



Untersuchungen zur Energetik Brownscher  
Bewegung unter Einfluss zeitabhängiger  
Kräfte

BACHELORARBEIT  
IM STUDIENGANG PHYSIK MIT INFORMATIK

---

Bachelorand: Dominik Lips

Matrikelnr.: 937454

Fachbereich: Physik

Erstprüfer: Prof. Dr. P. Maaß

Zweitprüfer: Dr. M. Dierl

Datum: 16.10.2014

---

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird das asymptotische Verhalten der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Arbeit für ein Teilchen welches eine Brownsche Bewegung in einem zeitabhängigen Potential ausführt, untersucht. Dazu wird unter Annahme einer generischen funktionalen Form für den Schwanz der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion, ein Anpassungsverfahren entwickelt um die freien Parameter der generischen Form zubesimmen. Anschließend werden mit diesem Verfahren drei ausgewählte Potentiale mittels numerischer Simulation untersucht. Dabei lässt sich eines in die Klasse der um das Minimum stark veränderlichen Potentiale einordnen, während die zwei anderen starke Veränderungen in den Flügeln des Potentials zeigen. Bei der Untersuchung wird zum einen die Abhängigkeit der Anpassungsparameter von den Potentialcharakteristika analysiert und zum anderen eine mögliche Verbesserung der numerischen Integration der Jarzynski-Identität mit einem Schätzwert der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Arbeit aus Experimenten oder Simulationen überprüft. Die Ergebnisse zeigen, dass durch Verlängerung des Schwanzes der WDF eine signifikante Verbesserung des Schätzwertes der freien Energiedifferenz mittels der Jarzynski-Identität möglich ist. Außerdem lassen sich Anhaltspunkte für allgemeine Zusammenhänge zwischen Potentialeigenschaften und den freien Parametern in der asymptotischen Form finden.

## **Danksagungen**

Mein Dank gilt zuerst Prof. Dr. Maaß, dessen persönliche Betreuung während der Bearbeitungszeit stets sehr kompetent und ausführlich war, was mir tiefgehende Einblick in die Thematik erlaubte. Desweiteren möchte ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Statistische Physik“ danken, welche mich freundlich aufgenommen haben und bei Problemen oder Fragen immer sehr hilfsbereit waren. Die gelegentlich auch fachfremden Diskussionen mit meinem Kommilitonen Matthias waren stets interessant und ließen die Zeit im Büro nie langweilig werden. Außerdem möchte ich Prof. Dr. Chvosta danken, der während seiner Gastbesuche in unserer Arbeitsgruppe seine Einblicke in die Welt der Brownschen Bewegung mit mir teilte und meine Fragen ausführlich beantwortete. Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Ziegler der mich auf dem Weg durch mein Bachelorstudium begleitet hat und nicht nur gut verständliche Erklärungen selbst für komplexe Phänomene lieferte, sondern auch sehr amüsante Anekdoten aus der Welt der Physik erzählte, welche die Stimmung in teils anstrengenden Lernphasen auflockerten. Michael bin ich dankbar dafür, dass er auch ohne Physikkenntnisse meine Arbeit gelesen hat und auftauchende Rechtschreibfehler korrigiert hat. Zuletzt geht mein Dank an meine Familie die in allen Lebenslagen hinter mir gestanden hat und mich so gut sie konnte unterstützte.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Grundlagen</b>	<b>2</b>
1.1	Die Brownsche Bewegung . . . . .	2
1.2	Arbeit und die Jarzynski-Identität . . . . .	4
1.3	Asymptotik der Arbeitswahrscheinlichkeitsdichte . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Simulation der Brownschen Bewegung</b>	<b>7</b>
2.1	Stochastische Differentialgleichungen und das Heun-Verfahren . . . . .	7
2.2	Bestimmung der Arbeitswahrscheinlichkeitsdichte . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Ermittlung der freien Parameter in der asymptotischen Form</b>	<b>11</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Auswertung</b>	<b>14</b>
4.1	Logarithmisch-anharmonisches Potential . . . . .	15
4.2	Biquadratisches Potential: Variante 1 . . . . .	19
4.3	Biquadratisches Potential: Variante 2 . . . . .	22
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>25</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>27</b>

# 1 Einleitung und Grundlagen

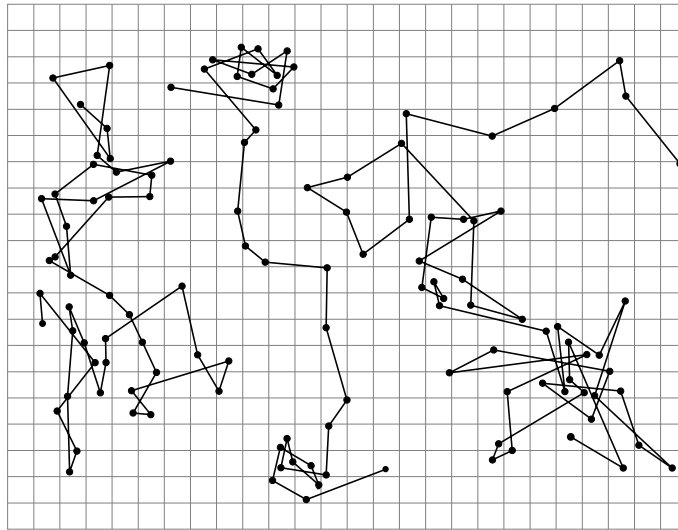


Abbildung 1: Reproduktionen der Aufzeichnungen von Jean Baptiste Perrin (*Mouvement brownien et réalité moléculaire*, *Ann. de Chimie et de Physique* (VIII) 18, 5-114, 1909). Abgebildet sind drei unter dem Mikroskop beobachtete Trajektorien von Kolloiden (Radius:  $0,53 \mu\text{m}$ ). Die Punkte zeigen die Positionen in einem Abstand von 30 Sekunden und wurden durch gerade Linien verbunden. Der Gitterabstand beträgt  $3,2 \mu\text{m}$ .

Quelle: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:PerrinPlot2.svg>, Stand: 25. Sep. 2014

## 1.1 Die Brownsche Bewegung

Die Brownsche Bewegung ist nach dem Botaniker Robert Brown benannt, der 1827 Blütenpollen in einer Wasserlösung unter dem Mikroskop beobachtete und dabei eine zufällige, ungerichtete Bewegung bemerkte. Da es sich um organische Partikel handelte, ging er zunächst davon aus, dass den Teilchen eine Art *Lebenskraft* innewohnt. Später konnte er allerdings durch weitere Experimente mit eindeutig unbelebten Staubkörnern den gleichen Effekt beobachten. Christian Wiener konnte 1863 nachweisen, dass die zufällige Bewegung der Kolloide<sup>1</sup> auf deren Stöße mit den umgebenen Flüssigkeitsteilchen zurückzuführen ist. Ein weiterer wichtiger Schritt in der Klärung der physikalischen Grundlagen der Brownschen Bewegung folgte 1905 durch Albert Einstein [1]. Er konnte das makroskopische Phänomen der Diffusion in Beziehung zur molekularen Brownschen Bewegung setzen. Hierbei entdeckte er eine frühe Form des Fluktuations-Dissipations-Theorems, welches die Diffusionskonstante  $D$  in Zusammenhang mit den Eigenschaften der Kolloide und der Flüssigkeit

---

<sup>1</sup>In diesem Zusammenhang bezeichnet der Begriff Kolloid, ein Teilchen welches in einer Suspension gelöst ist, wobei dessen Masse und Volumen wesentlich größer ist als die der Teilchen des umgebenden Mediums.

setzt.

$$D = \frac{1}{\gamma_r \beta} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_V d} \quad (1)$$

Hierbei ist  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur der Flüssigkeit,  $\gamma_r$  der Reibungskoeffizient und  $\beta$  die inverse Temperatur. Im Fall von Stokescher Reibung gilt  $\gamma_r = 6\pi\eta_V d$ , wobei  $\eta_V$  die Viskosität der Flüssigkeit und  $d$  der Radius der Kolloide ist. Diese Gleichung lieferte eine indirekte Möglichkeit die Existenz von Atomen und Molekülen nachzuweisen, welche bis dahin nur vermutet wurde. Das gelang 1908 Jean Baptiste Perrin [2], wofür er 1926 den Nobelpreis für Physik verliehen bekam. Eine Rekonstruktion seiner Aufzeichnungen ist in Abb. 1 zu sehen. Im gleichen Jahr konnte Paul Langevin eine allgemeinere und mathematisch fundiertere Beschreibung aufstellen, die Einsteins Lösung als *überdämpften* Grenzfall enthält [3]. Diese sogenannte Langevin-Gleichung wurde anfangs mittels empirischer Überlegungen aufgestellt, konnte aber inzwischen auch aus der Hamiltonmechanik mittels des Zwanzig-Mori-Projektionsformalismus konsistent hergeleitet werden. Sie lautet:

$$m\ddot{X}(t) = f(X(t), t) - \gamma_r \dot{X}(t) + \sqrt{2D} \eta(t) \quad (2)$$

wobei  $D$  die aus Gl. (1) bekannte Diffusionskonstante,  $f(X(t), t)$  eine äußere Kraft und  $X(t)$  die Position des Kolloides zur Zeit  $t$  ist.  $\eta(t)$  ist eine stochastische Kraft, die von den Stößen der Kolloide mit den Flüssigkeitsmolekülen herrührt. Betrachtet man das System auf Zeitskalen  $\Delta t \gg m/\gamma_r$ , lässt sich der Inertialterm  $m\ddot{X}(t)$  gegenüber der Reibung vernachlässigen und man gelangt zur überdämpften Langevin-Gleichung:

$$\gamma_r \dot{X}(t) = f(X(t), t) + \sqrt{2D} \eta(t) \quad (3)$$

Die Stöße der Badteilchen werden durch  $\eta(t)$  zu einem Rauschen mit der Amplitude  $\sqrt{2D}$  zusammengefasst, welches die folgenden Eigenschaften besitzt:

1. Die Stöße sind ungerichtet, da eine gerichtete Bewegung den ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verletzen würde.

$$\Rightarrow \langle \eta(t) \rangle = 0 \quad (4)$$

2. Die Zeit zwischen zwei Stößen ist sehr klein und die Stöße für zwei disjunkte Zeitintervalle sind statistisch unabhängig.

$$\Rightarrow \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \delta(t - t') \quad (5)$$

Eine stochastische Größe mit  $\delta$ -Zeitkorrelation springt instantan zwischen zwei beliebig kleinen Zeitschritten auf jeweils zufällige Werte und wird somit unstetig in der Zeit.

3. Da  $\eta(t)$  sich aus der Summe vieler unabhängiger Stöße zusammensetzt, lässt sich der zentrale Grenzwertsatz anwenden. Aus diesem folgt, dass die Kraft gaußverteilt sein muss.

Ein Rauschen mit diesen Eigenschaften wird auch als Gaußsches weißes Rauschen bezeichnet. Die stochastische Kraft macht die Position  $X$  des Teilchens ebenfalls zu einer stochastischen Größe. Das bedeutet für ein Ensemble von Teilchen, die zur Zeit  $t_i$  alle am Ort  $X(t_i) = x_0$  starten, dass sie sich zum Zeitpunkt  $t_f$  mit  $t_i < t_f$  nicht alle am selben Ort befinden, sondern ihre Positionen statistisch verteilt sind. Die zu der Zufallsvariablen  $X$  gehörige Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (kurz WDF) zum Zeitpunkt  $t \in [t_i, t_f]$  bezeichnen wir mit  $\rho(x; t)$ . Dabei erfüllt die zeitliche Entwicklung dieser Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion die besondere Eigenschaft, dass sie eindeutig bestimmt und unabhängig von der jeweiligen Position der Teilchen vor dem Zeitpunkt  $t_i$  ist. Stochastische Prozesse die diese Eigenschaft erfüllen, bezeichnet man als Markov-Prozesse. Dass die Langevin-Gleichung für die Brownsche Bewegung diese Bedingung erfüllt, ist z.B. in [4] gezeigt.

