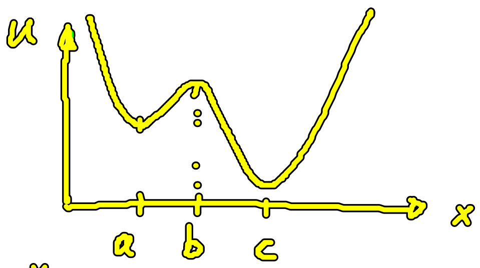
Kramers' Problem : Entweichen über Potenzialbarriere

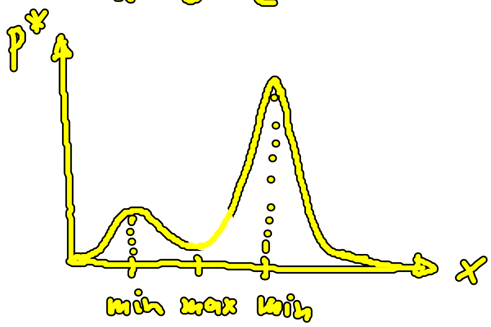


überdämpftes Teilchen im bistab. Pot. U

$$\dot{x} = -\underbrace{U'(x)}_{\text{Kraft}} \equiv A(x)$$

Diff.konst. $D = \frac{B}{2}$

stat. Lös. $p^*(x) = \mathcal{N} \exp\left[-\frac{U(x)}{D}\right]$
(reflekt. Randbed.)



bimodale Wahrscheinl.verteilung

Mittlere Entweichzeit $a \to c$

$\hat{=}$ mean first passage time $a \to b$ (Rand des Attraktorbeckens von a)

$$T(x) = 2 \int_x^b \frac{dy}{\psi(y)} \int_a^y dz \, \frac{\psi(z)}{B(z)}$$

Intervall (a,b)

$a \to -\infty$ (reflekt. Rand)
$b \to x_0 \approx b$ (absorb. Rand)
$x \to a$ (Anf. bed.)

$$\psi(x) = e^{-\frac{U(x)}{D}}$$

$$\Rightarrow T(a \to x_0) = \frac{1}{D} \int_a^{x_0} dy \, \underbrace{\underbrace{e^{U(y)/D}}_{\substack{\text{scharf} \\ \text{gepeaked} \\ \text{bei } y=b}}}_{\frac{U(b)}{D} - \frac{(y-b)^2}{2D\delta^2}} \underbrace{\int_{-\infty}^{y} dz \, \underbrace{e^{-U(z)/D}}_{\text{klein bei } z=b}}_{\int \approx \text{const., setze } y \approx b}$$

$$\approx \int_{-\infty}^{\infty} dy \, \exp\left[\frac{U(b)}{D} - \frac{(y-b)^2}{2D\delta^2}\right] \approx \int_{-\infty}^{\infty} dz \, \exp\left[-\frac{U(a)}{D} - \frac{(z-a)^2}{2D\alpha^2}\right]$$

$\approx \delta\sqrt{2\pi D}\,\exp\left[\frac{U(b)}{D}\right]$ $\approx \alpha\sqrt{2\pi D}\,\exp\left[-\frac{U(a)}{D}\right]$

(Taylorentw. v. $U(x)$ um b / um a)

$$\boxed{T(a\to x_0) \approx 2\pi\alpha\delta\,\exp\left[\frac{U(b)-U(a)}{D}\right]}$$

Kramers-Rate $r_K = \frac{1}{T}$

- Arrhenius-Formel der chem. Reaktionstheorie
- statist. Mechanik im Gleichgewicht: $D = kT$

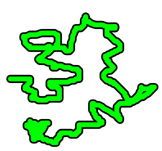
2.3 Langevin-Gleichung

Alternativer Zugang:
statt Dgl. für Wahrscheinl.verteil. für $p(x,t)$
jetzt Dgl. $x(t)$ mit fluktuierende Kraft $\xi(t)$
(Zufallskraft)

$$\boxed{\frac{dx}{dt} = a(x,t) + b(x,t)\,\xi(t)}$$ stochast. Dgl.

additives Rauschen: $b(x,t) \equiv$ const.
multiplikatives Rauschen: $b(x,t)$ x-abh.

Beispiel: Brown'sche Bewegung (Robert Brown 1827)
zufällige Bewegung von Pollen in Wasser
(durch Stöße mit Wassermolekülen)
Theorie durch Einstein 1905 (Chapman-Kolmogorov-Gl.)



Langevin (1906): $m\ddot{x} = \underbrace{-\gamma\dot{x}}_{\text{Reibung}} + \underbrace{\xi(t)}_{\text{Rauschen}}$

mit $\dot{x} = v$: $\boxed{\dot{v} = -\kappa v + \xi(t)}$

Gauß'sches weißes Rauschen

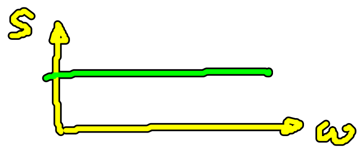
$$\langle \xi(t) \rangle = 0$$

$$\langle \xi(t)\,\xi(t') \rangle = \delta(t-t')$$ unkorrel. Zufallskraft

höhere Momente verschwinden $\Rightarrow$ Gaußverteilung

Spektrale Leistungsdichte (Wiener-Khinchin-Theorem):

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\langle \xi(t)\,\xi(t+s)\rangle}_{\delta(s)}\, e^{-i\omega s}\, ds = \frac{1}{2\pi} = \text{const.}$$



„weiß"

Mathematische Problematik: $\xi(t)$ ist unstetig, nicht integrabel

Kalkül der stoch. Dgl. und stoch. Integration (Ito, Stratonovich):

$$\boxed{dx = a(x,t)\,dt + b(x,t)\,dW(t)} \qquad \text{mit } \xi(t) = \frac{dW}{dt}$$

