

Wkt: mittleres Verschiebungsquadrat

$$\Delta \underline{r}(t) = \underline{r}(t) - \underline{r}(t=0)$$

Langevin-Gl.:

$$\Rightarrow \langle \Delta r_\alpha(t) \Delta r_\beta(t) \rangle = \int_0^t \frac{2k_B T}{m\gamma} \left(t - \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \right) \delta_{\alpha\beta} dt$$

$\alpha, \beta = x, y, z$

Langevin-Limit

• $t \gg \frac{1}{\gamma} = \tau$ (Relaxationszeit) $(e^{-\gamma t} \approx 0, \frac{1}{\gamma} = 0)$

$$\Rightarrow \langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle = 6 D t \quad (\text{beachtet: } \gamma = \frac{k_B T}{D m})$$

(linear in der Zeit)

• Kurze Zeiten. (Taylor-Entw. von $e^{-\gamma t}$)

$$\Rightarrow \langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle = 3 \frac{k_B T}{m} t^2 \quad \text{"ballistisches" Verhalten!}$$



Wieder: Ausgangspunkt Langevin-Gl.

$$\dot{\underline{v}} = -\gamma \underline{v} + \underline{f}(t)$$

mit Relaxationszeit $\tau = \frac{1}{\gamma}$

(nimmt man manchmal auch "unterdämpfte" Langevin-Gl. \Leftrightarrow nicht überdämpfte)

(z.B. $\langle \underline{v}(t) \cdot \underline{v}(0) \rangle \sim e^{-\gamma t}$
 Geschwindigkeits-Autokorrelationsfkt. $= e^{-\frac{t}{\tau}}$)

IV.4.

Überdämpfte Langevin-Dynamik

Fokussiere nun von vorne herein auf Zeiten jenseits der Relaxationszeit τ

\rightarrow Geschwindigkeitsfluktuationen sind abgeklungen

\rightarrow setze $\underline{v} = \text{const}$ ($\hat{=}$ Fluktuation in \underline{v} werden vernachlässigt)

Aus der Langevin-Gl. wird dann:

$$0 = -\gamma \underline{v} + \underline{f}(t)$$

benutze noch: $\underline{v} = \dot{\underline{r}}$

$$\gamma \dot{\underline{r}} = \underline{f}(\underline{r})$$

„überdämpfte“ Lagrange-Gl.
(oder auch „Bravais'sche Dynamik“)

Bemerkung

• Voraussetzung wenn $t \gg \frac{1}{\gamma} = \tau$

$$\Leftrightarrow \gamma \gg 1$$

$$\Leftrightarrow \frac{GTR\eta}{m} \gg 1 \quad \text{mit } \eta \text{ Viskosität des Lösungsmittels}$$

System ist dominiert durch Reibung!

genauer: Reibungskraft ($\sim \eta$) ist viel stärker als die „Inertialkraft“ ($\sim m$)

→ Vernachlässige die „Inertialeffekte“, die zu Änderungen der Geschw. führen!

• Überdämpfte Lagrange-Gl. ist für Kolloidale Systeme vor allem für große Kolloide (Mikrometerbereich) relevant!

Beachte:
 γ ist proportional zu η und zu R^1 (Radius)

• Schreibt man die überdämpfte Lagrange-Gl. als $\gamma \dot{\underline{r}} = \underline{f}(\underline{r})$, dann hat man latente als neue dynamische Variable die Position des Teilchens!

nicht überdämpfte Lagrange-Gl.

$$\dot{\underline{v}} = -\gamma \underline{v} + \underline{f}(\underline{r}) \quad \Rightarrow \underline{v}(\underline{r}) \text{ ist dyn. Variable}$$

mit konservativer Kraft

$$\dot{\underline{v}} = -\gamma \underline{v} + \underline{f}(\underline{r}) + \frac{1}{m} (-\nabla U(\underline{r}))$$

stochast. DGL für $\underline{v}(\underline{r})$

Zu ergänzen mit DGL für $\underline{r}(\underline{r})$

$$\dot{\underline{r}}(\underline{r}) = \underline{v}$$

⇒ $\underline{r}(\underline{r})$ und $\underline{v}(\underline{r})$ sind dyn. Variablen!

überdämpfte Lagrange-Gl.

$$\gamma \dot{\underline{r}} = \underline{f}(\underline{r})$$

bzw. $\gamma \dot{\underline{r}} = \underline{f}(\underline{r}) + \frac{1}{m} (-\nabla U(\underline{r}))$
mit Potent.

