9.3. Zeitabhängige Zufallsvariablen

... a) Klassifizierung stochastischer Prozesse:

- Bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte [vgl. Gl. (9.12)]

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

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

- Reiner Zufallsprozess:

$$\boxed{\begin{aligned} &P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) = P(x_n, t_n) \\ \overset{(9.17)}{\longleftrightarrow} \quad &P(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1) = P(x_n, t_n) \cdot \dots \cdot P(x_1, t_1) \end{aligned}} \qquad (9.18)$$

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

- Markov-Prozess „nächst bessere Näherung"

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

$$\overset{(9.17)}{\longleftrightarrow} \quad P(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1) = P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) \cdot P(x_{n-1}, t_{n-1} | x_{n-2}, t_{n-2}) \dots$$

$$\dots P(x_2, t_2 | x_1, t_1)\, P(x_1, t_1) \qquad (9.19)$$

→ nur Gedächtnis für den vorigen Zeitpkt!

Übergangswahrscheinlichkeit $\quad \boxed{P(x_2, t_2 | x_1, t_1) = \frac{P(x_2, t_2; x_1, t_1)}{P(x_1, t_1)}}$

→ $P(x_2, t_2; x_1, t_1)$ bestimmt den Markov-Prozess vollständig!

- insbesondere gilt:

$$\boxed{P(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int P(x_3, t_3 | x_2, t_2)\, P(x_2, t_2 | x_1, t_1)\, dx_2}$$

Chapman-Kolmogorov-Gl.!

„bedingte Wahrscheinlichkeit, egal welcher Wert von X_2 angenommen wird"

10. Stochastische Beschreibung der Kolloiddynamik

- Motivation (i) Langevin-Gl. für Kolloidsuspensionen [s. Kap. 10.2]
  → stochast. Kraft ist therm. Ursprungs, bestimmt durch Fluktuations-Dissipations-Theorem [s. 10.1]

  (ii) Brownsche-Dynamik-Simulation [s. 10.4]
  = numerische Lsg. der Langevin-Gl.

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

- allgemeine stochast. Prozesse → s. Kap. 11

10.1. Fluktuations-Dissipationstheorem (FD)

zwei Situationen: i) Dynamik eines Systems in linearer Antwort

$$\left.\begin{array}{ll} \underline{x}(t) = \frac{1}{2\pi}\int d\omega\, \underline{x}(\omega)\, e^{-i\omega t} & \text{dynamische Variable} \\ \underline{F}(t) = \frac{1}{2\pi}\int d\omega\, \underline{F}(\omega)\, e^{-i\omega t} & \text{externe Kraft} \end{array}\right\} \quad (10.1)$$

$$\boxed{\underline{x}(\omega) = \underline{\underline{\chi}}(\omega)\, \underline{F}(\omega)} \quad (10.2) \quad \xrightarrow{FT} \quad \underline{x}(t) = \int \underline{\underline{\chi}}(t-t')\, \underline{F}(t')\, dt' \quad (10.3)$$

↑ dynamische Suszeptibilität
Antwortfunktion

Faltung

N.B. (1) Dynamik eines Systems in Nicht GGW, aber nahe therm. GGW
(2) Einheit $[F \cdot x]$ = Energie !

Bsp. gedämpfter getriebener harm. Oszillator

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

mit (10.1): $\left(-m\omega^2 - i\omega 2\gamma m + m\omega_0^2\right) x(\omega) = F(\omega)$

$$\rightarrow \chi(\omega) = \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - 2\gamma i\omega)} \stackrel{!}{=} \chi'(\omega) + i\,\chi''(\omega) \quad (10.5)$$

$$\Rightarrow \chi'' = \frac{-2\gamma m\omega}{|\chi|^2} \sim \text{Reibung / Dissipation} \qquad \frac{1}{a+ib} = \frac{a}{a^2+b^2} - i\frac{b}{a^2+b^2}$$

(ii) Fluktuationen von $\underline{x}(t)$ im therm. GGW
Messgröße Autokorrelationsfkt.

$$\boxed{\underline{\underline{S}}(t-t') = \langle \underline{x}(t) \otimes \underline{x}(t') \rangle} \quad (10.6)$$

über kanon. Ensemble

N.B. kein Zeitpkt. ausgezeichnet → Zeittranslationsinvarianz → $\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{S}}(t-t')$

Berechne: $\langle \underline{x}(\omega) \otimes \underline{x}^*(\omega') \rangle = \iint \langle \underline{x}(t) \otimes \underline{x}(t') \rangle e^{i(\omega t - \omega' t')} \, dt \, dt'$

wg. *

$$= \iint \underline{\underline{S}}(t-t') \, e^{i\omega(t-t')} e^{i(\omega-\omega')t'} \, d(t-t') \, dt'$$

$$= \underline{\underline{S}}(\omega) \, 2\pi \, \delta(\omega - \omega')$$

$$\rightarrow \boxed{\underline{\underline{S}}(\omega) = \int \langle \underline{x}(\omega) \otimes \underline{x}^*(\omega') \rangle \frac{d\omega'}{2\pi} =: \underbrace{\langle \underline{x}(\omega) \otimes \underline{x}^*(\omega) \rangle}_{\text{spektrale (Leistungs) dichte}}} \quad (10.7)$$

FT der Autokorrelationsfkt.

