

3. Einführung in die Theorie nichtlinearer stochastischer Prozesse (Stochastik)

3.1. Motivation: Unter bestimmten Bedingungen ist das deterministische Bild bei spontanen Strukturbildungsprozessen fernab vom TDG unvollständig. Verwende dann

→ **stochastische Prozesse:** zeitabhängige fluktuierende Größe u_t

bei zusätzlicher Ortsabhängigkeit

→ **stochastisches Felder**

Mögliche Quellen von Fluktuationen

(i) Vernachlässigung mikroskopischer Freiheitsgrade im Zuge der makroskopischen Modellierung

Vergleiche Fluktuationen thermodynamischer Größen im TDG (L^2 , Bd. 5, Kap. XII); $O(1/\sqrt{N})$ im thermodynamischen Limes, z.B. Energiefluktuationen im kanonischen Ensemble \leftrightarrow Wärmekapazität (Vorlesung 2Wo).

(ii) parametrische Ankopplung der offenen makroskopischen Systeme an eine fluktuierende Umgebung, Parameterfluktuationen.

(iii) quantenmechanische Fluktuationen. Fluktuationen quantenmechanischen Ursprungs sind insbesondere bei tiefen Temperaturen und Prozessen auf sehr schnellen Zeitskalen nicht vernachlässigbar.

Die Berücksichtigung von Fluktuationen bei der Modellierung von makroskopischen Strukturbildungsprozessen im NGW ist besonders wichtig,

(i) wenn Fluktuationen (entgegen der „intuitiven Erwartung“) makroskopische "Ordnung" erzeugen oder makroskopische Strukturen stabilisieren, die in Abwesenheit von Rauschen, also im deterministischen Fall, nicht existieren oder instabil sind.

Man spricht von fluktuationsinduzierten Instabilitäten und rauschinduzierten Strukturen oder Mustern.

→ *noise-induced bistability or oscillations*

→ *stabilization of unstable traveling wave segments by noise* (vgl. S. Kadar, J. Wang, K. Showalter, *Noise-supported travelling waves in sub-excitable media*, NATURE, 391, 770(1998))

(ii) in der Nähe von Instabilitäten oder Bifurkationen

→ marginal stabile Moden (Eigenfunktionen des linearen Stabilitätsoperators zu Eigenwerten mit verschwindendem Realteil) sind besonders empfindlich gegen Störungen

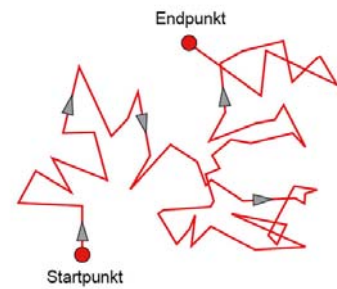
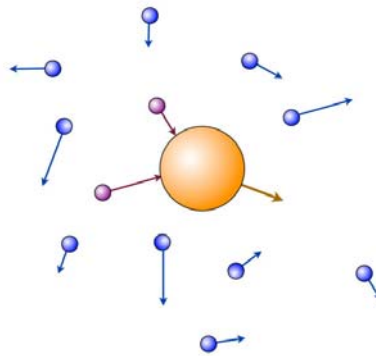
→ Gleichgewichtsanalogon: Kritische Opaleszenz beim Übergang aus der flüssigen in die gasförmige Phase. Nahe am Phasenübergangspunkt erreichen die Dichtefluktuationen makroskopisches Niveau und die Streuung des Lichts an den Dichteinhomogenitäten führt zur Trübung der Flüssigkeit.

Die gasförmige Phase ist bereits unterhalb der Instabilität (Kondensation) latent im Verhalten der Dichtefluktuationen zu erkennen.

(iii) bei kleinen Teilchenzahlen

→ also z.B. bei Keimbildungsprozessen in erregbaren Medien.

3.2. Brownsche Bewegung (BB): suspendierte Teilchen in ruhenden Flüssigkeiten



erratische Bewegung der BT
mit $\langle \Delta x \rangle = 0$, $\langle (\Delta x)^2 \rangle \sim t$

Robert Brown (1773-1858), schottischer Arzt und Botaniker. Unter einem Mikroskop beobachtete er 1827 die erratische Bewegung von in Flüssigkeiten schwebenden Teilchen (Pilzsporen/Pollen); er entdeckte übrigens bei histologisch-anatomischen Studien auch den Zellkern.

Illustration der thermischen Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle (blau), Pfeile für Richtung und Betrag ihrer Momentan-Geschwindigkeit. Gezeigt sind nur die Stöße mit dem Brown'schen Teilchen (BT, orange). Die Moleküle stoßen natürlich auch untereinander; nach etwa 10^{-8} s (thermodynamische Zeitskala, im Mittel nach drei Stößen) stellt sich lokal die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung ein.

A: Brown'sche Bewegung nach Einstein (1905), "Über die von der molekular-kinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen".

