10.2 Langevin Gl.

- Brownsche Dynamik:

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

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

$$\langle \underline{\Gamma}(t) \rangle = 0$$

- Stärke, Varianz $\underline{\underline{q}}$?

$$(10.15) \xrightarrow[\underline{X} = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix}]{\underline{F}=0} \frac{d}{dt}\underline{X} = \underline{U}(t) = \underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t) \quad (10.18)$$

$$\xrightarrow[\text{bzw. } \underline{X}(t) = \underline{X}(\omega) e^{-i\omega t}]{FT} \quad -i\omega\,\underline{X} = \underline{U}(\omega) = \underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(\omega)$$

$|\underline{X}(\omega)| \ll a$ (Teilchenradius)

$\longrightarrow \underline{\underline{M}}(\underline{X}) \approx$ konstant!

$$\longrightarrow \underline{\Gamma}(\omega) = \underbrace{-i\omega\,\underline{\underline{M}}^{-1}}_{\underline{\underline{\chi}}^{-1}(\omega)}\,\underline{X}(\omega) \quad (10.20)$$

[vgl. (10.10)]

Kraft-Korrelationen: $\underline{\underline{\chi}}^{-1}(\omega)$ in (10.11) & $\underline{\underline{M}}$ reell

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

$$\xrightarrow[\text{Wiener-Khintchine-Theorem}]{FT} \langle \underline{\Gamma}(t) \otimes \underline{\Gamma}(t') \rangle = 2k_BT\,\underbrace{\underline{\underline{M}}^{-1}}_{} \int e^{-i\omega(t-t')}\,\frac{d\omega}{2\pi}$$

Näherung keine ω Abhängigkeit

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

... 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" Korrelationen der Γ_i in $\underline{\Gamma}$ aber 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

$$\langle (10.15) \rangle \longrightarrow \langle \underline{U} \rangle \overset{\langle \underline{\Gamma} \rangle = 0}{=} \underline{\underline{M}}\,\underline{F}$$

... Driftbewegung

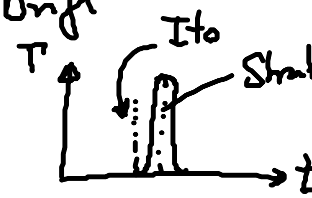
$\underline{\underline{M}} = \underline{\underline{M}}(\underline{X})$ ... multiplikatives Rauschen

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

.... rauschinduzierte Drift

Problem:

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



Stratonovich-Repräsentation: in der Mitte von Γ $\longrightarrow$ rauschind. Drift

physikal. richtig, wenn FD-Theorem gelten soll

Ito Repräsentation: 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): $\tau = \frac{m}{\gamma}$

Lsg. von (10.23):

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

Ziel: Gleichverteilungssatz anwenden!

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

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

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

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

... $2q$ = Vorfaktor wie in (10.21)

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

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

mittleres Verschiebungsquadrat: $x(0)=0$

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

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

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

.... diffusive Bewegung

10.3 Kramers-Moyal-Entwicklungskoeffizienten

• Motivation:

(1) Signaturen der stochastischen Bewegung

(2) Zugang zu Brownsche Dynamik Simulationen [s. Kap. 10.4]

(3) " " Fokker-Planck-Gl. für Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\underline{X},t)$

• **Definition:** mit $\underline{X} = \underline{X}(t)$

und $[\ ]^n = [\ ] \otimes [\ ] \otimes \ldots \otimes [\ ]$ (n-faches Tensorprodukt)

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

Bem: (1) $\underline{D}^{(1)}(\underline{X})$ ... Vektor $\longrightarrow$ Driftbewegung $[\langle [\ldots] \rangle \sim \tau]$

(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 $\longrightarrow D^{(2)}(X) = 0\,!$

$\alpha < 1$ .... Subdiffusion $\longrightarrow D^{(2)}(X) = \text{"}\infty\text{"}\,!$

• Berechnung von $\underline{D}^{(1)}$ und $\underline{\underline{D}}^{(2)}$ für $\underline{U} = \underline{\underline{M}}\,[\underline{F} + \underline{\Gamma}(t)]$ (10.15)

