10.2 Langevin-Gleichung

$$\boxed{\underline{u} = \underline{\underline{M}}\,[\underline{F} + \underline{\Gamma}(t)]} \quad (10.15)$$

mit

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

... 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 kinet. Energie gilt! [s.u.]

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

(iv) Annahme: (10.21) auch gültig für (10.15)

Driftbewegung ändert lokales therm. GG der Flüssigkeit nicht!

(v) $\underline{\underline{M}} = \underline{\underline{M}}_0 =$ konstant ... additives Rauschen

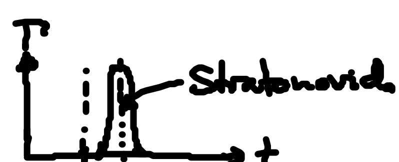
$$\langle (10.15) \rangle \longrightarrow \langle \underline{u} \rangle \underset{\langle \underline{\Gamma} \rangle = 0}{=} \underline{\underline{M}}\,\underline{F} \quad \text{... Driftbewegung}$$

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

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

... rauschinduzierte Drift!!

Problem:
Welches $\underline{\underline{M}}(\underline{X})$ während $\underline{\Gamma}(t)$ wirkt?



Stratonovich-Interpretation: in der Mitte von Γ $\longrightarrow$ rauschind. Drift physikalisch richtig, wenn FD-Theorem gelten soll

Ito-Interpretation: zu Beginn von $\underline{\Gamma}$ $\longrightarrow$ ~~kein~~ rauschind. Drift

s. Kap. 11

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

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

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

Lsg. von (10.23):

$$u(t) = \underbrace{u(0)\,e^{-\frac{t}{\tau}}}_{\text{Lsg. der homog. Dgl.}} + \underbrace{\frac{1}{m}\int_0^t e^{-(t-t')/\tau}\,\Gamma(t')\,dt'}_{\text{partikuläre Lsg. aus Variation der Konstanten}}$$

Ziel: Gleichverteilungssatz anwenden!

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

$\langle\Gamma\rangle = 0$

$$\xrightarrow[\text{Impulsrel. ins GG.}]{t \gg \tau} \langle |u(t)|^2\rangle = \frac{2q}{m^2}\int_0^t e^{-2(t-t')/\tau}\,dt'$$

$$= \frac{q}{m^2}\,\tau\, e^{-2(t-t')/\tau}\Big|_0^t \underset{e^{-2t/\tau}\ll 1}{\overset{t\gg\tau}{=}} \frac{q}{m\gamma} \underset{\text{Gleichverteilungssatz}}{\overset{!}{=}} \frac{k_B T}{m}$$

$\tau = \frac{m}{\gamma}$

$$\longrightarrow \boxed{q = k_B T \gamma} \qquad (10.24)$$

$\ldots 2q =$ Vorfaktor wie in (10.21)

(ii) diffusive Bewegung: $m \to 0$

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

mittleres Verschiebungsquadrat: $x(0) = 0$

$$\langle x^2(t)\rangle = \left\langle \left(\int_0^t u(t_1)\,dt_1\right)\left(\int_0^t u(t_2)\,dt_2\right)\right\rangle$$

$$= \int_0^t\int_0^t \langle u(t_1)\,u(t_2)\rangle\,dt_1\,dt_2$$

$$\longrightarrow \boxed{\langle x^2(t)\rangle = 2D_0\,t\ , \quad \underbrace{D_0 = \frac{k_BT}{\gamma}}_{\text{Einstein-Relation}}} \qquad (10.25)$$

… 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-Gl. für Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\underline{X},t)$ [s. Kap. 11]

• Definition: mit $\underline{X} = \underline{X}(t)$
und $[\quad]^n = [\quad] \otimes \dots \otimes [\quad]$ (n-faches Tensorprodukt)

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

Bem. (1) $\underline{D}^{(1)}(\underline{X})$ ... Vektor $\longrightarrow$ Driftbewegung $[\langle [\dots] \rangle \sim \tau]$
(2) $\underline{\underline{D}}^{(2)}(\underline{X})$ ... Tensor 2. Stufe $\longrightarrow$ diffusive Bewegung $[\langle [\;] \otimes [\;] \rangle \sim \tau\, !]$
(3) hier: $\underline{\underline{D}}^{(n)}(\underline{X}) = 0$, $n \geq 3$ [s.u.]
(4) falls $D^{(n)}(\underline{X}) \neq 0$, $n \geq 3 \longrightarrow$ nichttriviale Dynamik!