Diese Arbeit gilt als "Geburtsstunde der stochastischen Beschreibung von Naturvorgängen"

Annahmen (♦):

♦ BB ist Resultat der Stöße seitens der Moleküle der Flüssigkeit. Diese Stöße seien zufällig, hochfrequent und statistisch unabhängig.

♦ Die Moleküle der Flüssigkeit unterliegen einer "chaotischen Wärmebewegung¹⁾". Diese sei so kompliziert, dass sie nur wahrscheinlichkeitstheoretisch beschreibbar ist.

Wir betrachten den räumlich eindimensionalen Fall: Sei

- $dN = N \phi(\Delta) d\Delta$ - der Anteil der Teilchen, deren Koordinate sich im Zeitintervall τ um Δ nach links ($\Delta < 0$) oder rechts ($\Delta > 0$) verschiebt; "Sprung um Δ " infolge eines Stoßes.

- τ - Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen.

- N - Gesamtzahl der suspendierten Teilchen.

Definition: $P(x,t)$ – Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Teilchen zu t in $(x + dx, x)$ zu finden
 Dann gilt

$$P(x, t + \tau) dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} P(x + \Delta, t) \phi(\Delta) d\Delta,$$

denn zu $t + \tau$ befinden sich in x diejenigen Teilchen, die zu t bei $x + \Delta$ lagen und sich unter dem Einfluss der Stöße in τ um Δ nach x bewegten (summiere über alle Sprünge der Größe Δ). $\Phi(\Delta)$ ist die Übergangswahrscheinlichkeitsdichte
 → Bemerkung: Markov-Prozess, siehe nächste Vorlesung).

◆ τ sei klein auf der Skala der beobachtbaren/interessierenden Zeitdifferenzen (! aber groß genug, um Stöße in aufeinanderfolgenden Zeitintervallen als statistisch unabhängige Ereignisse auffassen zu können)

$$P(x, t + \tau) = P(x, t) + \frac{\partial P}{\partial t} \tau + \dots$$

◆ Die Sprungweiten Δ in τ seien ebenfalls klein, d.h., die "Übergangswahrscheinlichkeitsdichte" $\phi(\Delta)$ ist nur für kleine Δ verschieden von Null,

$$P(x + \Delta, t) = P(x, t) + \frac{\partial P}{\partial x} \Delta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \Delta^2 + \dots$$

◆ Außerdem seien Sprünge nach rechts oder links gleich wahrscheinlich $\phi(\Delta) = \phi(-\Delta)$.

Damit folgt

$$P + \frac{\partial P}{\partial t} \tau + \dots = P \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial P}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \phi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \phi(\Delta) d\Delta + \dots$$

\uparrow 1, wegen $\phi(\Delta) d\Delta = dN/N$ \uparrow 0, wegen $\phi(\Delta) = \phi(-\Delta)$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \text{h.o.t.} \quad \text{mit} \quad D := \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \phi(\Delta) d\Delta \quad (1)$$

Die Lösung, Anfangsbedingung $P(x,0) = \delta(x)$, lautet

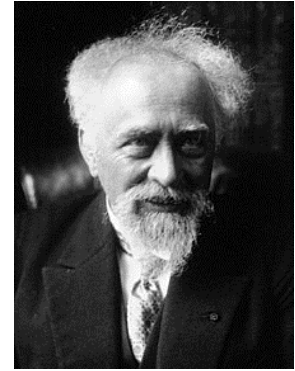
$$P(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad \text{mit} \quad \langle x \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 P(x, t) dx = 2Dt, \quad (2)$$

Also $\langle x^2 \rangle \sim t$, wie experimentell beobachtet.

Einstein's Vorhersagen wurden 1908 vor allem von Jean Baptiste Perrin (1870-1942) experimentell bestätigt. Dabei gelang ihm die Bestimmung der Avogadro-Zahl

$$N_A \sim 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

- das ist die Anzahl der Teilchen (Atome eines Elements oder Moleküle einer chemischen Verbindung), die in einem Mol enthalten sind.
Seine Untersuchungen gelten als entscheidender Beleg dafür, dass die Materie aus Teilchen aufgebaut ist.
1926 wurde Perrin der Physik-Nobelpreis verliehen.



Bemerkungen:

(i) Gleichung (1) Spezialfall für Klasse stetiger aber nicht differenzierbarer stochastischer Prozesse mit x_t (Wiener-Prozess).

(ii) Stöße erfolgen zu $0, \tau, 2\tau, 3\tau, \dots$, wobei τ so klein, dass x in $P(x,t)$ als kontinuierliche Variable aufgefasst werden kann.

(iii) Für AB $P(x, t_0) = \delta(x-x_0)$ gilt $P(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4D(t-t_0)}}$.

B: Brown'sche Bewegung nach Langevin:



Paul Langevin, 1872-1946

Physiker und Pazifist. „Meine Methode ist unendlich viel einfacher als die von Einstein“.

