9.3 Zeitabhängige Zufallsvariablen

- $P(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1)\, dx_1 \dots dx_n$ ..... (9.14)

a) Klassifizierung stochastischer Prozesse:

- Bedingte Wahrscheinlichkeit:

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

- reiner Zufallsprozeß:

$$\boxed{\begin{aligned} &P(x_n, t_n | \dots) = P(x_n, t_n) \\ \longleftrightarrow\ &P(x_n, t_n; \dots x_1, t_1) = P(x_n, t_n) \dots P(x_1, t_1) \end{aligned}} \quad (9.18)$$

- Markov-Prozeß: (9.19)

$$\boxed{\begin{aligned} &P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) = P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) \\ \overset{(9.17)}{\longleftrightarrow}\ &P(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1) = P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1})\, P(x_{n-1}, t_{n-1} | x_{n-2}, t_{n-2}) \\ &\qquad \dots\ P(x_2, t_2 | x_1, t_1)\, P(x_1, t_1) \end{aligned}}$$

$\longrightarrow$ nur Gedächtnis für den vorigen Zeitpunkt!

Übergangswahrscheinlichkeit:

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

$\longrightarrow$ $P(x_2, t_2; x_1, t_1)$ 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 x_2 angenommen wird"

10. Stochastische Beschreibung der Kolloiddynamik

• Motivation

(i) Langevin-Gl. für Kolloid-Suspensionen [s. Kap. 10.2]

$\longrightarrow$ stochast. Kraft ist therm. Ursprungs, bestimmt durch Fluktuations-Dissipations-Theorem [s. Kap. 10.1]

[ausführlich: WS 12/13, Stat. Phys., Kap. 7]

(ii) Brownsche-Dynamik-Simulationen [s. Kap. 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-Dissipations-Theorem (FD)

• zwei Situationen

(i) Dynamik eines Systems in linearer Antwort:

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

$$\longrightarrow \quad \boxed{\underline{x}(\omega) = \underbrace{\underline{\underline{\chi}}(\omega)}_{\substack{\text{Antwortfunktion} \\ \text{dynamische Suszeptibilität}}}\,\underline{F}(\omega)} \quad (10.2)$$

Greensche Fkt.: $\underline{x}(t) = \int \underline{\underline{\chi}}(t-t')\,\underline{F}(t')\,dt'$

Inhomogenität einer linearen Dgl. für $\underline{x}(t)$

$$\xrightarrow[\text{Faltgs-satz}]{\text{FT}} \quad (10.2)$$

NB: (1) Dynamik eines Systems im Nichtgleichgewicht, aber nahe therm. GG.

(2) Einheit: $[\underline{F}\,\underline{x}] = $ Energie

Bsp. gedämpfter Oszillator:

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

$$\xrightarrow{\text{mit }(10.1)} \left(-m\omega^2 - i\omega 2\gamma m + m\omega_0^2\right)x(\omega)\cancel{e^{-i\omega t}} = F(\omega)\cancel{e^{-i\omega t}}$$

$$\longrightarrow \chi(\omega) = \frac{1}{m(\omega_0^2-\omega^2-2\gamma i\omega)} \overset{!}{=} \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$$

(ii) Fluktuationen von $\underline{x}(t)$ im therm. GG:

Meßgröße: Autokorrelationsfkt.:

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

über kanon. Ensemble

NB: kein Zeitpkt. ausgezeichnet $\longrightarrow$ Zeittranslationsinvarianz

$$\longrightarrow \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{C}}(t-t')$$

Berechne:

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

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

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

$$\longrightarrow \boxed{\underbrace{\underline{\underline{C}}(\omega)}_{\text{FT der Autokorrelationsfkt.}} = \int \langle \underline{x}(\omega)\otimes\underline{x}^*(\omega')\rangle \frac{d\omega'}{2\pi} =: \underbrace{\langle \underline{x}(\omega)\otimes\underline{x}^*(\omega)\rangle}_{\text{spektrale Dichte}}} \quad (10.7)$$

... Wiener-Khintchine-Theorem

• FD-Theorem:

$$\boxed{\underbrace{\langle \underline{x}(\omega) \otimes \underline{x}^*(\omega) \rangle}_{\text{Fluktuationen}} = 2 k_B T \underbrace{\frac{\operatorname{Im} \underline{\underline{\chi}}(\omega)}{\omega}}_{\text{Dissipation}}} \qquad (10.8)$$

denn: mittlere dissipierte Energie pro Zeiteinheit im stationären Zustand

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

$\times$

⋮ (10.1) und (10.2)