Um den Unterschied zwischen Zufallsvariablen und deren möglichen Werten zu verdeutlichen, wird im Weiteren die gebräuchliche Notation verwendet, in der Zufallsvariablen mit Großbuchstaben ( $X(t)$ ) und deren mögliche Werte mit Kleinbuchstaben ( $x$ ) bezeichnet werden. Alle Zahlenwerte für Größen und Konstanten sind dimensionslos angegeben. Die Einheiten ergeben sich nach Wahl einer Längen-, Zeit- und Energieeinheit eindeutig. Dabei wird das Einheitensystem so gewählt, dass o.B.d.A. der Reibungskoeffizient  $\gamma_r = 1$  gesetzt wird.

## 1.2 Arbeit und die Jarzynski-Identität

Bewegt sich ein Brownsches Teilchen in einem zeitlich veränderlichen Potential  $V(x, t)$ , dann ist die äußere Kraft in Gl. (3) konservativ und es gilt  $f(X(t), t) = -\nabla V(X(t), t)$ . Dann verrichtet das Teilchen nach [5] in dem infinitesimalen Zeitintervall  $dt$  die Arbeit

$$dW(t) = \frac{\partial V(X(t), t)}{\partial t} dt \quad (6)$$

Ist  $dW < 0$ , so verrichtet das System Arbeit an der Umgebung, ist  $dW > 0$  so wird am System Arbeit durch die Umgebung verrichtet. Für die gesamte Arbeit einer Trajektorie in dem Zeitintervall  $[t_i, t_f]$  folgt dann

$$W[X(t); t_i, t_f] = \int_{t_i}^{t_f} \dot{V}(X(t), t) dt \quad (7)$$

Die Arbeit ist also von einer konkreten Realisierung der Zufallsvariablen  $X(t)$  in dem Zeitintervall  $[t_i, t_f]$  abhängig, d. h. sie ist ein Funktional der Trajektorie. Daher wird

die Arbeit auch zu einer Zufallsvariablen, sodass die Gleichungen (3) und (6) ein System von gekoppelten Langevin-Gleichungen bilden. Die WDF der Arbeit zum Zeitpunkt  $t$  bezeichnen wir mit  $p(w; t)$ .

Betrachtet werde nun ein System, dessen Potential sich im Intervall  $[t_i, t_f]$  von  $V(x, t_i)$  zu  $V(x, t_f)$  verändert. Zum Zeitpunkt  $t_i$  sei das System in dem Gleichgewichtszustand A, der zu dem Potential  $V(x, t_i)$  gehört. Zustand B sei der Gleichgewichtszustand, der zum Potential  $V(x, t_f)$  korrespondiert. Für die Zufallsvariable  $W(t_f)$  gilt dann die Jarzynski-Identität [6]:

$$\langle e^{-\beta W(t_f)} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dw e^{-\beta w} p(w; t_f) = e^{-\beta(F_B - F_A)} \quad (8)$$

Dabei entsprechen  $F_A, F_B$  der freien Energie des Systems in den Gleichgewichtszuständen A und B. Ein wichtiger Punkt ist hierbei, dass die Jarzynski-Identität nicht nur auf quasi-statische Prozesse angewendet werden kann, in denen sich das Potential nur sehr langsam ändert. Sie ist auch für irreversible Prozessführung gültig, bei denen der Systemzustand beliebig weit im Nicht-Gleichgewicht sein kann.

### 1.3 Asymptotik der Arbeitswahrscheinlichkeitsdichte

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung und Modellierung der Asymptotik der WDF der Arbeit für  $w \rightarrow -\infty$ , dem sogenannten Schwanz der WDF, für Systeme bei denen der Träger der WDF die negative reelle Achse ist. Dies ist der Fall wenn das Potential bei beliebig fixiertem Ort  $x$  eine monoton abfallende Funktion der Zeit ist. Dann ist die partielle Ableitung in Gl. (6) für beliebige Werte von  $X(t)$  immer negativ und somit auch das Integral in Gl. (7). Ein Beispiel für ein solches System ist die *atmende Parabel*, bei der sich ein parabelförmiges Potential mit der Zeit öffnet. Dieses Potential ist in Abb. 2 (a) dargestellt und hat die Form

$$V(x, t) = k(t) \frac{x^2}{2} \quad \text{mit} \quad k(t) = \frac{1}{1+t} \quad (9)$$

Die Funktion  $k(t)$  beinhaltet dabei die Zeitabhängigkeit des Potentials und wird als *Protokoll* bezeichnet.

In der Abbildung sind zwei Beispieltrajektorien eingezeichnet, von denen  $x_1(t)$  eine seltene und  $x_2(t)$  eine typische Trajektorie repräsentiert. Eine typische Trajektorie bewegt sich die meiste Zeit in der Umgebung des Potentialminimums, bzw. in der Region des Maximums der in Abb. 2 (b) dargestellten WDF des Ortes. Die seltene Trajektorie  $x_1(t)$  bewegt sich hingegen weit in den Flügeln der Parabel und in den Randbereichen von  $p(x, t)$ . Da hier die Änderung des Potentials wesentlich größer ist als im Bereich des Minimums, hat diese Realisierung von  $X(t)$  einen höheren



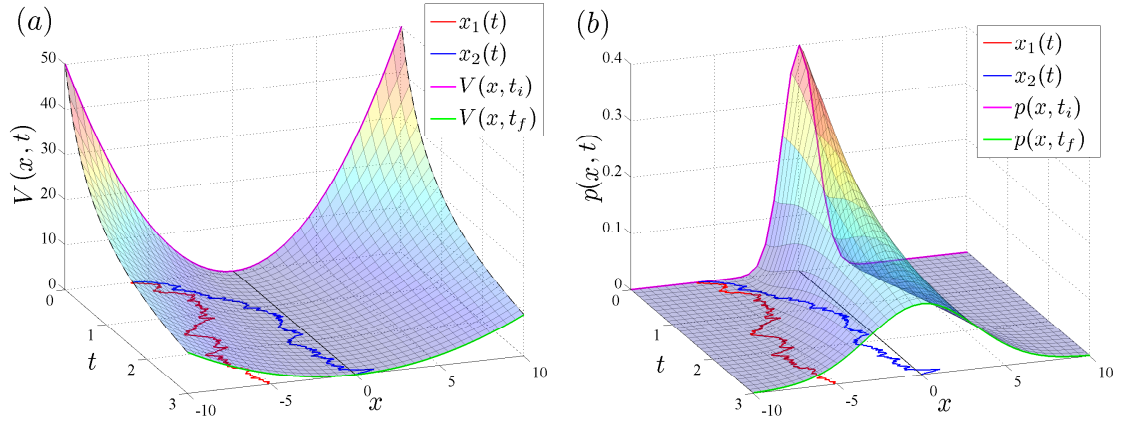


Abbildung 2: (a) Das atmende Parabel Potential aus Gl. 9 und (b) die dazugehörige WDF des Ortes im Verlauf der Zeit für  $t_i = 0$  und  $t_f = 3$ . Die in beiden Abbildungen eingezeichneten Trajektorien  $x_1(t)$  (seltene Trajektorie) und  $x_2(t)$  (typische Trajektorie) starten jeweils vom Punkt  $x_1(0) = x_2(0) = -6$ .

absoluten Wert  $|W(t)|$  für die Arbeit zur Folge. Es sind also gerade die Beiträge dieser seltenen Trajektorien, die den Schwanz der WDF der Arbeit prägen.

Für die Berechnung des Integrals in der Jarzynski-Identität bekommt der Schwanz eine besondere Bedeutung, denn für  $w \rightarrow -\infty$  wird das Argument der Exponentialfunktion im Integranden unendlich für  $\beta > 0$ . Somit gehen seltene Ereignisse mit exponentieller Gewichtung in das Integral ein. Wenn das Integral in der Jarzynski-Identität numerisch aus experimentell oder in Simulationen bestimmten Schätzwerten für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen berechnet wird in denen der Schwanz nicht ausreichend genau bestimmt ist, kann es zu großen Abweichungen von dem exakten Wert kommen. Im Rahmen dieser Arbeit soll unter Annahme einer allgemeinen Form für das asymptotische Verhalten der WDF ein Verfahren entwickelt werden, das es ermöglicht, den Schwanz einer aus Experimenten oder Simulationen erhaltenen WDF zu verlängern und so das Ergebnis zu verbessern.

## 2 Simulation der Brownschen Bewegung

### 2.1 Stochastische Differentialgleichungen und das Heun-Verfahren

Bei der in Kapitel 1 vorgestellten Langevin-Gleichung (Gl. (3)) handelt es sich um eine stochastische Differentialgleichung (SDGL). Betrachtet man den infinitesimalen Zuwachs von  $X(t)$  in dem Intervall  $[t, t + dt]$ , erhält man:

$$dX(t) = \int_t^{t+dt} f(X(t'), t') dt' + \sqrt{2D} \int_t^{t+dt} \eta(t') dt' \quad (10)$$

Das linke Integral ist ein Lebesgue-Integral, welches mit den bekannten Methoden der Analysis ausgeführt werden kann. Für kleine  $dt$  kann man dieses Integral durch den Funktionswert von  $f$  am Anfang des Intervalls multipliziert mit der Intervalllänge approximieren. Das zweite Integral ist ein stochastisches Ito-Integral. Für Näheres zur Theorie der stochastischen Integration wird auf die mathematische Literatur, u.a. [7] und [8], verwiesen. An dieser Stelle sei nur angemerkt, dass das Integral über die Funktion  $\eta(t)$  mit den in Kapitel 1 beschriebenen Eigenschaften als *Standard-Wiener-Prozess* bekannt ist und wie folgt abgekürzt wird:

$$dB(t) = \int_t^{t+dt} \eta(t') dt' \quad (11)$$

Somit lässt sich Gl. (10) in der Standardform für SDGL als

$$dX(t) = f(X(t), t) dt + \sqrt{2D} dB(t) \quad (12)$$

schreiben. Für SDGL dieses Typs existieren, ähnlich wie für gewöhnliche Differentialgleichungen, eine Vielzahl von numerischen Lösungsverfahren um Schätzwerte  $\tilde{X}(t)$  für  $X(t)$  zu berechnen. Eine Zusammenfassung findet sich in [9], eine detailliertere Diskussion in [10]. In dieser Arbeit wurde das Heun-Verfahren genutzt, welches an das gleichnamige Verfahren für gewöhnliche Differentialgleichungen angelehnt ist. Es handelt sich dabei um ein Iterationsverfahren, bei dem die Größe  $\tilde{X}$  jeweils um diskrete Zeitschritte  $h$  propagiert wird. Für Gl. (12) lautet die Iterationsvorschrift explizit:

$$\tilde{X}(t+h) = \tilde{X}(t) + \frac{1}{2} \left[ f(\tilde{X}(t), t) + f(\xi, t+h) \right] h + \sqrt{2D} N_1(t) \quad (13)$$

wobei  $\xi$  ein Prediktor-Schritt ist, der definiert ist als:

$$\xi = \tilde{X}(t) + f(\tilde{X}(t), t) h + \sqrt{2D} N_2(t) \quad (14)$$

$N_1(t)$ ,  $N_2(t)$  stehen für zwei unabhängige, normalverteilte Zufallszahlen mit den Momenten  $\langle N_{1,2}(t) \rangle = 0$  und  $\langle N_{1,2}^2(t) \rangle = h$ , die bei jeder Iteration neu generiert werden.