Wiener-Khintchine-Theorem

· <u>FD-Theorem</u>: verknüpft Situation (i) & (ii)

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

Fluktuationen Dissipation

(Beweis: s. WS 12, Stat. Phys., Kap. 7., letzte 3 VL)

denn.

mittlere dissipierte Energie pro Zeiteinheit im stat. Zustand:

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

(10.1), (10.2)

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

$\Rightarrow \operatorname{Im} \underline{\underline{\chi}} = \underline{\underline{\chi}}'' \mathrel{\hat{=}} \text{Dissipation}$

- andere Sichtweise: flukt. $\underline{x}(\omega)$ → fluktuierende Kräfte

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

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

$\underline{x} = \underline{\underline{\chi}}\,\underline{\Gamma}$ → in FD-Theorem (10.8)

$$\rightarrow \boxed{\langle \underline{\Gamma}(\omega) \otimes \underline{\Gamma}^*(\omega)\rangle = -2k_BT\,\frac{\mathrm{Im}\,\underline{\underline{\chi}}^{-1}(\omega)}{\omega}} \quad (10.11)$$

... spektrale Dichte der stoch. Kraft mit therm. Ursprung!

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

→ skalarer Fall: $x(\omega) = \chi(\omega)\,\Gamma(\omega)$ in (10.8)

$$\rightarrow \langle|\Gamma(\omega)|^2\rangle = \frac{2k_BT}{\omega}\,\frac{\mathrm{Im}\,\chi(\omega)}{|\chi(\omega)|^2}$$

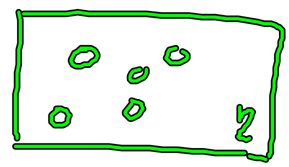
$$= -\frac{2k_BT}{\omega}\,\mathrm{Im}\,\chi^{-1}(\omega) \quad (10.12)$$

$$\chi = \chi' + i\chi'' = re^{i\varphi}$$
$$\mathrm{Im}\,\chi = \chi'' = r\sin\varphi$$
$$\frac{\chi''}{|\chi|^2} = \frac{r\sin\varphi}{r^2} = \frac{\sin\varphi}{r}$$
$$\mathrm{Im}\,\chi^{-1} = \mathrm{Im}\left(\frac{1}{r}e^{-i\varphi}\right) = \frac{-\sin\varphi}{r}$$
Vgl $\Rightarrow \frac{\chi''}{|\chi|^2} = -\mathrm{Im}\,\chi^{-1}$

gehe zurück auf $\underline{\underline{\chi}}(\omega)$ → (10.11)

10.2. Langevin-Gleichung

- Stokessche Dynamik für Kolloidsuspension: kein Trägheit!



$$\underline{U} = \underline{\underline{M}}\,\underline{F} \quad (10.13) = (6.5)$$

mit verallg. Geschw. $\underline{U} = \begin{pmatrix} \underline{U}_1 \\ \vdots \\ \underline{U}_N \end{pmatrix}$, Kraft $\underline{F} = \begin{pmatrix} \underline{F}_1 \\ \vdots \\ \underline{F}_N \end{pmatrix}$

und Mobilität $\underline{\underline{M}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{\mu}}_{11} & \underline{\underline{\mu}}_{12} & \cdots & \\ & & & \\ & & & \underline{\underline{\mu}}_{NN} \end{pmatrix}$

(10.14) = (6.4)

i.f. gehe intuitiv mit symbolischer Schreibweise (10.13) um!

- Stöße mit Flüssigkeitsmolekülen:

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

(ii) stochastische Kraft $\underline{\Gamma}(t) = \begin{pmatrix} \underline{\Gamma}_1 \\ \vdots \\ \underline{\Gamma}_N \end{pmatrix}$ → Diffusionsbewegung

- Brownsche Dynamik:

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

.. Langevin-Gl. = stochastische DGL!

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

(i) $\boxed{\langle \Gamma(t)\rangle = 0}$ (10.16) N.B. < Stöße > $\neq 0$ → Reibung!

(ii) $\underline{\Gamma}$ ... Resultat vieler unabhängiger Stöße (Zeitskala 10^{-14} s!)

$\underline{\Gamma} = \underline{\xi}_1 + \underline{\xi}_2 + \dots + \underline{\xi}_N$ $N \gg 1$ mit $\langle \underline{\xi}_i \rangle = 0$ $\langle \xi_i^2 \rangle$ endlich!

zentraler Grenzwertsatz der Statistik anwenden! (9.13)

→ $\underline{\Gamma}$ ist Gauß-verteilt!

$$\boxed{\langle \underline{\Gamma}(t) \otimes \underline{\Gamma}(t') \rangle = 2 \underline{\underline{q}} \; \underbrace{\delta(t-t')}} \quad (10.17)$$

Varianz

für $t-t' \gg$ molekulare Stoßzeiten! [10^{-14} s]

→ zeitlich unkorrelierte Stöße!

N.B. (10.16) & (10.17) → $\underline{\Gamma}(t)$ beschreibt Gaußsches weißes Rauschen

$$\int \underbrace{\langle \Gamma(t) \otimes \Gamma(t') \rangle}_{\delta(t-t')} e^{i\omega(t-t')} dt \sim 1$$