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

Beweis: s. WS12/13, Stat. Phys., Kap. 7

• andere Sichtweise:
fluktt. $\underline{x}(\omega) \xrightarrow{\text{erzeuge}}$ fluktuierende Kräfte

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

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

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

$$\longrightarrow \boxed{\langle \underline{\Gamma}(\omega) \otimes \underline{\Gamma}^*(\omega) \rangle = -2 k_B T \frac{\operatorname{Im} \underline{\underline{\chi}}^{-1}(\omega)}{\omega}} \qquad (10.11)$$

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

<u>Beweis</u>: Diagonalisiere $\underline{\underline{\chi}}(\omega) \rightarrow$ getrennte Rechnung für Eigenwerte von $\underline{\underline{\chi}}(\omega)$

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

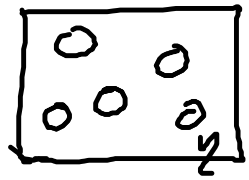
$$\longrightarrow \langle |\Gamma(\omega)|^2 \rangle = \frac{2 k_B T}{\omega} \frac{\operatorname{Im} \chi(\omega)}{|\chi(\omega)|^2}$$

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

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

10.2 Langevin Dynamik

- Stokessche Dynamik für Kolloidsuspension: keine Trägheit



$$\boxed{\underline{u} = \underline{\underline{\mu}}\,\underline{F}} \qquad (10.13) = (6.5)$$

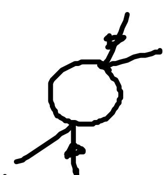
mit verallg. Geschw.: $\underline{u} = \begin{pmatrix} u_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ u_N \end{pmatrix}$, Kraft: $\underline{F} = \begin{pmatrix} F_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ F_N \end{pmatrix}$ $\qquad (10.14) = (6.4)$

und Mobilität $\underline{\underline{\mu}} = \begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & - & \cdots \\ \vdots & & & \\ \vdots & & & \\ & - & \cdots & \mu_{NN} \end{pmatrix}$

$\longrightarrow$ Driftbewegung

i.f. gehe intuitiv mit symbolischer Schreibweise (6.5) um!

- Stöße mit Flüssigkeitsmolekülen:



zwei Auswirkungen:

(i) deterministische Reibungskraft: $\underline{\underline{\mu}}^{-1}\underline{u}$

(ii) stochast. Kraft $\underline{\Gamma}(t) = \begin{pmatrix} \Gamma_1 \\ \vdots \\ \Gamma_N \end{pmatrix} \longrightarrow$ Diffusionsbewegung

- Brownsche Dynamik:

$$\boxed{\underline{u} = \underline{\underline{\mu}}\left[\underline{F} + \underline{\Gamma}(t)\right]} \qquad (10.15)$$

... Langevin-Gleichung = stochast. DGl.

Eigenschaften von $\Gamma(t)$:

(i) $\langle \underline{\Gamma}(t) \rangle = 0 \qquad (10.16)$

NB: $\langle$Stöße$\rangle \neq 0 \longrightarrow$ Reibung

(ii) $\underline{\Gamma}$ ... Resultat vieler unabhängiger Stöße

$\longrightarrow \Gamma = \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 \cdots \xi_N \,, \quad N \gg 1$

mit $\langle \xi_i \rangle = 0 \,, \quad \langle \xi_i^2 \rangle$ endlich

zentraler Grenzwertsatz der Statistik (9.13)

$\longrightarrow$ Gaußsche Verteilung für Γ

mit $\langle \underline{\Gamma}(t) \otimes \underline{\Gamma}(t') \rangle = 2g \, \underbrace{\delta(t-t')}_{\text{für } \underbrace{t-t'}_{10^{-4}s!!} \gg \text{ molekulare Stoßzeiten } [10^{-14}s]}$ (10.17)

Varianz

$\longrightarrow$ zeitl. unkorrelierte Stöße!

NB: (10.16) & (10.17)

$\underline{\Gamma}(t)$ beschreibt Gaußsches <u>weißes</u> Rauschen

$$\int \langle \Gamma(t) \otimes \Gamma(t') \rangle e^{i\omega(t-t')} d(t-t')$$

$$\sim \int \delta(t-t') e^{i\omega(t+t')} d(t-t') = \text{“} \tilde{\delta}(\omega) \text{”} = 1$$