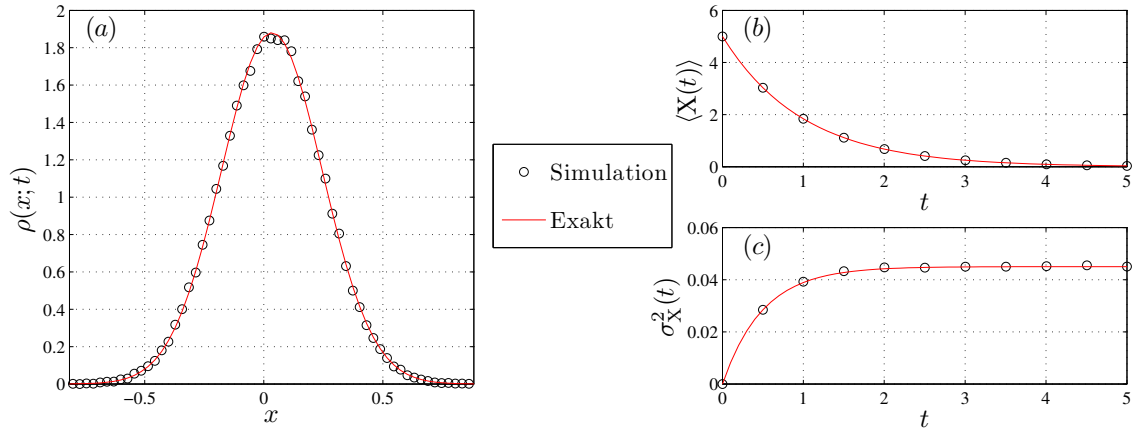


Abbildung 3: Simulation des Ornstein-Uhlenbeck Prozesses von  $t_i=0$  bis  $t_f=5$ :

(a) WDF der Position  $\rho(x;t)$  zur Zeit  $t = 5$ . (b) Mittelwert der Position im Verlauf der Zeit. (c) Varianz der Position im Verlauf der Zeit. Die Simulation wurde mit den Parametern  $\theta = 1$ ,  $D = 0,045$  und  $x_0 = 5$  durchgeführt. Die Anzahl der generierten Trajektorien betrug  $n = 10^5$ .

Das Heun-Verfahren ist ein Verfahren zweiter Ordnung, d.h. der Einschrittfehler ergibt sich zu:

$$\langle \tilde{X}(t+h) \rangle - \langle X(t+h) \rangle = \mathcal{O}(h^3) \quad (15)$$

Die Implementierung des Algorithmus erfolgte in der Programmiersprache C++. Zur Überprüfung der Korrektheit der Umsetzung wurde der Ornstein-Uhlenbeck-Prozess simuliert, da hier eine exakte, analytische Lösung für die WDF des Ortes  $\rho(x,t)$  bekannt ist. Es handelt sich dabei um eine Brownsche Bewegung in einem stationären, harmonischen Potential mit  $f(X(t)) = -\theta X(t)$ , bei der alle Trajektorien am gleichen Startpunkt  $X(0) = x_0$  beginnen. Die exakte Lösung für  $\rho(x,t)$  ist eine Gaußverteilung

$$\rho(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_X^2(t)}} \exp\left(-\frac{(x - \mu_X(t))^2}{2\sigma_X^2(t)}\right) \quad (16)$$

mit

$$\mu_X(t) = \langle X(t) \rangle = x_0 e^{-\theta t} \quad (17)$$

$$\sigma_X^2(t) = \langle X^2(t) \rangle - \langle X(t) \rangle^2 = \frac{D}{\theta}(1 - e^{-2\theta t}) \quad (18)$$

Ein Vergleich zwischen der exakten Lösung und Simulation ist für einen konkreten Satz von Parametern in Abb. 3 dargestellt. Die Schätzwerte aus der Simulation von  $10^5$  Trajektorien wurden durch Erstellung von Histogrammen mit linearer Intervallbreite ermittelt. Dabei ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen.

## 2.2 Bestimmung der Arbeitswahrscheinlichkeitsdichte

Um einen Schätzwert für die Arbeit einer Trajektorie zu bestimmen, muss das Funktional in Gl. (7) diskretisiert werden. Dazu werden nach jedem Iterationsschritt des Heun-Algorithmus Arbeitsinkremente mittels der Trapezformel berechnet:

$$\delta\tilde{W}_j = \frac{h}{2} \left( \frac{\partial V(\tilde{X}(t+h), t+h)}{\partial t} + \frac{\partial V(\tilde{X}(t), t)}{\partial t} \right) \quad (19)$$

Wird eine Trajektorie im Zeitintervall  $[t_i, t_f]$  in  $m$  diskrete Zeitschritte  $h$  mit  $t_f = t_i + mh$  zerlegt, dann ergibt sich der Schätzwert für die Arbeit der gesamten Trajektorie als:

$$\tilde{W}[\tilde{X}(t); t_i, t_f] = \sum_{j=1}^m \delta\tilde{W}_j \quad (20)$$

Aus diesen Schätzwerten werden Histogramme generiert, um so die WDF der Arbeit zu erhalten. Zur Erzeugung einer Dichtefunktion, welche die Jarzynski-Identität erfüllt, muss sich das System zum Zeitpunkt  $t_i$  im Gleichgewicht befinden. Dies hat zwei Konsequenzen: Zum einen haben Teilchen zum Zeitpunkt  $t_i$  noch keine Arbeit verrichtet, somit ist immer  $W(t_i) = 0$ . Zum anderen ist der Startpunkt  $X(t_i) = x_0$  einer Trajektorie kein fester Wert, sondern nach  $\rho_0(x_0) = \rho(x_0; t_i)$  entsprechend dem Potential  $V_0(x_0) = V(x_0, t_i)$  verteilt. Dabei ergibt sich  $\rho_0$  nach den Gesetzen der statistischen Mechanik im Gleichgewicht als:

$$\rho_0(x_0) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta V_0(x_0)) \quad (21)$$

mit der Zustandssumme

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta V_0(x')) dx' \quad (22)$$

Um Startpunkte nach dieser Dichtefunktion zu erzeugen, wurde auf das *Rejection-Sampling* [11] zurückgegriffen. Damit ist es möglich, Zufallszahlen mit beliebiger Verteilung zu generieren.

Auch dieser Programmteil wurde getestet. Ein System, für das eine exakte Form der WDF der Arbeit bekannt ist, ist die „gezogene Parabel“ mit dem Potential:

$$V(x, t) = \frac{1}{2} (x - t)^2 \quad (23)$$

Die Gleichgewichtsverteilung der Startpunkte  $x_0$  ist eine Gaußverteilung mit Mittelwert 0 und Varianz 1. Die exakte Lösung für die WDF der Arbeit ist ebenfalls gaußverteilt [12]:

$$p(w, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D\sigma_W^2(t)}} \exp\left(-\frac{(w - \frac{1}{2}\sigma_W^2(t))^2}{2D\sigma_W^2(t)}\right) \quad (24)$$

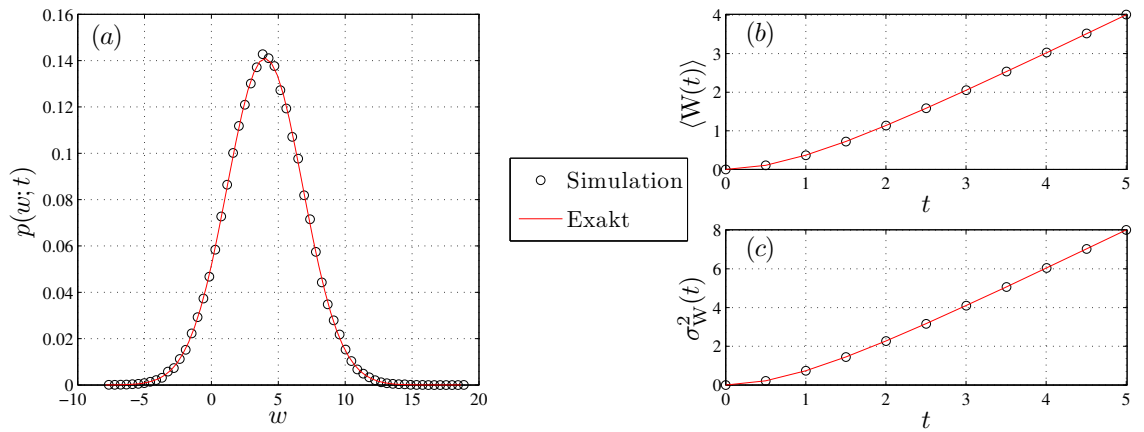


Abbildung 4: Simulation der gezogenen Parabel von  $t_i=0$  bis  $t_f=5$ : (a) WDF der Arbeit  $p(w; t)$  zur Zeit  $t=5$ . (b) Mittelwert der Arbeit im Verlauf der Zeit. (c) Varianz der Arbeit im Verlauf der Zeit. Die Anzahl der generierten Trajektorien beträgt  $n=10^5$ .

mit

$$\sigma_W^2(t) = 2(t - 1 - e^{-t}) \quad (25)$$

Der Vergleich zwischen der Simulation und der exakten Lösung findet sich in Abb. 4 und liefert eine ausgezeichnete Übereinstimmung.

### 3 Ermittlung der freien Parameter in der asymptotischen Form

Wurde ein Schätzwert für die WDF der Arbeit aus Experimenten oder Simulationen erstellt, ist ein Ansatz zur Beschreibung des Schwanzes, von einer generischen funktionalen Form auszugehen. Angelehnt an die Arbeit von Palassini und Ritort [13], wird der folgende Ansatz für das asymptotische Verhalten von  $p(w; t)$  für  $w \rightarrow -\infty$  gewählt:

$$p(w; t) \sim A |w|^\nu \exp \left[ - \left( \frac{|w|}{\Omega} \right)^\delta \right] \quad (26)$$

mit  $A > 0$  und  $\Omega > 0$ . Dabei ist  $A$  eine Normierungskonstante,  $\Omega$  ein Skalierungsparameter und  $\nu$  und  $\delta$  sind Parameter welche die charakteristische Form der Kurve bestimmen. Dieser Ansatz wird motiviert durch exakte analytische Ergebnisse für die gezogene Parabel [12], die atmende Parabel [14] und ein logarithmisch-anharmonisches Potential [15].

Nachdem die generische Form gemäß Gl. (26) vorausgesetzt wurde, wird ein Verfahren zum Anfitzen der Parameter  $A$ ,  $\nu$ ,  $\Omega$  und  $\delta$  an die Schätzwerte im Schwanz der WDF benötigt. Dazu wird der mittlere quadratische Fehler (engl. mean square error, MSE) zwischen der Fitfunktion und den Schätzwerten minimiert. Dies ist für den vorliegenden Fall ein nicht-lineares Optimierungsproblem, für das es verschiedene Lösungsstrategien, wie z.B. den Levenberg-Marquardt- oder den Downhill-Simplex-Algorithmus gibt. Der Einsatz dieser „Standard-Algorithmen“ erwies sich in Versuchen allerdings als nicht zielführend. Die Lösung für die gesuchten Parameter war stark von den gewählten Anfangswerten abhängig, was auf eine Vielzahl von lokalen Extrema des MSE im Parameterraum schließen lässt. Ein weiteres Problem war es, den Bereich der einsetzenden Asymptotik festzulegen. Dies konnte allerdings durch systematisches Variieren des Fitintervalls  $[b, a]$  gelöst werden. Dazu wird  $a$  als Parameter behandelt, der schrittweise gegen  $b$  läuft. Der Intervallanfangswert  $b$  wird dabei auf den Arbeitswert des äußersten Datenpunktes im Schwanz der WDF gesetzt. Um nun für jeden Wert von  $a$  die Schätzwerte der Parameter zu bestimmen, wurde ein Verfahren nach dem *Divide-and-Conquer-Prinzip* entwickelt. Zunächst sei der Wert von  $\delta$  auf  $\delta_0$  fixiert. Anschließend werden die drei verbleibenden Parameter bestimmt, was sich auf das Lösen eines linearen Minimierungsproblems reduziert.