Bsp: $\langle [X(t+\tau) - X]^2 \rangle \sim \tau^\alpha$
$\alpha > 1$ ... Superdiffusion $\longrightarrow D^{(2)}(\underline{X}) = 0!$
$\alpha < 1$ ... Subdiffusion $\longrightarrow D^{(2)}(\underline{X}) = \text{“}\infty\text{”}!$

• Berechnung von $\underline{D}^{(1)}$ und $\underline{\underline{D}}^{(2)}$ für $\underline{U} = \underline{\underline{M}}\,[\underline{F} + \underline{\Gamma}(t)]$ (10.15)
(1) Betrachte System-Trajektorie, Start bei $\underline{X} = \underline{X}(t)$

$$\underline{X}(t+\tau) - \underline{X} = \int_t^{t+\tau} \underline{U}(\underline{X}(t'))\, dt'$$

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

generelles Problem

$$\int_t^{t+\tau} \underline{\underline{M}}(\underline{X}(t'))\, \underline{\Gamma}(t')\, dt' \;\cancel{\longrightarrow}\; \underline{\underline{M}}(\underline{X}(?))\, \underbrace{\underline{\Gamma}(?)}_{\text{hochgradig singulär}}\, \tau$$

... nicht praktikabel für numerische Integration

Ausweg: Arbeite mit Wiener-Inkrement $W(\tau) = \int_t^{t+\tau} \Gamma(t')\, dt'$
$\longrightarrow$ Stieltjes-Integral
mit Ito, Stratonovich-Interpretation [s. Kap. 11]

(ii) Ziel: in (10.27) $\underline{\underline{M}}, \underline{F}, \ldots$ bei $\underline{X} = \underline{X}(t)$

$\longrightarrow$ Taylor-Entwicklung:

$$\left.\begin{aligned} \text{mit } \underline{\underline{M}}(\underline{X}) &= \underline{\underline{M}}, & \underline{\nabla} \otimes \underline{\underline{M}}(\underline{X}) &= \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}} \\ \underline{F}(\underline{X}) &= \underline{F}, & \underline{\nabla} \otimes \underline{F}(\underline{X}) &= \underline{\nabla}\,\underline{F} \\ \underline{X}(t') - \underline{X} &= \Delta \underline{X}' \end{aligned}\right\} \quad (10.28)$$

$$\left.\begin{aligned} \underline{\underline{M}}(\underline{X}(t')) &= \underline{\underline{M}} + \Delta \underline{X}' \cdot \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}} + \ldots \\ \underline{F}(\underline{X}(t')) &= \underline{F} + \Delta \underline{X}' \cdot \underline{\nabla}\,\underline{F} \end{aligned}\right\} \quad (10.29)$$

(10.29) in (10.27) $\longrightarrow$ iterative Berechnung von (10.27)

$$\left.\begin{aligned} \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} &= \int_t^{t+\tau} [\underbrace{\underline{\underline{M}}\,\underline{F}} + \Delta \underline{X}' \cdot \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \underline{\underline{M}}(\Delta \underline{X}' \cdot \underline{\nabla})\underline{F} + \ldots]\,dt' \quad (10.30) \\ &+ \int_t^{t+\tau} [\underbrace{\underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t')} + \underbrace{\Delta \underline{X}' \cdot \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t')} + \ldots]\,dt' \\ \text{mit } \Delta \underline{X}' &= \underline{X}(t') - \underline{X} = \quad (10.30) \text{ mit } t+\tau \to t' \\ &= \int_t^{t'} [\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \Delta \underline{X}'' \cdot \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \ldots]\,dt'' \\ &+ \int_t^{t'} [\underbrace{\underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t'')} + \Delta \underline{X}'' \cdot \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t'') + \ldots]\,dt'' \\ \text{mit } \Delta \underline{X}'' &= \ldots\ldots \end{aligned}\right\} \quad (10.31)$$

$D^{(1)}(\underline{X})$

$D^{(2)}(\underline{X})$

$\longrightarrow \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} =$ Summe von Vielfachintegralen $\iint \int \ldots dt'dt'' \ldots$

(iii) Beiträge zu $D^{(1)}(\underline{X})$ und $\underline{\underline{D}}^{(2)}(\underline{X})$? nur Terme $\sim \tau$!

(1) $\int_t^{t+\tau} \underline{\underline{M}}\,\underline{F}\,dt' \sim \tau$ ... Einfachintegral

(2) $\iint_t^{t+\tau} \underbrace{\langle \underline{\Gamma}(t') \otimes \underline{\Gamma}(t'') \rangle}_{\delta(t'-t'')} \ldots dt'dt'' \sim \tau$ ... „Zweifachintegral"

sonstige Mehrfachintegrale $\longrightarrow O(\tau^2)$!

(iv) Berechnung:

(1) $\underline{D^{(1)}(\underline{X})}$? $\longrightarrow \langle \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} \rangle$ bis $O(\tau)$

$$\longrightarrow \langle \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} \rangle = \tau \underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \int_t^{t+\tau}\int_t^{t'} \underbrace{\langle \underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t'') \cdot \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t') \rangle}_{= \langle M_{kl} \Gamma_l(t'') \nabla_k M_{ij} \Gamma_j(t') \rangle} dt''dt'$$

$$(10.21) = \underset{\sim}{M}_{kl} \nabla_l M_{ij}\, 2k_B T \underset{\sim}{M}^{-1}_{lj}\, \delta(t'-t'') \quad \rightarrow \delta_{kj}$$

$$\langle \underset{\sim}{X}(t+\tau) - \underset{\sim}{X} \rangle = \tau \underline{\underline{M}} E + 2k_B T \underbrace{\nabla_j M_{ij}}_{(\mathrm{div}\, \underline{\underline{M}})_i} \underbrace{\int_t^{t+\tau} \int_t^{t'} \delta(t'-t'')\, dt''\, dt'}_{\text{Physiker: } = \frac{1}{2}\tau}$$