$W(t)$ stoch. Prozess

$$\Leftrightarrow \quad x(t) - x(0) = \int_0^t dt'\, a(x,t') + \int_0^t dW(t')\, b(x,t') \qquad \text{(Ito)}$$

Zusammenhang mit Fokker-Planck-Gl.:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} p(x,t|x_0,t_0) = -\frac{\partial}{\partial x}\left[a(x,t)\, p(x,t|x_0,t_0)\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[b(x,t)^2\, p(x,t|x_0,t_0)\right]}$$

Driftkoeff. $A = a$ Diff.koeff. $D = \frac{B}{2} = \frac{b^2}{2}$

Beispiele:

(i) Wiener-Prozess

$$\boxed{\dot{x} = \sqrt{2D}\,\xi(t)} \quad \hat{=} \quad \boxed{\frac{\partial}{\partial t} p(x,t|x_0,t_0) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x,t|x_0,t_0)}$$

Langevin-Gl. FP-Gl.

Lösung der FP-Gl. zu Anfangsbed. $p(x,t_0|x_0,t_0) = \delta(x-x_0)$:

- charakt. Fkt. $\phi(s,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, p(x,t|x_0,t_0)\, e^{isx}$ (Fouriertrafo)

  erfüllt die Dgl.

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = -Ds^2\phi, \quad \text{da } D\int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}p\right)e^{isx} \underset{\text{part. Int.}}{=} D\int dx\, p\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}e^{isx}\right)$$

$$= -Ds^2\phi$$

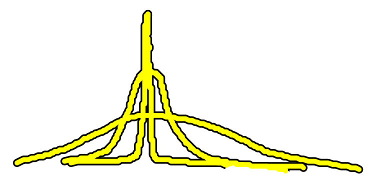
$$\Rightarrow \phi(s,t) = \exp[-Ds^2(t-t_0)]\,\underbrace{\phi(s,t_0)}_{=e^{isx_0}\ \text{(Anf. Bed.)}}$$

Fourier-Rücktrafo:

$$p(x,t|x_0,t_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\, 2D(t-t_0)}}\exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4D(t-t_0)}\right]$$

$\langle x(t)\rangle = x_0$

$\langle (\Delta X(t))^2\rangle = 2D(t-t_0)$



Autokorr.fkt. (nicht-stationär):

$$\langle X(t_1)X(t_2)\rangle_{x_0,t_0} = \iint dx_1\, dx_2\, x_1 x_2\, p(x_1,t_1;x_2,t_2|x_0,t_0) \qquad t_1 \geq t_2 \geq t_0$$

$$= \iint dx_1\, dx_2\, x_1 x_2\, p(x_1,t_1|x_2,t_2)\, p(x_2,t_2|x_0,t_0)$$

$$= \int dx_2 \underbrace{\left[dx_1\, x_1\, p(x_1,t_1|x_2,t_2)\right]}_{\langle X_1(t_1)\rangle_{x_2 t_2}}\, x_2\, p(x_2,t_2|x_0,t_0)$$

$$\langle X_1(t_1)\rangle_{x_2 t_2} = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{}}\int_{-\infty}^{\infty} dx_1\, x_1\, e^{-\frac{(x_1-x_2)^2}{4D(t_1-t_2)}}}_{x_2\ \text{Mittelwert, bleibt zeitlich konstant}}$$

$$= \int dx_2\, x_2^2\, p(x_2,t_2|x_0,t_0)$$

$$= \langle X(t_2)^2 \rangle_{x_0 t_0}$$

$$= 2D(t_2 - t_0) + x_0^2$$ (da Varianz der Gaußvert. $\langle \Delta X^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - x_0^2 = 2D(t-t_0)$)

unabh. von t_1 !

$\Rightarrow$ Wiener-Prozess zu verschied. Zeiten statist. unabhängig!

<u>Ohne Anf. Bed. x_0, t_0</u> :

$$\langle X(t_1) X(t_2) \rangle = \iint dx_1 dx_2\, x_1 x_2\, p(x_1, t_1 ; x_2 t_2)$$

$$= \int dx_2 \underbrace{\left[\int dx_1\, x_1\, p(x_1, t_1 | x_2, t_2) \right]}_{\langle X_1(t_1) \rangle_{x_2 t_2}} x_2\, p(x_2, t_2)$$

$\Rightarrow$ <u>Regressionstheorem</u> :

Die Autokorr. fkt. für lin. Markovprozesse gehorcht denselben Beweg. gln. wie die Mittelwerte, z.B.

$$\frac{d}{dt} \langle X(t) \rangle_{x_0, t_0} = -A \langle X(t) \rangle_{x_0, t_0}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle X(t) X(t_0) \rangle = -A \langle X(t) X(t_0) \rangle$$

(ii) <u>Ornstein-Uhlenbeck-Prozess</u>

$$\boxed{\dot{x} = -kx + \sqrt{2D}\, \xi(t)} \;\hat{=}\; \boxed{\frac{\partial}{\partial t} p = \frac{\partial}{\partial x}(kxp) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p} \quad p = p(x,t | x_0, t_0)$$

lineare Drift — FP-gl.

<u>stationäre</u> Lösung auf $[a,b]$ mit reflektierenden Rändern : $(J(x) = 0)$

$$p^* = \mathcal{N} \exp\left[\frac{1}{D} \int_0^x dx' (-kx') \right] = \sqrt{\frac{k}{2\pi D}} \exp\left[-\frac{k}{2D} x^2 \right]$$

$$\langle X(t) \rangle = 0$$
$$\langle \Delta X^2 \rangle = \frac{D}{k}$$

(ii) <u>zeitabh. Lösung</u> mit char. Fkt.