Ist der Wert von  $\delta_0$  festgelegt, dann führt die aus Gl. (26) folgende Beziehung

$$\ln(p(w; t)) \sim A' + \nu \ln(|w|) - \Omega' |w|^{\delta_0} \quad (27)$$

mit  $A' = \ln(A)$ ,  $\Omega' = 1/\Omega^{\delta_0}$ , zu einer linearen Funktion in den noch unbekanntenen Parametern  $A'$ ,  $\nu$  und  $\Omega'$ . Somit lässt sich für  $M$  Tupel  $(w_i, p(w_i; t))$ ,  $i = 1, \dots, M$ ,

das folgende lineare Gleichungssystem zur Bestimmung von Schätzwerten  $\tilde{A}', \tilde{\nu}, \tilde{\Omega}'$  für die Parameter  $A', \nu, \Omega'$  aufstellen:

$$\begin{pmatrix} 1 & \ln(|w_1|) & -|w_1|^{\delta_0} \\ 1 & \ln(|w_2|) & -|w_2|^{\delta_0} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & \ln(|w_{M-1}|) & -|w_{M-1}|^{\delta_0} \\ 1 & \ln(|w_M|) & -|w_M|^{\delta_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{A}' \\ \tilde{\nu} \\ \tilde{\Omega}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ln(p(w_1; t)) \\ \ln(p(w_2; t)) \\ \vdots \\ \ln(p(w_{M-1}; t)) \\ \ln(p(w_M; t)) \end{pmatrix} \quad (28)$$

Für  $M > 3$  besitzt das Gleichungssystem mehr Zeilen als Spalten und ist somit überbestimmt, d.h. es existiert keine eindeutige Lösung. Eine eindeutige Bestimmung der Parameter kann jedoch durch die Forderung erreicht werden, dass die mittlere quadratische Abweichung zwischen der linken und rechten Seite des Gleichungssystems minimal sein soll. Dieses Verfahren ist in seiner allgemeinen Form als *general linear least squares* bekannt [16]. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten einen Schätzwert für die Parameter zu bestimmen: *normal equations* oder *singular value decomposition*. In dem vorliegenden Fall lieferten beide Varianten identische Lösungen.

Dieselbe Prozedur wird für gleiches  $a$ , aber unterschiedliche Werte von  $\delta_0$  wiederholt<sup>2</sup>. Dabei hilft die Einschränkung, dass für die Gültigkeit der Jarzynski-Identität entweder  $\delta > 1$ , oder  $\delta = 1$  und  $\Omega < 1$  gelten muss [17]. Anschließend wird die Parameterkombination  $(\tilde{A}', \tilde{\nu}, \tilde{\Omega}, \delta_0)$  ermittelt, die auf dem Intervall  $[b, a]$  die kleinste quadratische Abweichung aufweist.

Als Ausgabe des Verfahrens erhält man Kurven für die Schätzwerte  $\tilde{A}, \tilde{\nu}, \tilde{\Omega}$  und  $\delta_0$ , sowie für den mittleren quadratischen Fehler in Abhängigkeit von  $a$ . Diese können anschließend ausgewertet werden, um gute Schätzwerte für die Parameter zu erhalten. Ein Beispiel für eine solche Auswertung soll an Abb. 5 verdeutlicht werden. Dafür wurde eine Testfunktion  $g(w)$  erstellt, welche eine Asymptotik entsprechend Gl. (26) im Schwanz zeigt. Man kann erkennen, dass sich der MSE zunächst mit sinkendem  $a$  verringert. An der Stelle  $a = -5$  ist ein heftiger Ausschlag in den gefitteten Schätzwerten zu verzeichnen. Dies ist ein Indikator dafür, dass das Verfahren nach diesem Punkt instabil wird. Besonders deutlich ist das für  $\tilde{\nu}$  zu sehen. Dieser Parameter hat für betragsmäßig großes  $w$  den geringsten Einfluss auf den Kurvenverlauf der WDF und es ist somit schwierig ihn auf Fitintervallen weit abseits des Ursprungs genau zu bestimmen. Bei der Auswertung der Kurven erweist es sich als hilfreich, wenn man zuerst eine Hypothese für den Wert von  $\delta$  aufstellt. Anhand des Verlaufes der  $\delta_0$ -Kurve ist in diesem Fall  $\delta = 1$  naheliegend. Wir richten unseren Fokus auf den Bereich kurz vor dem Ausschlag in der Kurve von  $\delta_0$ . Die Werte von  $\tilde{\nu}$  und  $\tilde{\Omega}$  münden hier in einen Plateau-Bereich ein. Bilden man das arithmetische

<sup>2</sup>In dieser Arbeit haben wir uns auf Werte  $\delta_0 \in [1, 5]$  beschränkt.

Mittel über die Schätzwerte in diesem Plateau-Bereich, so ergeben sich folgende Ergebnisse:

Parameter	Exakter Wert	Schätzwert
$A$	2,0000	1,9183
$\nu$	1,5000	1,5257
$\Omega$	0,5000	0,4997
$\delta$	1,0000	1,0000

Tabelle 1: Vergleich der Schätzwerte mit den exakten Werte für das Beispiel aus Abb. 5.

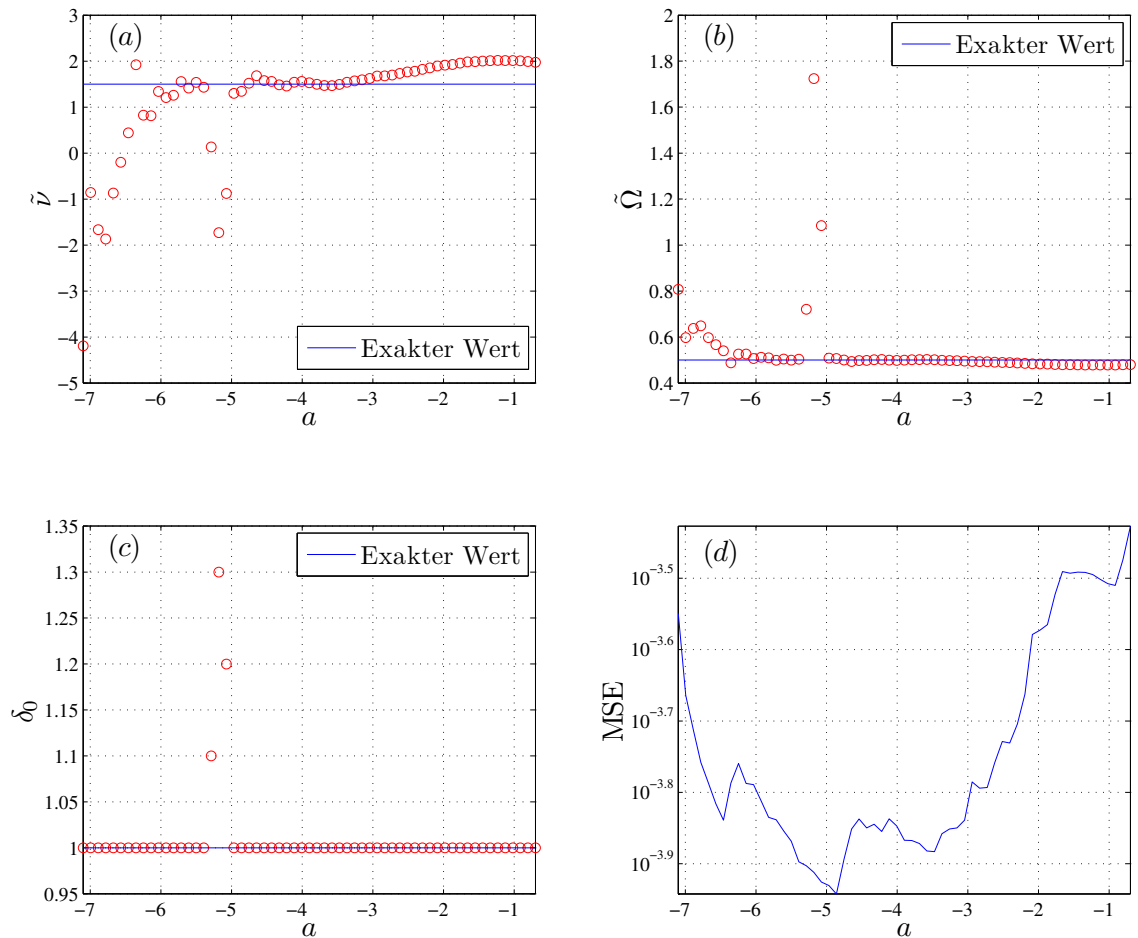


Abbildung 5: Beispiel für die Anwendung des Fitverfahrens mit einer Testfunktion  $g(w) = f(w)/(1 + f(w))$ , die asymptotisch gegen die Funktion  $f(w) = A|w|^\nu \exp(-(\frac{|w|}{\Omega})^\delta)$  konvergiert. Zusätzlich wurde die Funktion  $g(w)$  mit einem Gaußschen Rauschen (Mittelwert 0, Varianz 0.05)überlagert. Die Parameter sind  $A = 2$ ,  $\nu = 1,5$ ,  $\Omega = 0,5$  und  $\delta = 1$ . Die Graphen (a) – (c) zeigen die vom Verfahren ermittelten Schätzwerte als rote Kreise. Der exakte Wert ist jeweils als blaue Linie dargestellt. Der Graph in (d) zeigt den mittleren quadratischen Fehler (MSE). Alle Werte sind jeweils in Abhängigkeit der oberen Grenze  $a$  des Fitintervalls aufgetragen.



## 4 Ergebnisse und Auswertung

Das im vorigen Kapitel vorgestellte Fitverfahren wird im Folgenden auf drei unterschiedliche Potentiale angewendet. Ein logarithmisch-anharmonisches Potential

$$V_1(x, t) = -g \ln(x) + k(t) \frac{x^2}{2}, \quad (29)$$

welches in [15] motiviert durch die Möglichkeit einer mathematisch einfachen Behandlung, untersucht wurde. Die in [15] analytisch gewonnenen Resultate machen einen Vergleich mit den Ergebnissen des Fitverfahrens möglich, was einen Eindruck über die Zuverlässigkeit des Verfahren bietet. Desweiteren werden zwei Varianten eines biquadratischen Potentials untersucht:

$$V_2(x, t) = g \frac{x^4}{4} + k(t) \frac{x^2}{2} \quad (30)$$

$$V_3(x, t) = k(t) \frac{x^4}{4} + g \frac{x^2}{2} \quad (31)$$

Hierbei sind  $V_1$  und  $V_3$  zwei Potentiale, wo das Protokoll  $k(t)$  einen starken Einfluss auf die Flügel, den Bereichen weit abseits des Minimums, hat, was Abb. 6 beispielhaft zeigt. Für  $V_2$  sind die Flügel dagegen nur schwach veränderlich. Stattdessen ist eine starke Veränderung des Potentials um das Minimum herum zu beobachten, was die Potentiale in zwei Klassen einordnet.

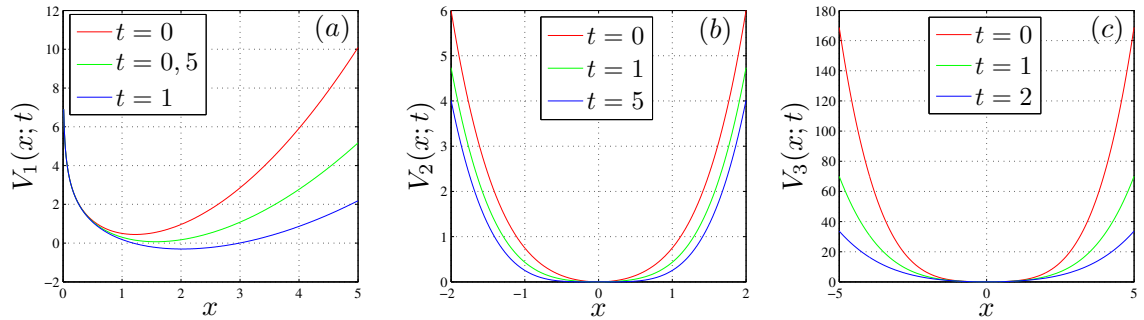


Abbildung 6: (a) Das logarithmisch-anharmonische Potential  $V_1$  mit Protokoll  $k_2(t)$  und  $g = 1,5$  zu den Zeitpunkten  $t = \{0; 0,5; 1\}$ . (b) Das biquadratische Potential  $V_2$  mit Protokoll  $k_2(t)$  und  $g = 1$  zu den Zeitpunkten  $t = \{0; 1; 5\}$ . (c) Das biquadratische Potential  $V_3$  mit Protokoll  $k_2(t)$  und  $g = 1$  zu den Zeitpunkten  $t = \{0; 1; 2\}$ .

