Wh: Verallgemeinerte Langevin-Gl.:

$$\dot{x}_i(t) = h_i(\{x_i(t)\}, t) + \sum_{j=1}^{M} D_{ij}(\{x_i(t)\}, t) f_j(t)$$

deterministisch

$i = 1, \dots, M$

Zufallsvariable

$\langle f_i \rangle = 0$

$\langle f_i(t) f_j(t') \rangle = \Gamma_i \delta_{ij} \delta(t-t')$

Konventionelle "Brown'sche Dynamik" für 1 Teilchen im Lösungsmittel

$i = 1, 2, 3$

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \underline{v}$$

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{pmatrix} = -\gamma \underline{v} \quad ; \quad D_{ij} = \delta_{ij}$$

Spezialfall b) Ornstein-Uhlenbeck-Prozess

$$\dot{x}_i(t) = -\sum_{j=1}^{M} \gamma_{ij} x_j(t) + f_i(t) \quad (*)$$

$i = 1, \dots, M$

- Linear in x
- Stochastischer Term hängt nicht von den x_i ab!

c) Ornstein-Uhlenbeck-Prozess mit $\gamma_{ij} = 0$ in (*)

$$\Rightarrow \boxed{\dot{x}_i(t) = f_i(t)} \quad (**)$$

mit f_i (Gauß'sche Zufallsvariable mit $\langle f_i \rangle = 0$

$\langle f_i(t) f_j(t') \rangle = \Gamma \delta_{ij} \delta(t-t')$)

„Wiener Prozess"

Häufig führt man hier das sogenannte „Wiener Inkrement" ein:

$$W_i(\tau) = x_i(t+\tau) - x_i(t) \underset{(**)}{=} \int_t^{t+\tau} f_i(t')\,dt'$$

Bezug zwischen Wiener Prozess und Brown'scher Bewegung:

Wir hatten: $\quad \dot{\underline{v}} = -\gamma \underline{v} + \underline{f} \qquad \underline{v}(t) = \dot{\underline{r}}(t)$

$$\Leftrightarrow \ddot{\underline{r}} = -\gamma \dot{\underline{r}} + \underline{f}$$

Erinnerung:

$$\langle \underline{v} \rangle = \underline{v}_0 e^{-\gamma(t-t_0)}$$

(ohne Mittelung über die Maxwell-Boltzmann-Verteilung)

$$\langle \underline{v}(t) \cdot \underline{v}(0) \rangle = 3 \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma t}$$

$\longrightarrow$ Die Relaxationszeit für die Geschwindigkeit ist $\tau = \frac{1}{\gamma}$!

Folgerung:

Für $t \gg \tau = \frac{1}{\gamma}$ kann der Term $\sim \dot{\underline{v}} = \ddot{\underline{r}}$ in der BWGL vernachlässigt werden!

In diesem Grenzfall gilt also:

$$\underline{v}(t) = \dot{\underline{r}}(t) \approx \frac{1}{\gamma} \underline{f}$$

Man sieht also

Für „relaxierte" Geschwindigkeiten wird die konventionelle Langevin-Gleichung zu einem Wiener Prozess:

$$\underbrace{\gamma \dot{\underline{r}}(t)}_{\dot{\underline{x}}(t)} = \underline{f}(t) \quad (**)$$

„Brown'sche Bewegung im überdämpften Limes"

Frage: Beschreibt auch diese überdämpfte Brown'sche BWGL die Dynamik des Teilchens richtig?

Beispiel: Verschiebungskorrelation $\Delta \underline{r}(t) = \underline{r}(t) - \underline{r}(0)$

$$\langle \Delta \underline{r}(t) \rangle = \langle \cancel{\ } (\underline{r}(t) - \underline{r}(0)) \rangle$$

$(**)$

$$= \frac{1}{\gamma} \left\langle \int_0^t \underline{f}(t')\, dt' \right\rangle$$

$$= \frac{1}{\gamma} \int_0^t \underbrace{\langle f(t') \rangle}_{0}\, dt' = 0$$

$$= \langle W(t) \rangle = 0$$

Erinnerung:
$\langle f_i(t) f_j(t') \rangle = \Gamma \delta_{ij} \delta(t-t')$

$$\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle = \langle (\underline{r}(t) - \underline{r}(0))^2 \rangle$$