⇒ nur $\underline{r}(\underline{r})$ ist dynamische Variable!

• Korrelationsfunktion:

Geschwindigkeitskorrelation sind offensichtlich irrelevant (wegen der Annahme $\underline{v} = 0$)

⇒ Beharrt gleiche das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle (\Delta N(t))^2 \rangle$

benutze: $\gamma \dot{N}(t) = f(t)$

$$\Rightarrow N(t) - N(0) = \Delta N(t) = \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt' f(t')$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle (\underbrace{N(t) - N(0)}_{\Delta N(t)})^2 \rangle &= \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \underbrace{f(t') f(t'')}_{3T^1 \delta(t' - t'')} \rangle \\ &= \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \underbrace{\langle f(t') f(t'') \rangle}_{\substack{= 3 \frac{2\gamma k_B T}{m} \delta(t' - t'') \\ \uparrow \\ \text{FDI}}} \\ &= \frac{1}{\gamma^2} \frac{6 \gamma k_B T}{m} \int_0^t dt' 1 = 6 \frac{k_B T}{\gamma m} t \\ &= 6 D t \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle (\Delta N(t))^2 \rangle = 6 D t$$

Die überdämpfte Langevin-Gl. liefert also für alle Zeiten eine lineare ("diffusive") Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrat

(Unterschied zum nicht-überdämpften Fall: Dort ballistisches Verhalten ($\sim t^2$) für kurze Zeiten!)

• Die Gleichung $\gamma \dot{x} = f(t)$

entspricht mathematisch einem sogenannten "Wiener Prozess" (spezieller Stochastischer Prozess)

(benannt nach dem Mathematiker Norbert Wiener)

IV. 5. Allgemeine Langevin-Gleichung

Behandelt ganz allgemein einen Vektor $\underline{x}(t)$ von dynamischen Variablen mit Komponenten x_i , $i=1, \dots, M$

$$\dot{x}_i(t) = h_i(x, t) + \sum_{j=1}^M D_{ij}(x, t) f_j(t) \quad (*)$$

mit $f_j(t)$ ist wieder stochastische Variable
mit $\langle f_i(t) \rangle = 0$

$$\text{und } \langle f_i(t) f_j(t') \rangle = d_{ij} \Gamma_i \delta(t-t')$$

- Man nennt die Terme h_i : "Drift-Terme"
- " " " " mit D_{ij} : "diffusive Terme" oder "Rauschsterme"

(*) enthält die bisher diskutierten Gleichungen

a) nicht überdämpfte Lagrange-Gl. $\underline{\dot{v}} = -\gamma \underline{v} + \underline{f}(t)$

$$\underline{x}(t) \stackrel{\wedge}{=} \underline{v}(t)$$

$$\underline{h}(x, t) \stackrel{\wedge}{=} -\gamma \underline{v}(t)$$

$$D_{ij} = d_{ij}$$

b) nicht überdämpfte Lagrange-Gl. mit Potential

$$\underline{\dot{r}} = \underline{v}$$

$$\underline{\dot{v}} = -\gamma \underline{v} - \frac{1}{m} \nabla U(\underline{r}) + \underline{f}$$

$\underline{x}(t)$ ist 6-dimensionaler Vektor!

$$\underline{x}(t) = \begin{pmatrix} r_x(t) \\ r_y(t) \\ r_z(t) \\ v_x(t) \\ v_y(t) \\ v_z(t) \end{pmatrix}$$

$$\underline{h}(x, t) \stackrel{\wedge}{=} -\gamma \underline{v} - \frac{1}{m} \nabla U(\underline{r})$$

$$D_{ij} = d_{ij}$$

c) überdämpfte Lagrange-Dynamik.

$$\gamma \underline{\dot{r}} = \underline{f}(t) - \frac{1}{m} \nabla U(\underline{r})$$

$$\underline{x}(t) = \underline{z}(t) \quad 3\text{-dim. Vektor!}$$

$$\underline{h}(\underline{x}, t) = -\frac{1}{m} \nabla U(\underline{z}) \quad , \quad D_{ij} = d_{ij}$$

Zum diffusen Term (Rauschen) in der allgemeinen Langevin-Gl.

$$\text{also } \sum_{j=1}^M D_{ij}(\underline{x}, t) f_j(t)$$

bisher haben wir immer den Fall betrachtet, dass D_{ij} unabhängig von \underline{x} (und von t) ist!

In diesem Fall spricht man von additivem Rauschen

Es gibt auch Fälle, wo D_{ij} selbst von $\underline{x}(t)$ abhängt!