In den folgenden Kapiteln wird zum einen die funktionelle Abhängigkeit der Parameter  $\nu$  und  $\Omega$  von einem der Eingangsparameter untersucht. Zum anderen wird überprüft wieweit die Berechnung der freien Energiedifferenz über die Jarzynski-Identität verbessert werden kann. Für die Untersuchungen wurde ein klassenbasiertes Simulationsprogramm mit den in Kapitel 2 beschriebenen Methoden erstellt. Es wurden Trajektorien im Zeitintervall von  $t_i = 0$  bis  $t_f = 1$  mit einem Zeitschritt

$h = 0.001$  generiert. Für jedes Potential wurden jeweils die zwei Protokolle

$$k_1(t) = \frac{k_0}{1 + \gamma t} \quad (32)$$

$$k_2(t) = k_0 e^{-\gamma t} \quad (33)$$

verwendet, welche monoton abfallende Funktionen der Zeit sind und in Abb. 7 dargestellt werden.

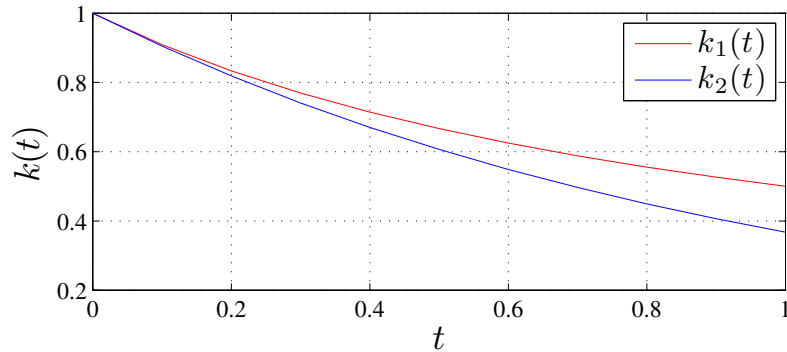


Abbildung 7: Die für die Simulation benutzten Protokolle  $k_1(t) = k_0/(1 + \gamma t)$  und  $k_2(t) = k_0 \exp(-\gamma t)$  in Abhängigkeit der Zeit  $t$ . Bei beiden Protokollen wurden  $k_0 = 1$  und  $\gamma = 1$  gesetzt.

Im Folgenden werden, wenn nicht anders erwähnt, mit  $p(w; t)$  stets durch Simulation erhaltene Schätzwerte der WDF bezeichnet. Diese Schätzwerte wurden durch Erzeugung von Histogrammen aus  $n$  Trajektorien nach der in [18] beschriebenen Methode bestimmt. Die Grundidee dabei ist, variable Intervallbreiten für die sog. *bins* zu verwenden, wobei diese so gewählt werden, dass immer die gleiche Anzahl von  $W(t)$ -Werten in einen Datenpunkt eingeht. Dies führt zu weniger verrauschten Schätzwerten im Schwanz der WDF.

## 4.1 Logarithmisch-anharmonisches Potential

Die WDF der Arbeit für ein Brownsches Teilchen in einem logarithmisch-anharmonischen Potential wurde für das Protokoll  $k_1(t)$  in [15] mit analytischen Methoden untersucht. Das Potential hat die Form:

$$V_1(x, t) = -g \ln(x) + k(t) \frac{x^2}{2} \quad (34)$$

mit  $x > 0$  und  $g > 0$ . Dabei bezeichnet  $g$  die Stärke des logarithmischen Terms, welcher eine reflektierende Barriere am Ursprung darstellt. Das Gleichungssystem für die stochastische Zeitentwicklung der Teilchenposition und Arbeit lautet

$$dX(t) = \left[ \frac{g}{X(t)} - k(t)X(t) \right] dt + \sqrt{2D} dB(t) \quad (35)$$

$$dW(t) = \dot{k}(t) \frac{X^2(t)}{2} dt \quad (36)$$

Zur Zeit  $t_i$  liegt die Gleichgewichtsverteilung

$$\rho_0(x_0) = \frac{1}{Z} x_0^{\frac{g}{D}} \exp\left(-k(t_i) \frac{x_0^2}{2D}\right) \quad (37)$$

mit  $x_0 > 0$  vor. Um die Randbedingung, dass das Teilchen am Ursprung reflektiert wird, zu erfüllen, musste ein adaptiver Zeitschritt verwendet werden. Würde das Teilchen aufgrund der erzeugten Zufallszahlen in Gl. (13) den Ursprung passieren, wird der Zeitschritt  $h$  solange halbiert, bis die Teilchenposition auf der positiven reellen Achse bleibt.

Das Resultat für die WDF ist in Abb. 8 für einen ausgewählten Parametersatz dargestellt. In Abb. 8 (a) wird die WDF in linearem Auftrag und in Abb. 8 (b) in semilogarithmischen Auftrag gezeigt. Man erkennt in beiden Skalierungen, dass für das Protokoll  $k_2(t)$  höhere  $w$ -Werte wahrscheinlicher sind, was eine Folge des stärkeren Abfallens des Protokolls ist. Zum einen führt dies für eine fixierte Teilchenposition zu einer größeren zeitlichen Änderung der potentiellen Energie. Zum anderen ist durch die schneller abflachende Krümmung des parabolischen Anteils im Potential, eine Position weiter außen in den Flügeln wahrscheinlicher. Dennoch zeigen die WDF für beide Protokolle deutliche Gemeinsamkeiten. In der semilogarithmischen Auftragung sieht man gut die Charakteristika im Schwanzbereich. Die Kurven werden zu Geraden für  $w \rightarrow -\infty$ . Ein solcher Verlauf legt die Hypothese  $\delta = 1$  nahe, da der Potenzterm in Gl. (27) den logarithmischen Teil für große  $|w|$ -Werte dominiert und so die Hauptcharakteristik des asymptotischen Kurvenverlaufs bestimmt.

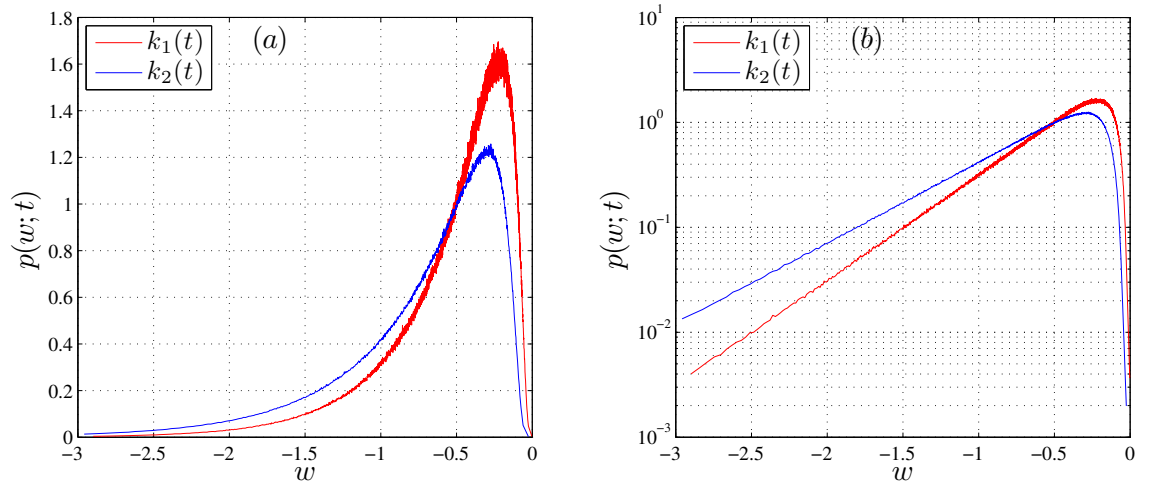


Abbildung 8: WDF der Arbeit für das logarithmisch-anharmonische Potential  $V_1$  mit  $g=1$ ,  $D=1$ ,  $k_0=1$ ,  $\gamma=1$  zur Zeit  $t=1$  in (a) linearer und (b) semilogarithmischer Auftragung, jeweils für die Protokolle  $k_1(t)$ ,  $k_2(t)$  und  $n = 10^7$  Trajektorien.

Als Nächstes wird der Zusammenhang zwischen  $\nu$  bzw.  $\Omega$  und der Stärke  $g$  des zeitlich konstanten Anteils im Potential  $V_1$  untersucht. Für das Protokoll  $k_1(t)$  sind

die exakten Abhängigkeiten aus [15] bekannt. Dabei ist  $\nu = \frac{1}{2}(g/D - 1)$  und  $\Omega$  unabhängig von  $g$ . Obwohl nur explizite Berechnungen nur für  $k_1(t)$  in [15] durchgeführt wurden, legen allgemeine Überlegungen nahe [15], dass die gleichen Relationen für beliebige monoton fallende Protokolle gelten. Die angepassten Werte für  $\nu$  in Abb. 9 zeigen bei beiden Protokollen denselben linearen Verlauf, was diese Vermutung unterstützt. Die  $\Omega$ -Werte der jeweiligen Protokolle liegen bis  $g = 4$  nah beieinander, was als Konstanz gedeutet werden kann. Die scheinbaren Abweichungen für  $g > 4$ , die ebenfalls bei den  $\nu$ -Werten beobachtet werden, können drauf zurückgeführt werden, dass die Schwanzregion der WDF für steigendes  $g$  weniger stark ausgeprägt ist. Um dies zu kompensieren, müsste die Anzahl der Trajektorien weiter erhöht werden. Die größeren Werte für  $\Omega$  bei dem Protokoll  $k_2(t)$  sind bei Betrachtung der bereits diskutierten Kurvenverläufe in Abb. 8 zu erwarten, denn in Gl. (26) tritt  $\Omega$  als Skalierungsparameter im Argument der Exponentialfunktion auf. Je größer  $\Omega$  ist, desto langsamer fällt die Exponentialfunktion für  $w \rightarrow \pm\infty$  ab. Abschließend ist noch zu bemerken, dass die Ergebnisse für  $g = 0$  sehr gut übereinstimmen mit den exakten Resultaten für die atmende Parabel, für die  $\nu = -\frac{1}{2}$  ist [14].

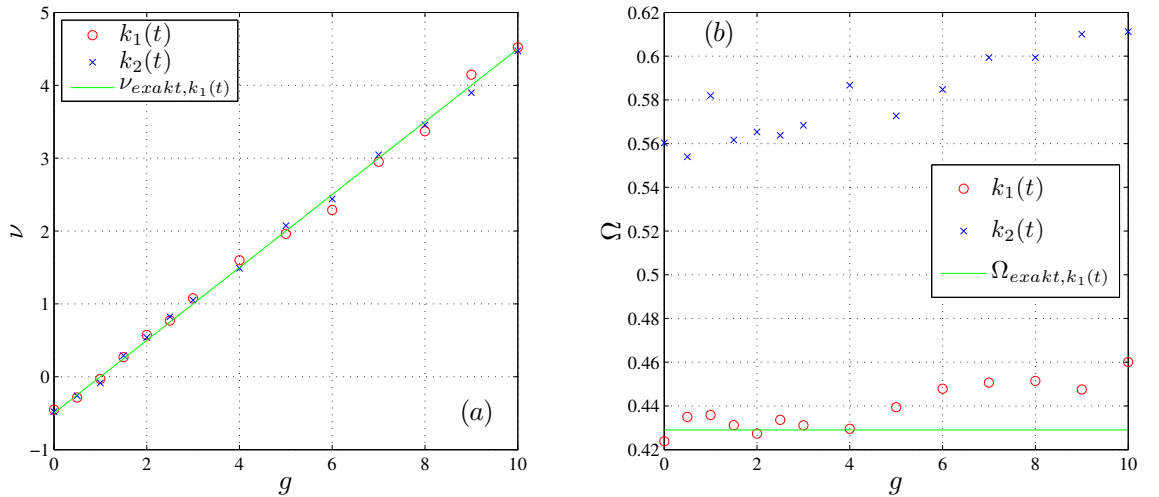


Abbildung 9: Schätzwerte des Fitverfahrens für die Parameter (a)  $\nu$  und (b)  $\Omega$  in Abhängigkeit von der Stärke  $g$  des logarithmischen Anteils im Potential. Zusätzlich sind jeweils die in [15] analytisch bestimmten Abhängigkeiten  $\nu(g)$  und  $\Omega(g)$  für das Protokoll  $k_1(t)$  eingezeichnet. Für alle Simulationen wurden  $D=1$ ,  $k_0=1$ ,  $\gamma=1$  und  $n = 10^7$  verwendet.

