Statistische Physik des Nichtgleichgewichts

klapp@physik.tu-berlin.de

Di 12^{15} – 13^{00} Sprechstunde

Do 10^{15} – 11^{45} EW 203

Fr 10^{15} – 11^{45} EW 203

Übung: Mi 10^{15} – 11^{45} EW 731 Alice von der Heydt
(Sprechstunde Do 14–16 EW [illegible]

Scheinkriterien

- 50 % Punkte Übungszettel
- mind. 1 × Vorrechnen

„Ausbau" zum Wahlpflichtfach

– Besuch Seminar "Statist. Physik komplexer Fluide" (2 SWS) Mo 14–16 EW 731

Inhalte, Fokus dieser Vorlesung

VL Statist. Physik: Fokus auf Systeme im thermodyn. Gleichgewicht

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\Gamma, t) = 0$$

klass. Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\Gamma = (\{\underline{r}_i\}, \{\underline{p}_i\})$$

$i = 1, \ldots, N$

Quantenstatistik: $\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = 0$

→ Def. von Ensembles, Zustandssumme, thermodyn. Potentiale etc. Phasenübergänge

Hier in dieser VL:

- Konzentration auf Systeme im echten Nichtgleichgewicht

  - extern getriebene Systeme
  - intrinsisch getriebene Systeme (→ Biologie)

- Relaxation in das thermodyn. Gleichgewicht (Streben ins Gleichgewicht)

Fokus

- Systeme aus der weichen kondensierten Materie (Flüssigkeiten, Membranen, weiche Kristalle)

  Wechselwirkungen relevant!

"weich" ≙ verformbar, elastisch (keine atomaren Festkörper)

thermische Fluktuationen sind wichtig
⟺ relevante Energieskala ist $k_B T$

- aber nicht ausschließlich!!

Theoretische Konzepte und Methoden:

- Stochastische Prozesse
  (insbes. Markov-Prozesse)

  z.B. zufällige Stöße auf Kolloide in der weichen Materie oder der Biolog. Physik

  allgemeiner: "Transport in Verrauschten" Systemen!

- Fokker-Planck-Gleichung
  ⇒ Bewegungsgleichung für die zeitabhängige Vielteilchenverteilungsfunktion

- Langevin-Gleichung
  (Effektive) Bewegungsgleichung für einzelne Zufallsvariablen

  Spezialfall: Brown'sche Bewegung

Wegbereiter: Brown ca 1827

Einstein ca 1905

Fokker ca 1914

Planck 1917

- Theorie der linearen Antwort

Brücke zw. Gleichgewicht und Systemen unter sehr kleinen äußeren Störung durch sogenannte Green-Kubo-Relation f. (Transportkoeffizienten)

$$\eta \sim \int_{t_0}^{t_1} \overbrace{\langle \sigma_{xz}(t)\,\sigma_{xz}(0)\rangle_{eq}}^{\text{Autokorrelationsfunktion im Gleichgewicht}}\, dt$$

Viskosität

Scherspannung

Gleichgewicht

- Dynamische Dichtefunktionaltheorie

(geht aus der Fokker-Planck-
Gleichung hervor mit Annahme
der adiabatischen Approximation)

- Mori-Zwanzig Formalismus

Systeme mit vielen Freiheitsgraden
Extrahiere die Dynamik relevanter,
"langsamer" Variablen durch
"Herausprojezieren" schneller, irrelevanter Variablen!

- Computersimulationsmethoden
im Nichtgleichgewicht

- H. Risken "The Fokker-Planck equation
- F. Schwabl "Statist. Physik"
- Gardiner "Stochastic Methods"