\Rightarrow man spricht von „multiplikativem“ Rauschen!

Dieser Fall (multiplikatives Rauschen) führt auf Komplikationen, wenn man \otimes integrieren möchte: Ho-Straßensches „Dilemma“

es sind (verschiedene) Auswertungen des ^{Zeit-}Integrals über den Term $\sum_{j=1}^M D_{ij}(\underline{x}, t) f_j(t)$ möglich!

Beispiel im Bereich der Kolloid-Dynamik:

betrachtet Rotationsdynamik eines länglichen kolloidalen Teilchens

$\underline{u}(t)$
(Einheitsvektor, der die momentane Rotationsachse gibt)

$$\dot{\underline{u}}(t) = \underline{\Gamma}(t) \times \underline{u}(t)$$

$\underline{\Gamma}$:
Zufälliges Drehmoment:
Kopplert multiplikativ an drei dynamischen Variablen (hier $\underline{u}(t)$) an!

Wo ist diese Frage (additiv versus multiplikatives Rauschen) relevant?

- (Numerische) Integration der Gleichg (*)
- Übergang zur Fokker-Planck-Gleichg
(Kramers-Moyal-Vorfaktor 1)

IV. 6. Übergang zur Fokker-Planck und Smoluchowski-Gleichg

Frage: Suche Gleichg für die Dynamik der Wahrscheinlichkeitsdicht eines (kolloidalen) Systems

Motivation: Alternative Beschreibung zum Langevin-Gl.

Herleitung: Hier nur "skizzenhaft", genauer Herleitung siehe Buch von H. Risken

Ausgangspunkt:

Master-Gleichg: Zeitliche Veränderung einer Wahrsch. dicht auf Basis von Übergangswahrsch. (P)

(kann diskret oder kontinuierlich formuliert werden)

Hier in einer Dimension und kontinuierlich
(d.h. $x(t) \rightarrow x'(t)$)

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \int dx' \left[\underbrace{W(x; x', t)}_{\substack{\text{Gewinnterm} \\ \text{Übergangswahrsch. für} \\ \text{Prozess von } x' \text{ nach } x}} P(x', t) - \underbrace{W(x', x, t)}_{\substack{\text{Verlustterm} \\ \text{Übergangswahrsch.} \\ \text{für Prozess von } x \text{ nach } x'}} P(x, t) \right]$$

Annahme:

Die Übergangswahrsch. sind nur dann deutlich von Null verschieden wenn x' dicht an x liegt ($\Leftrightarrow \Delta = x - x'$ klein)

Dann kann man die Übergangswahrsch. W in Δ entwickeln (Entwicklung für kleine "Sprünge", Δ)

"Kramers-Moyal-Entwicklung"

Resultat:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \tilde{K}^{(n)}(x, t) P(x, t) \quad (**)$$

mit $\tilde{K}^{(n)}(x, t)$: Kramers-Moyal-Koeffizient n-ter Ordnung

Konkret:

$$\tilde{K}^{(n)}(x, t) = \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} du u^n W(x+u, x, t)$$

mit $u = x - x' = \Delta$

(„Momente“ der Übergangswahrsch. bezgl. der Sprünge)

alternativ (äquivalente!) Definition

$$\tilde{K}^{(n)}(x, t) = \frac{1}{n!} \lim_{\tau \rightarrow 0} \langle (x(t+\tau) - x(t))^n \rangle$$

und bekannt als
Zeitmittelwert
der allgemeinen Lagrange-Gl.!

⇒ die Koeffizienten $\tilde{K}^{(n)}$ können also direkt aus der allgemeinen Lagrange-Gl. berechnet werden !!

(Besondere Aufmerksamkeit ist nötig in Falle ~~additiven~~ multiplikativen Rückwärts)

Spezialisierung von (**)

Nehme nun an, dass die Übergangswahrsch. W so schnell mit Sprungweite Δ verschwindet, dass $\tilde{K}^{(n)} \approx 0$ für $n \geq 3$

Man kann in der Tat zeigen, dass exakt $\tilde{K}^{(n)} = 0$, $n \geq 3$ gilt, falls die Zufallsvariable f_i in der allgemeinen Lagrange-Gl. gaußverteilt sind,

$$\rightarrow \text{nur } \tilde{K}^{(1)} \neq 0, \tilde{K}^{(2)} \neq 0$$

Resultierende Gl. für die Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \left(-\frac{\partial}{\partial x} \tilde{v}(x,t) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \tilde{D}(x,t) \right) P(x,t)$$

Fokker-Planck-Gleichung