

10.3 Kramers-Moyal-Entwicklungskoeffizienten

$$D^{(n)}(\underline{X}) = \frac{1}{n!} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \langle [\underline{X}(t+\tau) - \underline{X}]^n \rangle$$

$\underbrace{\quad}_{\text{Kurzzeit- verhalten}}$
 $\underbrace{\quad}_{\text{Momente n-ter Ordnung}}$

(i) Betrachte System-Trajektorie, Start bei $\underline{X} = \underline{X}(t)$:

$$\underline{X}(t+\tau) - \underline{X} = \int_t^{t+\tau} \underline{U}(\underline{X}(t')) dt'$$

$$\stackrel{(10.25)}{=} \int_t^{t+\tau} \underline{M}(\underline{X}(t')) [\underline{E}(\underline{X}(t')) + \underline{T}(t')] dt' \quad (10.27)$$

(ii) Ziel: in (10.27) $\underline{M}, \underline{E}, \dots$ bei $\underline{X} = \underline{X}(t)$

→ Taylor-Entwicklung

$$\left. \begin{aligned} \text{mit } \underline{M}(\underline{X}) &= \underline{M}, & \nabla \otimes \underline{M}(\underline{X}) &= \nabla \underline{M} \\ \underline{E}(\underline{X}) &= \underline{E}, & \nabla \otimes \underline{E}(\underline{X}) &= \nabla \underline{E} \\ \underline{X}(t') - \underline{X} &= \Delta \underline{X}' \end{aligned} \right\} (10.28)$$

$$\left. \begin{aligned} \underline{M}(\underline{X}(t')) &= \underline{M} + \Delta \underline{X}' \cdot \nabla \underline{M} \\ \underline{E}(\underline{X}(t')) &= \underline{E} + \Delta \underline{X}' \cdot \nabla \underline{E} \end{aligned} \right\} 10.29 \quad \rightarrow$$

(10.28) in (10.27) \rightarrow iterative Berechnung von (10.27)

$$\underline{X}(t+\tau) - \underline{X} = \int_t^{t+\tau} [\underline{M} \underline{E} + \Delta \underline{X}' \cdot \nabla \underline{M} \underline{E} + \underline{M} (\Delta \underline{X}' \cdot \nabla) \underline{E} + \dots] dt' \quad (10.30)$$

$$+ \int_t^{t+\tau} [\underline{M} \underline{I}(t') + \Delta \underline{X}' \cdot \nabla \underline{M} \underline{I}(t') + \dots] dt'$$

mit $\Delta \underline{X}' = \underline{X}(t') - \underline{X} = (10.30)$ mit $t+\tau \rightarrow t'$

$D^{(1)}(\underline{X})$

$D^{(2)}(\underline{X})$

$$= \int_t^{t'} [\underline{M} \underline{E} + \Delta \underline{X}'' \cdot \nabla \underline{M} \underline{E} + \dots] dt'$$

$$+ \int_t^{t'} [\underline{M} \underline{I}(t'') + \Delta \underline{X}'' \cdot \nabla \underline{M} \underline{I}(t'') + \dots] dt''$$

mit $\Delta \underline{X}'' = \dots$

$\rightarrow \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} =$ Summe von Vielfachintegralen $\iiint \dots dt' dt'' \dots$

(iii) Beiträge zu $D^{(1)}(\underline{X})$ und $D^{(2)}(\underline{X})$? nur Terme $\sim \tau$!

(1) $\int_t^{t+\tau} \underline{M} \underline{E} dt' \sim \tau \dots$ Einfaclintegral

(2) $\iint_t^{t+\tau} \underbrace{\langle \underline{I}(t') \otimes \underline{I}(t'') \rangle}_{\sim \delta(t'-t'')} \dots dt' dt'' \sim \tau \dots$ zweifaelintegral

sonstige Mehrfaclintegrale $\rightarrow O(\tau^2)$!