Als letzten Schritt bei der Untersuchung des logarithmisch-anharmonischen Potentials wird überprüft, ob durch Verlängerung des Schwanzes der WDF eine signifikante Verbesserung von Schätzwerte für die freie Energiedifferenz aus der Jarzynski-Identität erzielt wird. Dazu werden die Ergebnisse der numerischen Integration von Gl. (8) für Dichtefunktionen, die aus einer unterschiedlichen Anzahl an Trajektorien generiert wurden, verglichen. Der Wert für eine WDF aus  $n = 10^7$  Trajektorien dient dabei als Referenzwert. Vergleichswerte liefern das Integral einer WDF aus

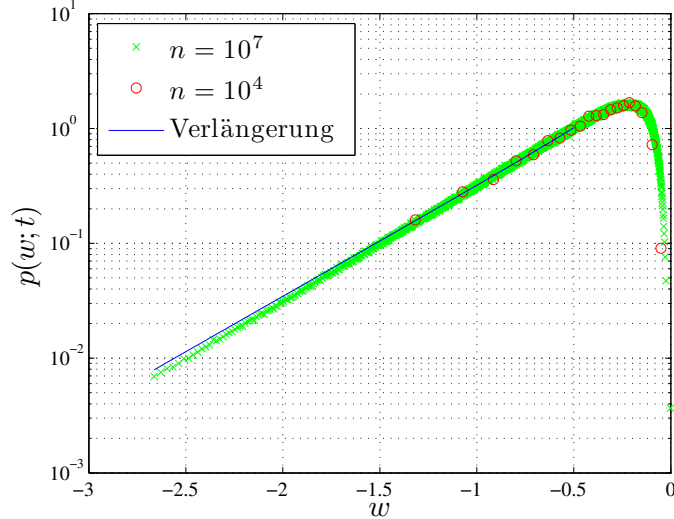


Abbildung 10: Vergleich von WDF der Arbeit für das logarithmisch-anharmonische Potential  $V_1$  mit  $g = 1$ ,  $D = 1$ ,  $k_0 = 1$ ,  $\gamma = 1$  mit dem Protokoll  $k_1(t)$  zur Zeit  $t = 1$ . Einmal wurde die WDF aus  $n = 10^7$  Trajektorien generiert und das andere Mal aus  $n = 10^4$  Trajektorien mit einer Verlängerung des Schwanzes.

$n = 10^4$  Trajektorien und deren verlängerte Version. Die Resultate sind exemplarisch in Abb. 10 dargestellt. Es ist zu erkennen, trotz der wenigen Datenpunkte im Schwanzbereich der aus  $10^4$  Trajektorien generierten WDF, dass die Verlängerung eine akzeptable Übereinstimmung mit der WDF aus  $10^7$  Trajektorien zeigt. Ein Vergleich zwischen den numerischen Werten für das Integral der Jarzynski-Identität findet sich in Tabelle 2. Dabei ist zu bemerken, dass die relative Abweichung von 20% auf 0,2% reduziert werden konnte. In Anbetracht der Tatsache, dass nur ein Tausendstel der Trajektorien dafür nötig war, ist dies ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis. Allerdings verläuft die aus der Anpassung gewonnene Verlängerung etwas flacher als die Referenzkurve, was zu einer geringen Überschätzung des Integrals führt.

Anzahl der Trajektorien	Schätzwert des Integrals	Freie Energiedifferenz
$10^7$	1,9732	-0,6797
$10^4$	1,5865	-0,4615
$10^4$ mit Verlängerung	1,9768	-0,6815

Tabelle 2: Vergleich der numerischen Integration der Jarzynski-Identität und der freien Energiedifferenz für die in Abb. 10 dargestellten WDF der Arbeit.

## 4.2 Biquadratisches Potential: Variante 1

In diesem Kapitel wird ein Potential betrachtet, das eine biquadratische Form besitzt mit einem zeitlich variierenden Koeffizienten des quadratischen Terms:

$$V_2(x, t) = g \frac{x^4}{4} + k(t) \frac{x^2}{2} \quad (38)$$

Das zugehörige System von Langevin-Gleichungen lautet:

$$dX(t) = [-gX^3(t) - k(t)X(t)] dt + \sqrt{2D} dB(t) \quad (39)$$

$$dW(t) = \dot{k}(t) \frac{X^2(t)}{2} dt \quad (40)$$

Bei Annahme einer Gleichgewichtsverteilung der Startwerte gilt:

$$\rho_0(x_0) = \frac{1}{Z} \exp \left( -g \frac{x_0^4}{4D} - k(t_i) \frac{x_0^2}{2D} \right) \quad (41)$$

Wie in Abb. 11 (b) zu sehen, unterscheidet sich die Form der WDF der Arbeit von der des logarithmisch-anharmonischen Potentials, denn in der semilogarithmischen Auftragung ist eine deutliche Krümmung in der Schwanzregion zu erkennen. Dennoch zeigen sich auch Gemeinsamkeiten zwischen den WDF für beide Potentiale, wenn man paarweise die Kurven der Protokolle vergleicht. Das Maximum der blauen Linie liegt jeweils unter dem der roten, und ist darüber hinaus nach links verschoben. Nach einem Schnittpunkt verläuft dann die WDF für Protokoll  $k_2(t)$  über der WDF für  $k_1(t)$  und fällt zudem flacher ab.

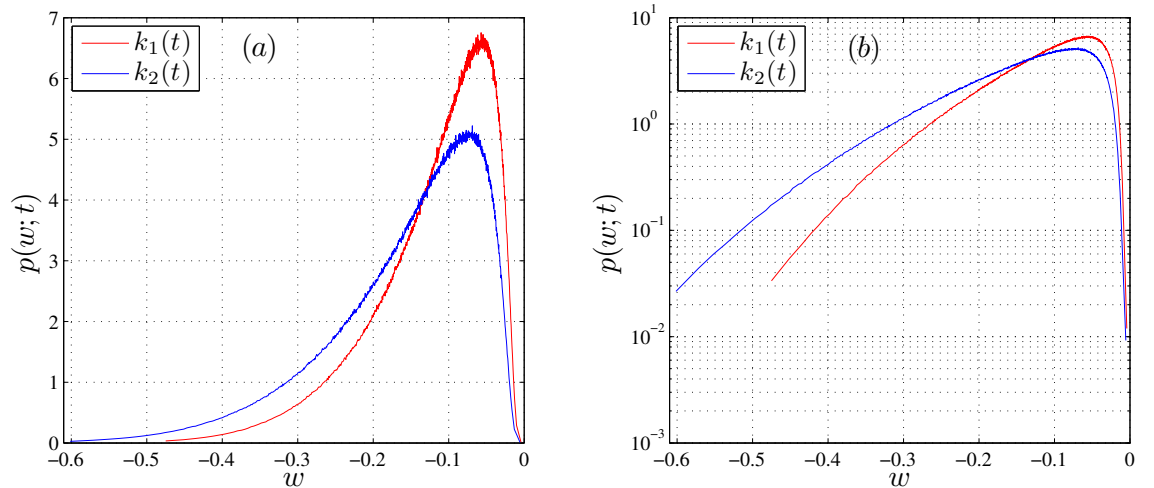


Abbildung 11: WDF der Arbeit für das biquadratische Potential  $V_2$  mit  $g=1$ ,  $D=1$ ,  $k_0=1$ ,  $\gamma=1$  zur Zeit  $t=1$  in (a) linearer und (b) semilogarithmischer Auftragung, jeweils für die Protokolle  $k_1(t)$  und  $k_2(t)$  und  $n=10^7$  Trajektorien.

In Abb. 12 (a) zeigt sich, dass die  $\Omega$ -Werte für  $k_2(t)$  systematisch über denen von  $k_1(t)$  liegen, was bereits im Fall des logarithmisch-anharmonischen Potentials

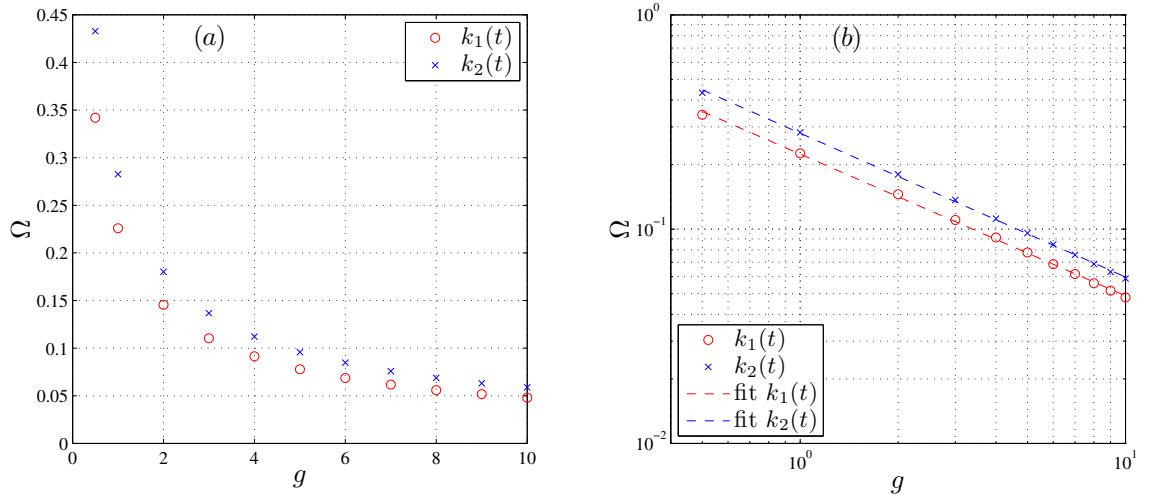


Abbildung 12: (a) Schätzwerte von  $\Omega$  in Abhängigkeit von der Stärke  $g$  des quartischen Terms im Potential in (a) linearer und (b) doppelt logarithmischer Auftragung. Zusätzlich sind in (b) Fitkurven für ein Potenzgesetz  $\Omega = cg^r$  eingezeichnet. Ermittelte Parameter für  $k_1(t)$ :  $c = 0,23$ ,  $r = -0,66$ ; für  $k_2(t)$ :  $c = 0,28$ ,  $r = -0,67$ .

beobachtet wurde. Entsprechend ist die Ursache die Gleiche, nämlich das schnellere abfallen des zweiten Protokolls. Eine Besonderheit für das Potential  $V_2$  ist, dass sich in doppelt logarithmischem Auftrag der  $\Omega$ -Werte in Abb. 12 (b), für beide Protokolle eine Gerade ergibt, was auf ein Potenzgesetz schließen lässt. Anders als bei dem Potential  $V_1$ , zeigen die Verläufe der Kurven für  $\nu(g)$  in Abb. 13 größere Abweichungen untereinander. Die Form ist sehr ähnlich, wobei die Werte für  $k_2(t)$  stets über denen von  $k_1(t)$  liegen. Die Genauigkeit der Daten erlaubt es allerdings nicht, eine Abhängigkeit vom Protokoll auszuschließen. Auch der Grenzfall zur atmenden Parabel für  $g \rightarrow 0$  scheint kein stetiger Übergang zu sein. Für  $g < 1$  wurde der Effekt beobachtet, dass sich kurz hinter dem Maximum der WDF ein „gerader“ Bereich ausbildet, der mit abnehmendem  $g$  breiter wird und die Krümmung im Schwanz der WDF immer weiter in Richtung kleinerer  $w$ -Werte verdrängt.