I. Stochastische Prozesse

I.1. Wichtige Begriffe

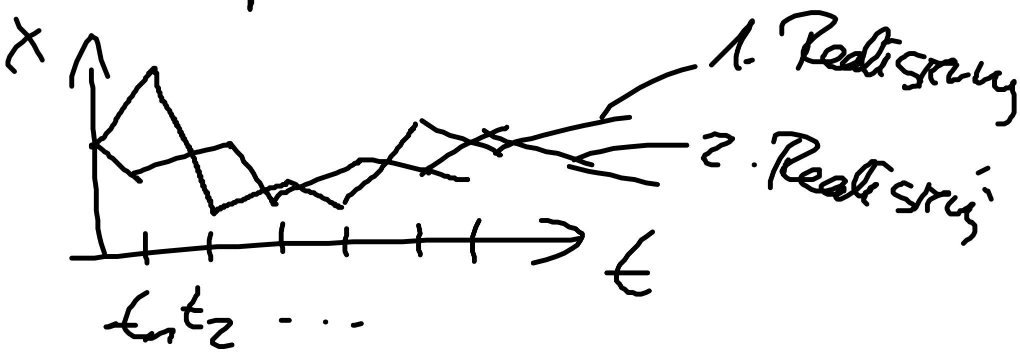
- Zufällige (Stochast.) Prozesse:

  Kenntnis über ein System (Mikrozustand) bei allen vorhergehenden Zeiten reicht nicht aus, um seine zukünftige Entwicklung genau festzulegen!

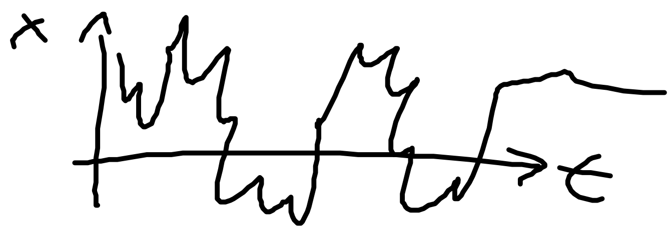
Beispiel: Zufallswanderer in einer Dimension

$$x(t) = \underbrace{n(t)}_{\text{zufällige ganze Zahl } n = \ldots, \pm 1, \pm 2, \ldots} \underbrace{d}_{\text{Schrittweite}}$$

In jedem Zeitschritt geht der Zufallswanderer mit Wahrsch. $\frac{1}{2}$ in die positive oder negative Richtung



- Orte eines Brown'schen Teilchens



"Pollenbewegung"

- Radioaktiver Zerfall, Münzenwurf

Wichtig: Wir sind immer nicht nur an einer einzelnen Realisierung, sondern an der Beschreibung der Gesamtheit von Realisierungen interessiert!

• <u>Zufallsvariablen</u> ("Ereignisse")

charakterisiert durch die Menge mögl. Zustände
sowie durch die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte

<u>Beispiel</u>

Kontinuierliche Zufallsvariable

$X \in \mathbb{R}$ (Ort eines Kolloids in einer Dimension)

Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$P(x' \leq x \leq x' + dx') = \rho(x')\,dx'$$

Wahrsch., dass
x im Intervall $[x', x'+dx']$ ist

Wahrscheinlichkeitsdichte
mit $\int dx'\,\rho(x') = 1$

Falls die Ereignisse diskret verteilt sind:

$$\rho(x) = \sum_{i=1}^{n} \delta(x - x^{(i)}) P_i$$

diskrete Werte, die von x angenommen werden können

Wahrscheinlichkeit für Eintreten von $x^{(i)}$

Beispiel Münzwurf:

$x^{(1)}$: Zahl, $x^{(2)}$: Kopf $\quad p^{(1)} = p^{(2)} = \frac{1}{2}$

Bemerkung:

Die Verteilung bei n-fachem Auftreten des Ereignisses "Zahl" bei N Würfen ist gegeben durch die Binomialverteilung:

$$P_N(n) = \frac{1}{2^N} \binom{N}{n}$$

Mittelwert:

$$\langle x \rangle = \int dx\, \rho(x)\, x$$

(ρ ist normiert!)

Für diskrete Variablen ergibt sich:

$$\langle x \rangle = \sum_i x^{(i)} p_i$$

allgemein: Mittelwert der Funktion $\varphi(x)$:

$$\langle \varphi \rangle = \int dx\, \rho(x)\, \varphi(x)$$

Betrachte System mit 2 Zufallsvariablen: x_1, x_2

speziell: x_1, x_2 heißen unkorreliert, falls

$$\rho(x_1, x_2) = \rho_1(x_1)\, \rho_2(x_2)$$

Faktorisierung der Verteilung!