(iv) Brechung:

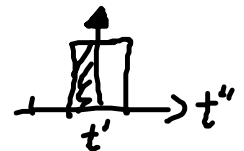
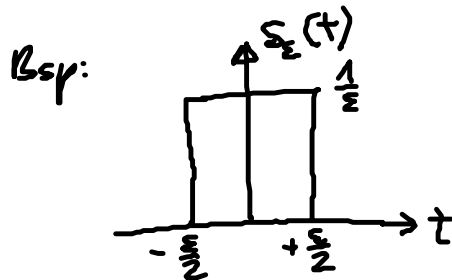
(1) $D^{(1)}(\underline{X})$? $\rightarrow \langle \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} \rangle$ bis $O(\tau)$

$$\rightarrow \langle \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} \rangle = \tau \underline{M} \underline{E} + \int_t^{t+\tau} \int_t^{t'} \underbrace{\langle \underline{M} \underline{I}(t'') \cdot \nabla \underline{M} \underline{I}(t') \rangle}_{\langle M_{kl} I_l(t'') \nabla_k M_{ij} I_j(t') \rangle} dt'' dt'$$

$$= \underbrace{M_{kl}^{-1}}_{\rightarrow S_{ij}} \nabla_k M_{ij} \quad 2k_B T \underbrace{M_{ij}^{-1}}_{\rightarrow S_{ij}} S(t-t')$$

$$\langle \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} \rangle = \tau \underline{M} \underline{E} + \underbrace{2k_B T \underbrace{\nabla_j M_{ij}}_{(\text{div } \underline{M})_i}}_{\text{Physiker: } = \frac{1}{2} \tau} \int_t^{t+\tau} \int_t^{t'} S(t'-t'') dt'' dt'$$

denn: $S(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} S_\varepsilon(t)$ mit $S_\varepsilon(t)$ symmetrisch um $t=0$



$$\text{also: } \int_t^{t+\tau} \int_t^{t'} S(t'-t'') dt'' dt' = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \underbrace{\int_t^{t+\tau} \int_t^{t'} S_\varepsilon(t'-t'') dt'' dt'}_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \tau \text{ ged}$$

$$\rightarrow \langle \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} \rangle = \tau (\underline{M} \underline{E} + k_B T \text{div } \underline{M}) \quad (10.32)$$

$$\xrightarrow{(10.26)} \underline{D}^{(1)}(\underline{X}) = \underline{M} \underline{E} + k_B T \text{div } \underline{M} \quad (10.33)$$

rausgeschinduzierte
Driftbewegung $\sim k_B T$!

(2) $\underline{D}^{(2)}(\underline{X})$? $\rightarrow \langle [\underline{X}(t+\tau) - \underline{X}]^2 \rangle$ bis $O(\tau)$

$$\begin{aligned} \rightarrow \langle [\underline{X}(t+\tau) - \underline{X}]^2 \rangle &= \int_t^{t+\tau} \int_t^{t'} \langle \underline{M} \underline{T}(t') \otimes \underline{M} \underline{T}(t'') \rangle dt'' dt' \\ &= \int_t^{t+\tau} \int_t^{t'} \langle M_{ik} T_k(t') M_{jl} T_l(t'') \rangle dt'' dt' \\ &\stackrel{(10.21)}{=} 2k_B T \underbrace{M_{ik} M_{jl}}_{\rightarrow S_{il}} M_{kl}^{-1} S(t'-t'') \\ &= 2k_B T M_{ij} S(t'-t'') \end{aligned}$$

$$\langle [X(t+\tau) - X]^2 \rangle = 2k_B T \underline{M} \tau \quad (10.34)$$

... Kurzzeitdiffusion!

$$\underline{D}^{(2)}(X) = k_B T \underline{M} = \underline{D}(X) \quad (10.35)$$

damit $\underline{D}^{(n)}(X) = \frac{1}{k_B T} \underline{D} E + \text{div} \underline{D} \quad (10.36)$

(3) $\underline{D}^{(n)}(X) = 0, n \geq 3!$

Grund: $\langle [X(t+\tau) - X]^n \rangle$ generiert nur Terme $O(\tau^2)!$

→ Langerin Gl. $\underline{U} = \underline{M} (\underline{E} + \underline{T}(\theta))$ (10.37)
vollständig bestimmt durch $\underline{D}^{(1)}, \underline{D}^{(2)} !!$

• Anmerkung zu auschind. Drift:

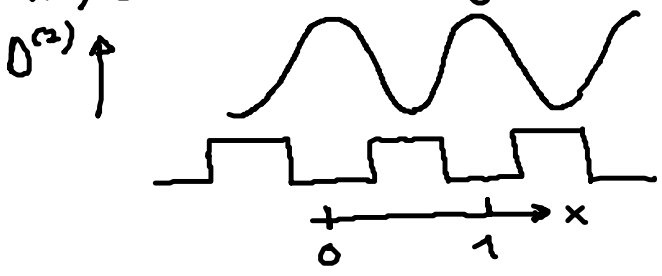
(i) kein direkter exp. Nachweis!