Im Allgemeinen deutet eine starke Krümmung in der semilogarithmischen Auftragung auf ein  $\delta > 1$  hin. Da für eine stichprobenartige Auswertung der Schätzwerte  $\delta_0$  über einen sehr großen Bereich von  $g$  stets um 2 fluktuierten, wurde die Hypothese  $\delta = 2$  aufgestellt.

Der Versuch die WDF der Arbeit zu verlängern, gestaltete sich in diesem Fall schwieriger. Es ist offensichtlich, dass mit wenigen Datenpunkten im Schwanzbereich die Krümmung der WDF nur schlecht reproduziert werden kann. In Abb. 14 ist zu erkennen, dass die Verlängerung deutliche Diskrepanzen zur Referenzkurve aufweist. Diese schlägt sich dementsprechend im Schätzwert des Integrals in der Jarzynski-Identität in Tabelle 3 nieder. Der Schätzwert ist, korrespondierend zu der stärker gekrümmten Verlängerung in Abb. 14, kleiner als der Referenzwert. Dennoch wurde

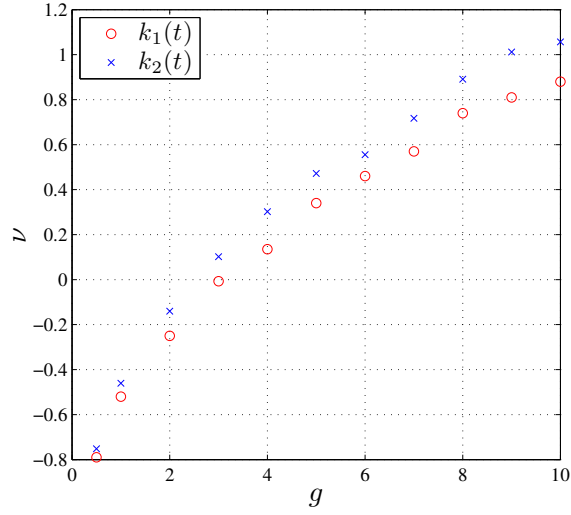


Abbildung 13: Schätzwerte des Fitverfahrens für den Parameter  $\nu$  in Abhängigkeit von der Stärke  $g$  des quartischen Anteils im Potential. Für alle Simulationen wurden  $D = 1$ ,  $k_0 = 1$ ,  $\gamma = 1$  und  $n = 10^7$  verwendet.

die relative Abweichung von 9 % auf 0,4 % reduziert.

Anzahl der Trajektorien	Schätzwert des Integrals	Freie Energiedifferenz
$10^7$	1,1343	-0,1260
$10^4$	1,0365	-0.0358
$10^4$ mit Verlängerung	1,1292	-0,1215

Tabelle 3: Vergleich der numerischen Integration der Jaryznski-Identität für die in Abb. 14 dargestellten WDF der Arbeit.

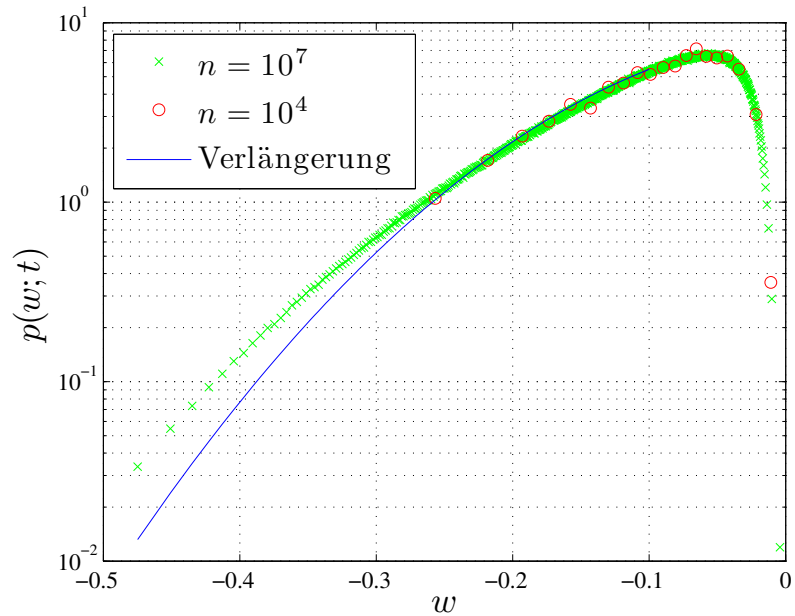


Abbildung 14: Vergleich der WDFen der Arbeit für das biquadratische Potential  $V_2$  mit  $g = 1$ ,  $D = 1$ ,  $k_0 = 1$ ,  $\gamma = 1$  mit dem Protokoll  $k_1(t)$  zur Zeit  $t = 1$ , generiert aus  $n = 10^7$  und  $n = 10^4$  Trajektorien und der Erweiterung durch Anfitzen an die Datenpunkte für  $n = 10^4$ .



### 4.3 Biquadratisches Potential: Variante 2

Das dritte betrachtete Potential ist ebenfalls biquadratisch, aber es sind  $k(t)$  und  $g$  aus  $V_2$  vertauscht, so dass der Koeffizient des quartischen Terms zeitlich variiert wird.

$$V_3(x, t) = k(t) \frac{x^4}{4} + g \frac{x^2}{2} \quad (42)$$

Das korrespondierende Langevin-Gleichungssystem lautet:

$$dX(t) = [-k(t)X^3(t) - gX(t)] dt + \sqrt{2D} dB(t) \quad (43)$$

$$dW(t) = \dot{k}(t) \frac{X^4(t)}{4} dt \quad (44)$$

und die Gleichgewichtsverteilung für die Startwerte ergibt sich als:

$$\rho_0(x_0) = \frac{1}{Z} \exp \left( -k(t_i) \frac{x_0^4}{4D} - g \frac{x_0^2}{2D} \right) \quad (45)$$

Die WDF der Arbeit in Abb. 15 zeigt eine Spitze nahe des Ursprungs und fällt danach schnell ab. Wie bereits bei den vorherigen Potentialen beobachtet, zeigt sich im Vergleich der zwei Protokolle, dass das Maximum für  $k_2(t)$  unter dem von  $k_1(t)$  liegt und nach links verschoben ist, und dass die  $k_2(t)$ -Kurve flacher abfällt. Der Schwanz der WDF wird in semilogarithmischer Auftragung zu einer Geraden. Dies legt wie bei dem logarithmisch-anharmonischen Potential  $\delta=1$  nahe, was durch die Werte für  $\delta_0$  aus dem Fitverfahren unterstützt wird.

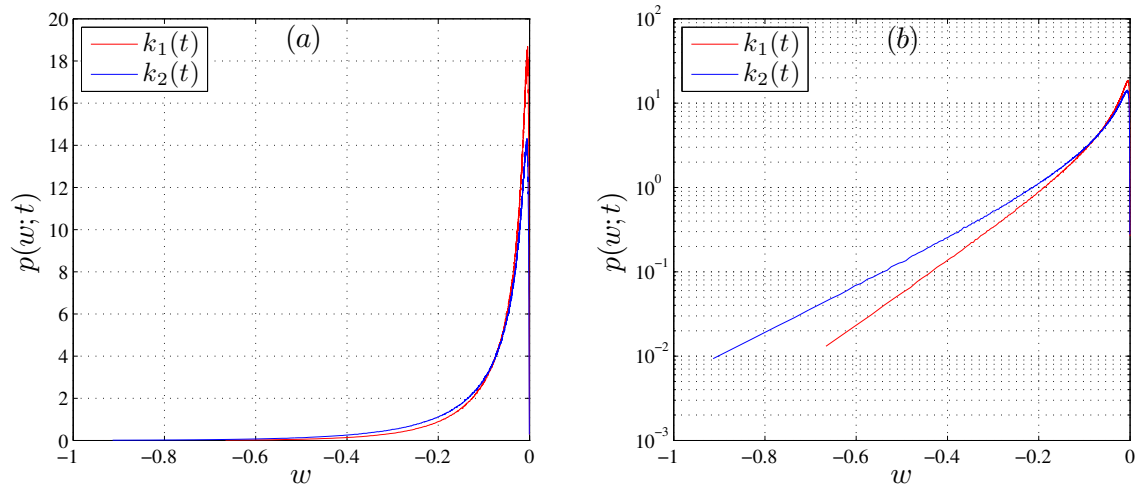


Abbildung 15: WDF der Arbeit für das biquadratische Potential  $V_3$  mit  $g=1$ ,  $D=1$ ,  $k_0=1$ ,  $\gamma=1$  zur Zeit  $t=1$  in (a) linearer und (b) semilogarithmischer Auftragung, jeweils für die Protokolle  $k_1(t)$  und  $k_2(t)$  und  $n=10^7$  Trajektorien.

Für die Schätzwerte des Fitverfahrens in Abb. 16 ist für  $\nu$  in Abhängigkeit von  $g$  eine abfallende Kurve mit einem Plateau ab  $g=6$  zu beobachten. Alle Werte liegen

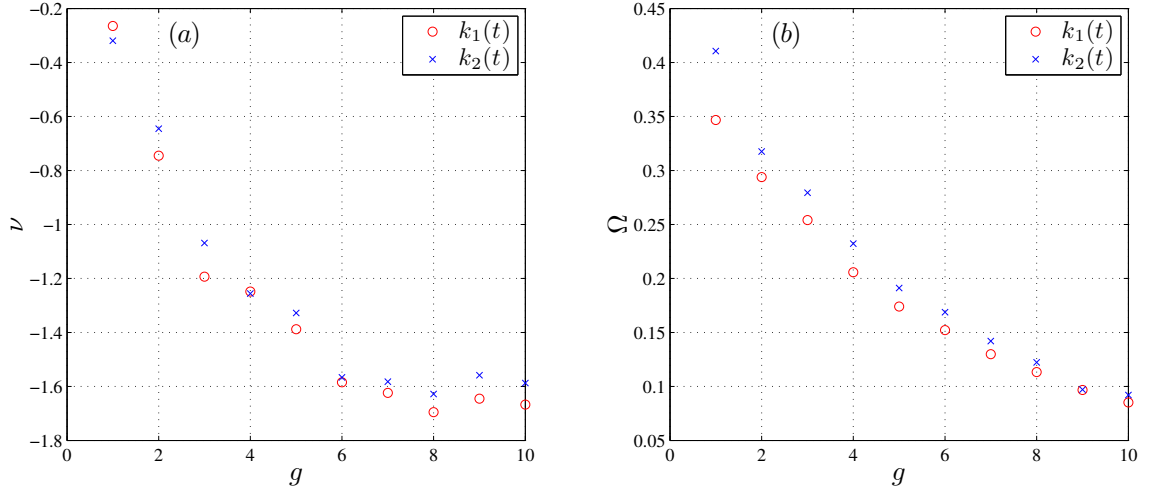


Abbildung 16: Schätzwerte des Fitverfahrens für die Parameter (a)  $\nu$  und (b)  $\Omega$  in Abhängigkeit von der Stärke  $g$  des quadratischen Anteils im Potential. Für alle Simulationen wurden  $D = 1$ ,  $k_0 = 1$ ,  $\gamma = 1$  und  $n = 10^7$  verwendet.

dabei im negativen Bereich. Dies ist bei einem Kurvenverlauf wie in Abb. 15 (a) zu erwarten, denn für  $\nu < 0$  geht der funktionale Ansatz aus Gl. (26) für  $w \rightarrow 0$  gegen unendlich, was die steile Flanke in Richtung des Ursprungs erklärt. Desweiteren ist keine Tendenz bzgl. der Größendifferenz der Schätzwerte für beide Protokolle zu erkennen, womit vermutet werden kann, dass  $\nu$  unabhängig vom Protokoll ist. Die Kurve der  $\Omega$ -Schätzwerte sinkt mit wachsendem  $g$  ab. Der Wertebereich ist ähnlich wie im ersten biquadratischen Potential, allerdings verläuft der Bauch der Kurve flacher und zeigt in doppelt logarithmischer Auftragung kein Potenzgesetz. Vergleicht man die Protokolle  $k_1(t)$  und  $k_2(t)$ , fällt wie bei den anderen Potentialen auf, dass  $\Omega$ -Schätzwerte für  $k_2(t)$  immer die größeren sind. Hier zeichnet sich eine allgemeine Systematik ab, die sich in allen untersuchten Potentialen zeigt.

