

9.3 Zeitabhängige Zufallsvariablen

• $P(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1) dx_1 \dots dx_n \dots$ (9.14)

a) Klassifizierung stochastischer Prozesse:

• Bedingte Wahrscheinlichkeit:

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

• reiner Zufallsprozess:

$$\begin{aligned} P(x_n, t_n | \dots) &= P(x_n, t_n) \\ \Leftrightarrow P(x_n, t_n; \dots, x_1, t_1) &= P(x_n, t_n) \dots P(x_1, t_1) \end{aligned} \quad (9.18)$$

• Markov-Prozess:

(9.19)

$$\begin{aligned} P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) &= P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) \\ \stackrel{(9.17)}{\Leftrightarrow} P(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1) &= P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) P(x_{n-1}, t_{n-1} | x_{n-2}, t_{n-2}) \\ &\quad \dots P(x_2, t_2 | x_1, t_1) P(x_1, t_1) \end{aligned}$$

→ nur Gedächtnis für die vorige Zeitpkt.!

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!

• ins besondere 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. !!!

• betagte Wahrscheinlichkeit, egal welcher Wert x_2 angenommen wird

10. Stochastische Beschreibung der Kollidynamik

• Motivation

(i) Langevin-Gl. für Kollid-Suspensionen [s. Kap. 10.2]

→ stochast. Kraft ist Perm. Ursprungs,

bestimmt durch Fluktuation-Dissipation-Theorem [s. Kap. 10.1]

[ausführlich: WS 12/13, Stat. Phys., Kap. 7]

(ii) Brownsche-Dynamik-Simulationen [s. Kap. 10.4]

= numerische Lsg. der Langevin-Gl.

(iii) Smoluchowski-Gl. [s. Kap. 10.5] = Gl. für $P(x, t)$

• allgemeine stochast. Prozesse: s. Kap. 11

10.1. Fluktuation-Dissipation-Theorem (FD)

• zwei Situationen

(i) Dynamik eines Systems in linearer Antwort:

$$\left. \begin{aligned} \underline{x}(t) &= \underline{x}(\omega) e^{-i\omega t} && \dots \text{dynamische Variable} \\ \underline{F}(t) &= \underline{F}(\omega) e^{-i\omega t} && \dots \text{externe Kraft} \end{aligned} \right\} (10.1)$$

$$\rightarrow \underline{x}(\omega) = \underline{\chi}(\omega) \underline{F}(\omega) \quad (10.2)$$

Antwortfunktion
dynamische Suszeptibilität

Grenzfkt.: $\underline{x}(t) = \int \underline{\chi}(t-t') \underline{F}(t') dt'$

Inhomogenität
einer linearen Dgl.
 $\underline{g} = \underline{x}(t)$

$$\xrightarrow[\text{Faltungssatz}]{\text{FT}} (10.2)$$

- NB: (1) Dynamik eines Systems im Nichtgleichgewicht, aber nahe therm. GG.
 (2) Einheit: $[F \cdot x] = \text{Energie}$

Bsp. gedämpfter Oszillator:

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

$$\xrightarrow{\text{mit (10.1)}} (-m\omega^2 - i\omega 2\gamma m + m\omega_0^2) x(\omega) e^{-i\omega t} = F(\omega) e^{-i\omega t}$$

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

(ii) Fluktuationen von $x(t)$ im therm. GG:

Meßgröße: Autokorrelationsfkt.:

$$\underline{\underline{C}}(t-t') = \langle x(t) \otimes x(t') \rangle \quad (10.5)$$

über therm. Ensemble

NB: kein Zeitpkt. ausgezeichnet \rightarrow Zeittranslationsinvarianz

$$\rightarrow \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{C}}(t-t')$$

Berechne:

$$\begin{aligned} \langle x(\omega) \otimes x^*(\omega') \rangle &= \iint \langle x(t) \otimes x(t') \rangle e^{i(\omega t - \omega' t')} dt dt' \\ &= \iint \underline{\underline{C}}(t-t') e^{i\omega(t-t')} e^{i(\omega-\omega')t'} d(t-t') dt' \\ &= \underline{\underline{C}}(\omega) 2\pi \delta(\omega-\omega') \end{aligned}$$

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

FT der Autokorrelationsfkt.

spektrale Dichte

... Wiener-Khinchine-Theorem

• FD- Theorem:

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

Fluktuationen
Dissipation

dann: mittlere dissipierte Energie pro Zeiteinheit im stationären Zustand

$$\bar{N} = \frac{1}{T} \int_0^{T=2\pi/\omega} \underbrace{\text{Re} \underline{F}}_{\text{Kraft}} \cdot \underbrace{\frac{d \text{Re} \underline{x}(t)}{dt}}_{\text{Geschw.}} dt$$

∴ (10.1) und (10.2)
∴

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

Beweis: s. WS12/13, Stnt. Phys., Kap. 7

• andere Sichtweise:

flukt. $\underline{x}(\omega)$ $\xrightarrow{\text{erzeuge}}$ fluktuierende Kräfte

$$\boxed{\underline{T}(\omega) = \underline{\chi}^{-1}(\omega) \underline{x}(\omega)} \quad (10.10)$$

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

$\underline{x} = \underline{\chi} \underline{T} \rightarrow$ in FD-Theorem (10.8)

$$\rightarrow \boxed{\langle \underline{T}(\omega) \otimes \underline{T}^*(\omega) \rangle = -2k_B T \frac{\text{Im} \underline{\chi}^{-1}(\omega)}{\omega}} \quad (10.11)$$

... spektrale Dichte der stochast. Kraft mit them. Ursprung!

Beweis: Diagonalisiere $\underline{\chi}(\omega) \rightarrow$ getrennte Rechnung für Eigenwerte von $\underline{\chi}(\omega)$

\rightarrow skalarer Fall: $x(\omega) = \chi(\omega) T(\omega)$ in (10.8)

$$\rightarrow \langle |T(\omega)|^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\omega} \frac{\text{Im} \chi(\omega)}{|\chi(\omega)|^2}$$

$$= -\frac{2k_B T}{\omega} \text{Im } \chi^{-1}(\omega) \quad (10.12)$$

geht zurück auf $\underline{\chi}(\omega)$

10.2 Langevin Dynamik

- Stoßlose Dynamik für Kolloidsuspension: keine Trägheit

$$\boxed{\underline{U} = \underline{M} \underline{F}} \quad (10.13) = (6.5) \quad \begin{array}{|c|} \hline \circ \quad \circ \\ \hline \circ \quad \circ \quad \circ \\ \hline \end{array}$$

mit verallg. Geschw: $\underline{U} = \begin{pmatrix} U_1 \\ \vdots \\ U_N \end{pmatrix}$, Kraft: $\underline{F} = \begin{pmatrix} F_1 \\ \vdots \\ F_N \end{pmatrix}$ (10.14) = (6.4)

und Mobilität $\underline{M} = \begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \dots \\ \vdots & & \\ & & \mu_{NN} \end{pmatrix}$

→ Driftbewegung

i.f. geht intuitiv mit symbolischer Schreibweise (6.5) um!

- Stöße mit Flüssigkeitsmolekülen:
zwei Auswirkungen:

(i) deterministische Reibungskraft: $\underline{M}^{-1} \underline{U}$

(ii) stoch. Kraft $\underline{I}(t) = \begin{pmatrix} I_1 \\ \vdots \\ I_N \end{pmatrix}$ → Diffusionsbewegung



- Brownische Dynamik:

$$\boxed{\underline{U} = \underline{M} [\underline{F} + \underline{I}(t)]} \quad (10.15)$$

... Langevin-Gleichung = stoch. DGL.

Eigenschaften von $\underline{I}(t)$:

(i) $\langle \underline{I}(t) \rangle = 0$ (10.16)

NB: $\langle \text{Stöße} \rangle \neq 0 \rightarrow$ Reibung

(ii) $\underline{I} \dots$ Resultat vieler unabhängiger Stöße

$$\rightarrow T = \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \dots + \xi_N, \quad N \gg 1$$

mit $\langle \xi_i \rangle = 0$, $\langle \xi_i^2 \rangle$ endlich

zentraler Grenzwertsatz der Statistik (9.13)

\rightarrow Gaußsche Verteilung für T

mit $\langle T(t) \otimes T(t') \rangle = \frac{2q}{\tau} \underbrace{\delta(t-t')}_{\substack{\text{für } t-t' \Rightarrow \text{molekulare Stoßzeit} \\ 10^{-14} \text{ s!!}}} \quad (10.17)$

↑
Varianz

\rightarrow zeitl. unkorrelierte Stöße!

NB: (10.16) & (10.17)

$T(t)$ beschreibt Gaußsches weißes Rauschen

$$\int \langle T(t) \otimes T(t') \rangle e^{i\omega(t-t')} d(t-t')$$

$$\sim \int \delta(t-t') e^{i\omega(t-t')} d(t-t') = \text{"}\delta(\omega)\text{"} = 1$$