Folgerung:

$$\langle x_1 x_2 \rangle = \int dx_1 \int dx_2\, \rho(x_1, x_2)\, x_1 x_2 =$$

$$\underset{\substack{\uparrow \\ \text{unkorreliert}}}{=} \int dx_1\, \rho_1(x_1)\, x_1 \int dx_2\, \rho_2(x_2)\, x_2$$

$$= \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle \quad !$$

Zurück zum Fall einer Variablen

Momente der Verteilung

$$M_\nu := \langle x^\nu \rangle \quad \nu\text{-tes Moment}$$

Zugehörige erzeugende Funktion

$$Z(\alpha) := \langle e^{\alpha x} \rangle$$

$$= \int dx\, \rho(x)\, e^{\alpha x}$$

$$= \sum_{\nu=0}^{\infty} \left\langle \frac{\alpha^\nu x^\nu}{\nu!} \right\rangle$$

$$= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\alpha^\nu}{\nu!} \langle x^\nu \rangle$$

$$= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\alpha^\nu}{\nu!} M_\nu$$

$$\Rightarrow \left.\frac{\partial^\nu Z(\alpha)}{\partial \alpha^\nu}\right|_{\alpha=0} = M_\nu$$

$\Rightarrow$ Erzeugende Funktion!

z.B. $\nu=2$

$$\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} Z(\alpha) = \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\alpha^\nu}{\nu!} M_\nu$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2}\left(1 + \alpha M_1 + \frac{\alpha^2}{2} M_2 + \frac{\alpha^3}{3!} M_3 + \dots\right)$$

$$= \left(M_2 + \alpha M_3 + \mathcal{O}(\alpha^2)\right)$$

Setze $\alpha = 0$

$$\Longrightarrow M_2 \quad !$$

<u>Zusammenhang zur Fouriertransformation</u>

Sei $\alpha = ik$ (k reell)

$$\Rightarrow Z(\alpha) = Z(ik) = \langle e^{ikx} \rangle = \int dx\, \rho(x) e^{ikx}$$

$\Rightarrow$ Fouriertransformierte der Wahrscheinlichkeitsdichte!

beachte:

$$Z(ik) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \int dx\, \rho(x) \frac{(ikx)^{\nu}}{\nu!}$$

$$= \sum_{\nu} \frac{(ik)^{\nu}}{\nu!} M_{\nu}$$

Kumulanten

Sie sind definiert durch die Kumulantenerzeugende

$$\Gamma(\alpha) = \ln Z(\alpha)$$

$$= \ln \langle e^{\alpha x} \rangle$$

$$= \ln \left(1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\alpha^m}{m!} M_m \right)$$

$$\stackrel{!}{=} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\alpha^\nu}{\nu!} C_\nu$$

ν-te Kumulant

$C_\nu = \langle x^\nu \rangle_c$

es gilt:

$$\frac{\partial^\nu}{\partial \alpha^\nu} \Gamma(\alpha) \Big|_{\alpha=0} = C_\nu$$

man findet (hier ohne Beweis)

$$C_1 = M_1 \qquad \left(\langle x \rangle_c = \langle x \rangle \right)$$

$$C_2 = M_2 - (M_1)^2$$

$$\left(\langle x^2 \rangle_c = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \right)$$

speziell Gaußverteilung

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} e^{-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}}$$

$$\langle x^2 \rangle_c = \sigma^2 \quad ; \quad \langle x^k \rangle_c = 0 \text{ für } k > 2 \,!!$$

Verallgemeinerung auf mehrere Zufallsvariablen

$\cancel{X} \longrightarrow \underline{x} = (x_1, \dots, x_d)$

d: Zahl der Zufallsvariablen

$$Z(\underline{\alpha}) = \langle e^{\underline{\alpha} \cdot \underline{x}} \rangle$$

$$= \sum_{\nu_1 \dots \nu_d} \frac{\alpha_1^{\nu_1} \dots \alpha_d^{\nu_d}}{\nu_1! \dots \nu_d!} \underbrace{M_{\nu_1 \dots \nu_d}}_{\langle x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \dots x_d^{\nu_d} \rangle}$$

analog für $\Gamma(\alpha)$