Aufgrund des geraden Schwanzes der WDF und der daraus folgenden Annahme  $\delta = 1$ , war das Anfiten der asymptotischen Form gut möglich. Wie in Abb. 17 zu sehen ist, sind die Abweichungen zwischen Referenzkurve und Verlängerung wesentlich geringer als beim Potential  $V_2$ . Da die WDF der Arbeit einen ausgeprägten Peak besitzt und danach schnell abfällt, wird durch den Bereich um das Maximum der Schätzwert der für das Integral in der Jarzynski-Identität bereits gut approximiert, was die geringe Differenz zwischen den Werten für  $10^7$  und  $10^4$  Trajektorien zeigt. Trotzdem konnte durch eine Erweiterung der WDF eine Verbesserung der relative Abweichung von 9 % auf 0,4 % erreicht werden.

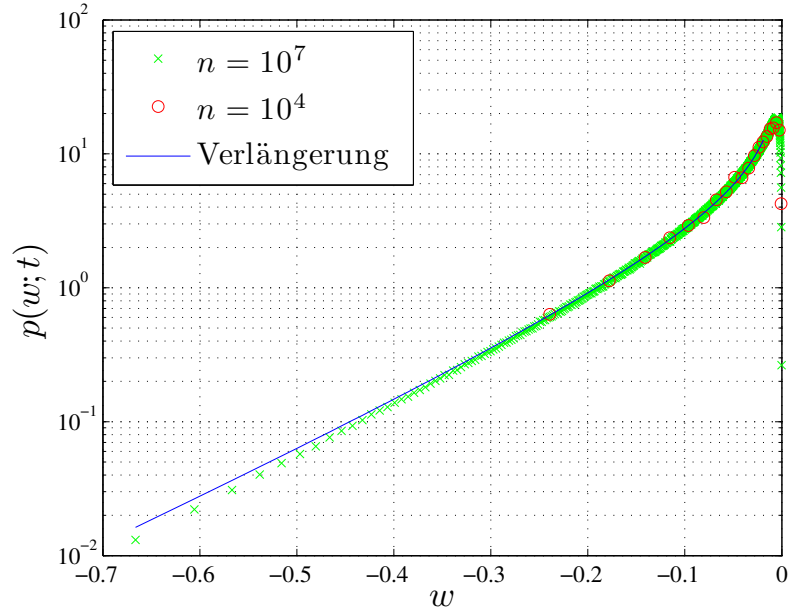


Abbildung 17: Vergleich der WDF der Arbeit für das biquadratische Potential  $V_3$  mit  $g=1$ ,  $D=1$ ,  $k_0=1$ ,  $\gamma=1$  mit dem Protokoll  $k_1(t)$  zur Zeit  $t=1$ , generiert aus  $n = 10^7$  und  $n = 10^4$  Trajektorien, und der Erweiterung durch Anfitzen an die Datenpunkte für  $n = 10^4$ .

Anzahl der Trajektorien	Schätzwert des Integrals	Freie Energiedifferenz
$10^7$	1,0833	-0,0801
$10^4$	0,9876	0,0125
$10^4$ mit Verlängerung	1,0794	-0,0764

Tabelle 4: Vergleich der numerischen Integration der Jaryznski-Identität für die in Abb. 17 dargestellten WDF der Arbeit.

## 5 Zusammenfassung und Fazit

Für alle untersuchten Potentiale waren jeweils Gemeinsamkeiten in der Charakteristik der WDF der Arbeit zwischen den beiden eingesetzten Protokollen  $k_1(t)$  und  $k_2(t)$  zusehen. Da das Protokoll  $k_2(t)$  im gleichen Zeitraum stärker abfällt als  $k_1(t)$  sind hier betragsmässig größere Werte für die Arbeit zu erwarten. Dies zeigt sich in den WDFen, wo die Maxima weiter vom Ursprung entfernt sind und der Schwanz flacher abfällt. Aus diesem Grund verlaufen die Dichtefunktionen für das zweite Protokoll in der Schwanzregion immer über denen des ersten Protokolls, womit Arbeitswerte in diesem Bereich wahrscheinlicher sind. Dieses Verhalten findet sich auch in den Schätzwerten des Fitverfahren wieder. Je größer der Wert von  $\Omega$ , desto langsamer fällt die WDF im Schwanz ab. Dies ist in kompletter Übereinstimmung mit den ermittelten Schätzwerten, da die  $\Omega$ -Werte für  $k_2(t)$  immer über denen von  $k_1(t)$  liegen. Die Schätzwerte von  $\nu$ , für das logarithmisch-anharmonische Potential, zeigen eine gute Überstimmung mit den Ergebnissen der analytischen Untersuchung aus [15]. Die Vermutung, dass die funktionale Abhängigkeit zwischen  $\nu$  und der Stärke des logarithmischen Anteils  $g$ , von dem eingesetzten Protokoll unbeeinflusst bleibt, wird durch die gewonnen Daten unterstützt. Auch die  $\nu$ -Werte für die biquadratischen Potentiale zeigen bzgl. der Protokolle Ähnlichkeiten. Während für  $V_3$  die Reihenfolge der Schätzwerte schwankt, was ebenfalls eine Unabhängigkeit vom Protokoll andeutet, lässt sich für  $V_2$  keine eindeutig Aussage treffen, da die  $\nu$ -Werte die zu  $k_2(t)$  gehören stets größer sind als die von  $k_1(t)$ . Für die Beziehung zwischen  $\delta$  und den Eigenschaften der untersuchten Potentiale lassen sich, motiviert durch die ermittelten Daten, folgende Vermutungen äußern: Für Potentiale deren Flügel zeitlich nur schwach veränderlich sind, die Struktur um das Minimum jedoch stark variiert, ergibt sich eine WDF der Arbeit mit einer asymptotischen Form in der  $\delta > 1$  ist. Der Schwanz der WDF der Arbeit klingt somit schnell ab. Hingegen ist für Potentiale, deren Zeitabhängigkeit sich vorwiegend auf die äußeren Bereiche auswirkt, ein langgezogener Schwanz mit  $\delta = 1$  zu erwarten.

Das Fitverfahren zur Verlängerung eingeschränkter Schätzwerte der WDF der Arbeit zu nutzen war erfolgreich. Die numerische Integration der Jarzynski-Identität mit WDFen welche keinen ausgeprägten Schwanz hatten, lieferte stets zu geringe Ergebnisse. Durch die Verlängerung war es möglich die relative Abweichung zum Referenzwert von bis zu 20% auf  $< 1\%$  zu reduzieren. Dies gelang besonders gut bei den Potentialen  $V_1$  und  $V_3$ , deren WDFen in der Schwanzregion mit einer asymptotischen Form in der  $\delta = 1$  war, approximiert werden konnten. Für die erste Variante des biquadratischen Potentials  $V_2$  führte die Krümmung in semilogarithmischer Auftragung der WDF zu der Annahme  $\delta = 2$ . Diese Krümmung konnte durch das Fitten an

eine Dichtefunktion aus nur wenigen Datenpunkten nicht ausreichend reproduziert werden, was eine geringe Unterschätzung des Integrals in der Jarzynski-Identität zur Folge hatte.

Für weiterführende Untersuchungen ergeben sich mehrere Möglichkeiten. Zum einen kann die Annahme, dass der Parameter  $\nu$  nur von den Charakteristika des Potentials und nicht vom eingesetzten Protokoll abhängt, weiter unterstützt werden, in dem die Zeitabhängigkeit von  $\nu$  bei gleichen Eingangsparametern des Potentials untersucht wird. Genauso kann die Abhängigkeit des Protokollparameters  $\gamma$  und  $\nu$  betrachtet werden. Eine andere Möglichkeit bietet ein Vergleich weiterer Systeme aus den zwei Potentialklassen, der entweder am Ursprung oder in den Flügeln stark veränderlichen Potentiale. Hier lassen sich möglicherweise allgemeine Zusammenhänge, zwischen Potentialstruktur und Form der WDF der Arbeit entdecken.

## Literaturverzeichnis

- [1] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905.
- [2] J. Perrin. *Les atomes*. Félix Alcan, 1913.
- [3] P. Langevin. Sur la théorie du mouvement brownien. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*, 146:530–532, 1908.
- [4] D. T. Gillespie. The mathematics of brownian motion and johnson noise. *American Journal of Physics*, 64(3), 1996.
- [5] K. Sekimoto. Langevin equation and thermodynamics. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 130, 1998.
- [6] C. Jarzynski. Nonequilibrium equality for free energy differences. *Physical Review Letters*, 78:2690–2693, Apr. 1997.
- [7] L. Arnold. *Stochastische Differentialgleichungen: Theorie u. Anwendung*. Oldenbourg R. Verlag GmbH, 1973.
- [8] C. Gardiner. *Stochastic methods: a handbook for the natural and social sciences*. Berlin: Springer-Verlag, forth edition, 2009.
- [9] Y. Saito and T. Mitsui. Simulation of stochastic differential equations. *Annals of the Institute of Statistical Mathematics*, 45(1), Mar. 1993.
- [10] P. E. Kloeden and E. Platen. *Numerical solution of stochastic differential equations*. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
- [11] J. Honerkamp. *Stochastische Dynamische Systeme*. VCH, 1990.
- [12] D. Nickelsen and A. Engel. Asymptotics of work distributions: the pre-exponential factor. *European Physical Journal B*, 82:207–218, Aug. 2011.
- [13] M. Palassini and F. Ritort. Improving free-energy estimates from unidirectional work measurements: Theory and experiment. *Physical Review Letters*, 107:060601, Aug. 2011.
- [14] C. Kwon, J. D. Noh, and H. Park. Work fluctuations in a time-dependent harmonic potential: rigorous results and beyond the overdamped limit. *Physical Review E Stat Nonlin Soft Matter Phys.*, 88(6), Dec. 2013.

- [15] A. Ryabov, M. Dierl, P. Chvosta, M. Einax, and P. Maass. Work distribution in a time-dependent logarithmic-harmonic potential: exact results and asymptotic analysis. *Journal of Physics A Mathematical General*, 46(7):075002, Feb. 2013.
- [16] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical recipes*. Cambridge University Press, third edition, 2007.
- [17] V. Holubec, M. Dierl, M. Einax, P. Maass, P. Chvosta, and A. Ryabov. Asymptotics of work distribution for a brownian particle in a time-dependent anharmonic potential. submitted, Apr. 2014.
- [18] P. Maass, M. Einax, and M. Dierl. Patent DE102100104732A1: Verfahren zur Erstellung von Grauwertstatistiken in der digitalen Bildbearbeitung mit maximaler statistischer Genauigkeit, Dec. 2011.

### **Erklärung**

Ich versichere, dass ich die eingereichte Bachelor-Arbeit selbstständig und ohne un-erlaubte Hilfe verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

---

Ort/Datum/Unterschrift