

9. Einige Elemente der Wahrscheinlichkeitstheorie

- Details für Kap. 9.1/9.2: s. Stat. Phys. WS12/13, Kap. 3

9.1 Wahrscheinlichkeitsverteilung P(x)

- Def.: (9.1)

> stochastische / Zufalls- } Variable x gegeben durch
> (i) Wertebereich
> (ii) Wahrscheinlichkeitsverteilung P(x)

- kontinuierliche Verteilung:

$$x \in S = [x_1, x_2]$$

$P(x)\,dx$ ... Wahrscheinlichkeit für $[x, x+dx]$ (9.2)

$P(x)$ ... " keitsdichte (funktion)

$$\int_{x_1}^{x_2} P(x)\,dx = 1$$

- Mittel-/Erwartungswert einer Observablen $f(x)$:

$$\boxed{\langle f\rangle = \int f(x)\, \underbrace{P(x)\,dx}_{\text{Wahrscheinl. mit der } f(x) \text{ vorkommt!}}} \quad (9.3)$$

- n-tes Moment von $P(x)$

$$\boxed{\langle x^n \rangle = \int x^n P(x)\, dx} \quad (9.4)$$

insbes.:

(i) Mittelwert: $\langle x \rangle$

(ii) Varianz von x
= Schwankungsquadrat
= mittlere quadratische Abweichung

$$(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \mathrm{Var}(x) \quad (9.5)$$

Standardabweichung: Δx ... „Breite von $P(x)$"
Schwankungsbreite (9.6)

- Bsp: Gaußsche/Normalverteilung:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2}$$

Momente:

n gerade: $\langle (x-x_0)^n \rangle = (n-1)!!\, \sigma^n$

insbes.: $\langle (x-x_0)^2 \rangle = \sigma^2$

n ungerade: $\langle (x-x_0)^n \rangle = 0$

insbes. $\langle x \rangle = x_0$

- $\boxed{\text{Kenntnis aller } \langle x^n \rangle \longleftrightarrow P(x)}$ (9.9)

Beweis über charakt. Funktion: $G(k) = \langle e^{-ikx} \rangle$

- mehrdimensionale Verteilungen: $\underline{x} = (x_1, \dots, x_n)$ ... stochast. Variable

$P(\underline{x})\, d^n x$ ... Wahrscheinlichkeit für $[x_1 + dx_1, \dots, x_n + dx_n]$

(i) unabhängige stochast. Variable x, y:

$$\boxed{P(x,y) = P(x)\, P(y)} \quad (9.10)$$

... Multiplikationsregel

(ii) Korrelationsfktn:

$$\boxed{\begin{aligned} C_{ij} &= \langle (x_i - \langle x_i \rangle)(x_j - \langle x_j \rangle) \rangle \\ &= \langle x_i x_j \rangle - \langle x_i \rangle \langle x_j \rangle \end{aligned}} \quad (9.11)$$

.... Kovarianzmatrix

stochast. unabh. Variable $\longrightarrow$ $C_{ij} = 0$!

(iii) Bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte: $P(x_1 \dots x_k | x_{k+1} \dots x_n)$ für $x_1 \dots x_k$, wenn $x_{k+1}, \dots, x_n$ mit Sicherheit vorliegen:

$$P(x_1 \dots x_k | x_{k+1} \dots x_n) = \frac{P(x_1, \dots, x_n)}{P(x_{k+1}, \dots, x_n)} \qquad (9.12)$$

wobei $P(x_{k+1}, \dots, x_n) = \int dx_1 \dots dx_k \, P(x_1 \dots x_n)$

[Beweis: $P(x_1, \dots, x_n) = P(x_1, \dots x_k | x_{k+1} \dots x_n) \, P(x_{k+1}, \dots, x_n)$!!]

9.2 Zentraler Grenzwertsatz [wichtig für Stat. Mech.]

Seien $x_1, x_2, \dots, x_n$ voneinander unabhängige Zufallsvariable mit derselben Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(x)$, also insbesondere ist $\langle x_i \rangle = \langle x \rangle$ und $\Delta x_i = \Delta x$,
dann genügt die Zufallsvariable $y = x_1 + x_2 + \dots + x_N$ im Grenzfall $N \longrightarrow \infty$ der Gaußschen Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$P(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi (\Delta y)^2}} \, e^{-\frac{(y - \langle y \rangle)^2}{2 (\Delta y)^2}} \qquad (9.13)$$

mit $\langle y \rangle = N \langle x \rangle$ und $\Delta y^2 = N \Delta x^2$

Insbesondere gilt: $\frac{\Delta y}{\langle y \rangle} = \frac{\Delta x}{\langle x \rangle \sqrt{N}}$ also

Aussagen über y sind für große N scharf.

- Beweis: Stat. Phys. WS12/13 Kap. 3.5

9.3 Zeitabhängige Zufallsvariablen

- Behandlung in 1D: $x = x(t)$ .. zeitabhängige Zufallsvariable

• Führe ein:

$$\boxed{\begin{array}{l} P(x_n, t_n; \ldots; x_1, t_1)\, dx_1 \ldots dx_n \quad \text{mit } t_1 < t_2 < \ldots < t_n \\ \quad \ldots \text{ Wahrscheinlichkeit } x \text{ zur Zeit } t_1 \text{ in } [x_1, x_1 + dx_1] \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \text{"} \quad \text{"} \quad t_2 \text{ in } [x_2, x_2 + dx_2] \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad t_n \text{ in } [x_n, x_n + dx_n] \\ \quad \text{vorzufinden} \end{array}} \tag{9.14}$$

Bem: (i) für $n = 1, 2, \ldots \longrightarrow$ Hierarchie von Wahrscheinlichkeitsdichten

(ii) insbesondere:

$$\boxed{P(x_{n-1}, t_{n-1}; \ldots; x_1, t_1) = \int P(x_n, t_n; \ldots, x_1, t_1)\, dx_n} \tag{9.15}$$

• Berechnung von Zeitkorrelationsfkt.:

Bsp: $$\boxed{\langle x(t_2)\, x(t_1) \rangle = \iint x_2 x_1\, P(x_2, t_2; x_1, t_1)\, dx_1\, dx_2} \tag{9.16}$$

a) Klassifizierung Stochastische Prozesse

• Bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte: [vgl. Gl. (9.12)]

$$\boxed{P(x_n, t_n \mid x_{n-1}, t_{n-1}; \ldots; x_1, t_1) = \frac{P(x_n, t_n; \ldots; x_1, t_1)}{P(x_{n-1}, t_{n-1}; \ldots; x_1, t_1)}} \tag{9.17}$$

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

• reiner Zufallsprozeß:

$$\boxed{\begin{array}{l} P(x_n, t_n \mid x_{n-1}, t_{n-1}; \ldots\, x_1, t_1) = P(x_n, t_n) \\ \overset{(9.17)}{\Longleftrightarrow} \; P(x_n, t_n; \ldots; x_1, t_1) = P(x_n, t_n) \ldots P(x_1, t_1) \end{array}} \tag{9.18}$$

... keine Korrelationen zwischen verschiedenen Zeiten, nicht möglich in physikal. Systemen mit $x = x(t)$