Langevin argumentierte auf der Basis der (phänomenologischen) Kräftebilanz eines Brown'schen Teilchens (BT) vom Radius R . Wäre

$$m \frac{dv}{dt} + \gamma \cdot v = 0, \quad \gamma := 6\pi\eta R,$$

mit dem Reibungskoeffizienten γ und der dynamischen Viskosität der Flüssigkeit η , dann wäre die Lösung der Gleichung

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{6\pi\eta R}{m}t}.$$

Nach $t \gg \frac{m}{6\pi\eta R} \overset{\text{Langevin}}{\sim} 10^{-8} \text{ s}$ käme das BT - im Widerspruch zum Experiment - zur Ruhe.

Langevin (1908): Die korrekte Kräftebilanz für das BT muss stochastische Stöße $\zeta(t)$ seitens der Moleküle der Flüssigkeit berücksichtigen

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + 6\pi\eta R \frac{dx}{dt} = \zeta(t) \quad \text{mit} \quad \langle \zeta(t) \rangle = 0, \quad (3)$$

wobei $\langle \dots \rangle$ die Mittelung über viele Stöße bedeutet. (3) wird Langevin-Gleichung oder stochastische Differentialgleichung (SDE) für die zeitabhängige Zufallsgröße $x(t) = x_t$. (Später werden wir diese Gleichung (3) anders schreiben, da der der BB zugrundeliegende stochastische Prozess x_t (der Wiener-Prozess) zwar stetig, aber nicht differenzierbar ist.

Für die gesuchten mittleren quadratischen Abweichungen $\langle x^2 \rangle$ erhalten wir die Gleichung

$$m x \frac{d^2x}{dt^2} + 6\pi\eta R x \frac{dx}{dt} = x \cdot \zeta \quad \text{und unter Verwendung von}$$

$$\frac{d^2}{dt^2}(x^2) = \frac{d}{dt} \left(2x \frac{dx}{dt} \right) = 2 \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + 2x \frac{d^2x}{dt^2} \quad \text{bzw.} \quad m x \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2}(x^2) - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$$

nach Mittelung schließlich

$$\left\langle \frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2}(x^2) - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + 3\pi\eta R \frac{d}{dt}(x^2) = x \cdot \zeta \right\rangle$$

Zur Lösung dieser Gleichung argumentiert Langevin folgendermaßen:

- ◆ $\langle x \cdot \zeta \rangle = 0$ "... wegen der Irregularität der Größe ζ ", in heutiger Ausdrucksweise, weil x und ζ statistisch unabhängig sind, also

$$\langle x \cdot \zeta \rangle = \langle x \rangle \langle \zeta \rangle = 0. \quad (4)$$

- ◆ Befindet sich die Flüssigkeit im TDG, muss

$$\left\langle \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (5)$$

Deshalb folgt

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - k_B T + 3\pi\eta R \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = 0.$$

Wir substituieren $\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} =: z \Rightarrow \frac{dz}{dt} + \frac{6\pi\eta R}{m}z = \frac{k_B T}{m}$ bzw. $z = \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = e^{-\frac{6\pi\eta R}{m}t} + \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$.

Auf einer Beobachtungszeitskala $t > \frac{m}{6\pi\eta R} \sim 10^{-8} \text{ s}$ ist der zweite Term vernachlässigbar.

Nach erneuter Integration ergibt sich schließlich wie bei Einstein

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} t \quad (\text{AB } x(t=0) = 0)$$

und zusätzlich

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} = \frac{k_B T}{\gamma} \rightarrow \text{Einstein-Relation, **Fluktuations-Dissipations-Theorem** (TDG !)} \quad (6)$$

Interpretation: Die Intensität der stochastischen Stöße, D , und der Reibungskoeffizient γ (Dissipation) haben eine gemeinsame mikroskopische (molekulare) Ursache und hängen deshalb miteinander zusammen. Dieser Zusammenhang, das sogenannte Fluktuations-Dissipations-Theorem, hat für die BB im TDG die Form der Einstein-Relation (6).

Bemerkungen → ausarbeiten → ?Projekte?

(i) Hätte das BT eine von Null verschiedene intrinsische Geschwindigkeit, läge eine NGW-Situation vor, da der Flüssigkeit Energie auf kleinen Skalen zugeführt wird.

Beispiele: *Brownian motion of self-propelled particles*, Bakterien, *nanorods*.

(ii) Strömt die Flüssigkeit, dann befindet sie sich ebenfalls nicht im Gleichgewicht.

Beispiel: Hydrodynamische Strömungen infolge Energiezufuhr auf großen (makroskopischen) Skalen.

Beispiel: Chemische Reaktionen in turbulenten Flüssigkeiten, hydrodynamische Fluktuationen zur Überwindung der Reaktionsbarrieren.

(iii) Anormale Diffusion $\langle \underline{r}^2(t) \rangle \sim t^\alpha$.

$\alpha < 1$: *subdiffusion* (innerhalb biologischer Zellen oder auf fraktalen Oberflächen),

$\alpha > 1$: *superdiffusion* (Levy-flights).