(i) Betrachte System-Trajektorie, Start bei $\underline{X} = \underline{X}(t)$:

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

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

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: Arbeitet mit Wiener-Inkrement $W(\tau) = \int_t^{t+\tau} \underline{\Gamma}(t')\,dt'$

$\longrightarrow$ Stieltjes-Integral

mit Ito, Stratonovich-Interpretation [s. Kap. 11]

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

$\longrightarrow$ Taylor-Entwicklung:

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

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

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

$$\begin{aligned}
\underline{X}(t+\tau) - \underline{X} = &\int_t^{t+\tau} [\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \Delta\underline{X}' \cdot \underline{\nabla}\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \underline{\underline{M}}(\Delta\underline{X}' \cdot \underline{\nabla})\underline{F} + \ldots]\,dt' \qquad (10.30) \\
+ &\int_t^{t+\tau} [\underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t') + \Delta\underline{X}' \cdot \underline{\nabla}\underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t') + \ldots]\,dt'
\end{aligned}$$

mit $\Delta\underline{X}' = \underline{X}(t') - \underline{X} =$ (10.30) mit $t+\tau \to t'$

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

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

$$\begin{aligned}
= &\int_t^{t'} [\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \Delta\underline{X}'' \cdot \underline{\nabla}\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \ldots]\,dt' \\
+ &\int_t^{t'} [\underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t'') + \Delta\underline{X}'' \cdot \underline{\nabla}\underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t') + \ldots]\,dt''
\end{aligned}$$

mit $\Delta\underline{X}'' = \ldots$

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

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

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

(2) $\int_t^{t+\tau}\!\!\int \underbrace{\langle \underline{\Gamma}(t') \otimes \underline{\Gamma}(t'') \rangle}_{\delta(t-t')} \ldots dt'\,dt'' \sim \tau$ ... „Zweifachintegrale"

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

(iv) Berechnung:

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

$$\longrightarrow \langle \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} \rangle = \tau\, \underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \int_t^{t+\tau}\!\!\int_t^{t'} \underbrace{\langle \underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t'') \cdot \underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t') \rangle}\, dt''\, dt'$$

$$= \langle M_{kl} \Gamma_l(t'') \nabla_k M_{ij} \Gamma_j(t') \rangle$$

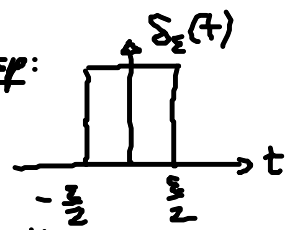
$$(8.10.21) \quad = M_{kl} \nabla_k M_{ij}\; 2k_B T\, M^{-1}_{lj}\, \delta(t'-t'')$$

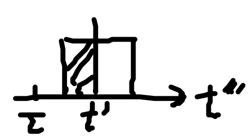
$$\delta_{kj}$$

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

denn: $\delta(t) = \lim_{\varepsilon \to 0} \delta_\varepsilon(t)$ mit $\delta_\varepsilon(t)$ symmetrisch um $t=0$

Bsp:





$$\text{also} \int_t^{t+\tau}\!\!\int_t^{t'} \delta(t'-t'')\, dt''\, dt' = \lim_{\varepsilon \to 0} \int_t^{t+\tau}\!\!\int_t^{t'} \underbrace{\delta_\varepsilon(t'-t'')\, dt''}_{\frac{1}{2}}\, dt'$$

$$= \frac{1}{2}\tau \quad \text{qed}$$

$$\longrightarrow \langle X(t+\tau) - \underline{X} \rangle = \tau \left(\underline{\underline{M}}\, \underline{F} + k_B T \operatorname{div} \underline{\underline{M}} \right) \qquad (10.32)$$

$$\xrightarrow{(10.26)} \boxed{\underline{D}^{(1)}(\underline{X}) = \underline{\underline{M}}\, \underline{F} + \underbrace{k_B T \operatorname{div} \underline{\underline{M}}}_{\text{rauschinduzierte Driftbewegung} \sim k_B T\,!}} \qquad (10.33)$$