$(**)$

$$= \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t dt' \underbrace{\int_0^t dt'' \underbrace{\langle \underline{f}(t') \cdot \underline{f}(t'') \rangle}_{3\Gamma \delta(t'-t'')}}_{3\Gamma}$$

$$\Rightarrow \langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle = \frac{1}{\gamma^2}\, 3 \Gamma t$$

Gleichgewicht

FDT : $\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m}$

$$\Rightarrow \langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle = 6 \underbrace{\frac{k_B T}{\gamma m}}_{D} t = 6 D t$$

$6D$ = Diffusionskoeffizient

Wir erhalten also das richtige Ergebnis für den ~~Lang~~ Langzeit-Limes!

Ähnlich, aus der kontinuierlichen Langevin-Gl.:
$$\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle = 6D\left(t - \frac{1}{\gamma}(1-e^{-\gamma t})\right)$$

Beachte aber:

Bei der Beschreibung der Brown'schen Bewegung als Wiener Prozess arbeiten wir auf einer „vergröberten" Zeitskala ($t \gg \gamma^{-1}$)

Betrachte nun noch:

$\langle \underline{r}(t+\tau) \cdot \underline{r}(t) \rangle$ Ortskorrelationsfunktion

$$= \frac{1}{2}\left\langle (\underline{r}(t+\tau))^2 + (\underline{r}(t))^2 - (\underline{r}(t+\tau)-\underline{r}(t))^2 \right\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\left\langle (\underline{r}(t+\tau))^2 \right\rangle + \frac{1}{2}\left\langle \underline{r}(t)^2 \right\rangle - \frac{1}{2}\left\langle (\underline{r}(t+\tau)-\underline{r}(t))^2 \right\rangle$$

$(\underline{r}(t))^2 \rightarrow (\Delta \underline{r}(t))^2$ mit $\underline{r}(0)=0$

$(\underline{r}(t+\tau))^2 \rightarrow (\Delta \underline{r}(t+\tau))^2$ " " "

benutzen unser ~~bis~~ vorheriges Ergebnis für $\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle$

$$\Rightarrow \langle \underline{r}(t+\tau)\underline{r}(t) \rangle$$
$$= \frac{1}{2}\left(6D(t+\tau) + 6Dt - 6D\tau \right)$$
$$= 6Dt \quad !$$

Linear in t und unabhängig von τ !

Analoge Relation für das Wiener Inkrement:

(in 1 Dimension)

$$W(\tau) = x(t+\tau) - x(t) = \int_t^{t+\tau} dt' f(t')$$

t

man erhält: $\langle W(t) \rangle = 0$

$$\langle (W(t))^2 \rangle = \Gamma t \qquad \text{mit } W(0) = 0$$

$$\langle W(t+\tau)\, W(t) \rangle = \Gamma t$$

I.7. Stochastische Integrale

Problemstellung:

Manchmal benötigt man die verallgemeinerte Langevin-Gleichung in integraler Form

Warum?

- Herleitung der $\underbrace{\text{Fokker-Planck-Gleichung}}$ aus der Langevin-Gleichung

Partielle Differentialgleichungen, die die Dynamik der Verteilungsfunktion der relevanten Variablen beschreiben!

- Auswertung der verallgemeinerten Langevin-Gleichung durch numerische Simulation (erfordert Diskretisierung in der Zeit)

<u>Ausgangspunkt:</u>

$$\dot{x}_i(t) = h_i(\{x_i(t)\}, t) + \sum_{j=1}^{M} D_{ij}(\{x_i(t)\}, t)\, f_j(t) \quad (*)$$

falls $D_{ij} = \text{const}$: „additives Rauschen"

$D_{ij} = D_{ij}(\{x_i\})$ „multiplikatives" Rauschen

Formale Integration:

$$x_i(t+\tau) - x_i(t)$$

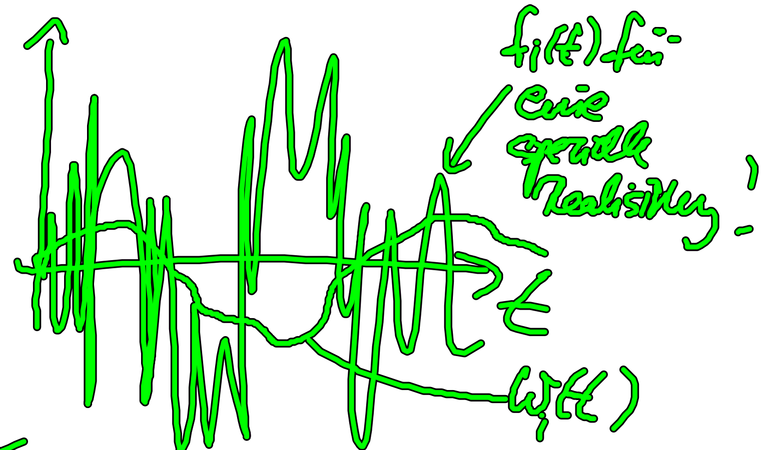
$$= \int_t^{t+\tau} dt'\, h_i(\{x_i(t')\}, t') + \int_t^{t+\tau} dt' \sum_{j=1}^{M} D_{ij}(\{x_i(t')\}, t')\, \xi_j(t')$$

$\langle \xi_i(t) \rangle = 0$

$\langle \xi_i(t)\, \xi_j(t') \rangle \sim \delta(t-t')$

<u>Problem:</u>

$\xi_i(t)$ ist Zufallsvariable, hochgradig irregulär mit „Korrelationszeit Null"



Welchen Wert $\underbrace{}^{\text{von } x_i}$ soll man zur Auswertung der Funktion $D_{ij}(\{x_i\})$ eigentlich nehmen

Wir werden sehen: Es gibt zwei unterschiedliche

Wege zur Auswertung des stochastischen Integrals

$$\int_t^{t+\tau} dt'\, D_{ij}(\{x_i(t')\},t)\, f_j(t')$$

Wir schreiben die integrierte Langevin-Gl.
Zunächst etwas um unter Benutzung des Wiener Inkrements.

$$W_i(\tau) = \int_t^{t+\tau} dt'\, f_i(t')$$

→ man schreibt: $dW_i(t) = f_i(t)\, dt$

Vorteil: W_i ist „glatter" Funktion als $f_i(t)$

---

beachte aber: $\dot{W}_i = f_i(t)$ existiert streng genommen gar nicht

Denn: $\dot{W}_i \sim \underbrace{\frac{W_i(t+\varepsilon)-W_i(t)}{\varepsilon}}_{\text{verhält sich wie}} \frac{\sqrt{\langle (W_i(t+\varepsilon)-W_i(t))^2\rangle}}{\varepsilon}$

$$\sim \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$$

man sagt:
Der Wiener Prozess ist streng genommen nicht differenzierbar!

$$\longrightarrow \infty \text{ für } \varepsilon \to 0$$

Wir benutzen jetzt die Schreibweise $dW_i(t) = f_i(t)\,dt$ in unseren integrierten Langevin-Gleichungen:

$$x_i(t+\tau) - x_i(t)$$
$$= \int_t^{t+\tau} dt'\, h_i(\{x_i(t')\}, t') + \sum_{j=1}^{M} \int_t^{t+\tau} D_{ij}(\{x_i(t')\}, t') \cdot dW_j(t')$$

Für sehr kleine τ kann man das 1. Integral aufgrund des deterministischen Charakters der Funktion h_i wie gewohnt auswerten

$$\int_t^{t+\tau} dt'\, h_i(\{x_i(t')\}, t) \xrightarrow[\tau\ \text{klein}]{} h_i(\{x_i(t)\}, t) \cdot \tau$$

2. Integral:

$$A_{ij} = \int_t^{t+\tau} D_{ij}(\{x_i(t')\}, t') \cdot dW_j(t')$$

t

Zerlege das Intervall in N Teilintervalle