(ii) reine 2-Teilchen-hydrodyn. WW:

$\text{div} \underline{D} = 0$ für ideale Teilchen!

Beweis: —

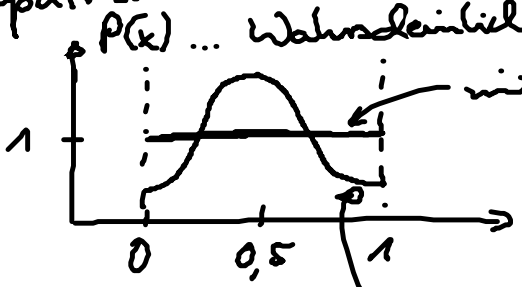
(iii) strukturierte Oberflächen:



$$\approx D_0 \left(\frac{1}{2} + \cos^2 \pi x \right)$$

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial x} D^{(2)} = -D_0 \pi \sin 2\pi x$$

Computersimulation: Grassia, ... J. Fluid. Mech. 282, 373 (1995)



mit $\frac{\partial}{\partial x} D^{(2)} !!$ $P(x)$ kann nicht von dynamischer Größe abhängen!

ohne $\frac{\partial}{\partial x} D^{(2)} ...$ unphysikalisch

(iv) Teilchen nahe Wand:



$$\dot{x} = \mu [-f + T'(x)]$$

$$\mu = \mu_0 x, \quad \mu_0 = \frac{1}{2\pi\eta a^2} \quad [\text{s. (6.22)}]$$

ohne $T(x)$: $\dot{x} = -\mu_0 x f$

$$\rightarrow x(t) = x(0) e^{-t/\tau}, \quad \tau = (\mu_0 f)^{-1}$$

... Relaxation von $x(0) \rightarrow x=0!$

mit $T(x)$: $D^{(1)} = \mu F + k_B T \frac{\partial}{\partial x} \mu$

$$\rightarrow D^{(1)} = \underbrace{\mu_0 (k_B T - x f)}_{\substack{\text{randomind.} \\ \text{Drift}}} \quad D^{(2)} = k_B T \mu_0 x \quad (10.38)$$

(a) Kolloide: $a = 1 \mu\text{m}$, $\eta = 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{ms}}$, $k_B T = 4 \cdot 10^{-21} \text{Nm}$

$\Delta \rho = 10 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1\% \rho$... Dichtedifferenz Kolloid/Wasser

$\rightarrow \mu_0 = \dots$

$x f = \dots \dots 4 \cdot 10^{-22} \text{Nm} < k_B T$

\uparrow
1 μm $\rightarrow \mu_0 k_B T$ in $D^{(1)}$ ist wichtig

(b) nm Skala: $a = 1 \text{nm}$

$f = 1 \text{pN}$

$x f = \dots \approx k_B T$

\uparrow
1 nm $\rightarrow D^{(1)} \ll 0!!!$

10.4. Brownische-Dynamik-Simulation

Motivation: Löse $\dot{\underline{X}} = \frac{D}{k_B T} [F + T'(x)]$ numerisch

\rightarrow diskretisierte Form: $\underline{X}(t) = \underline{X}$ sei bekannt

→

$$\Delta \underline{X} = \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} = \underbrace{\left[\frac{1}{\Delta t} \underline{D}(\underline{X}) \underline{F}(\underline{X}) + \text{div} \underline{D}(\underline{X}) \right]}_{\underline{D}^{(a)}(\underline{X})} \tau + \underline{H}(\underline{X}) \Delta \underline{w} \sqrt{\tau} \quad (10.33)$$

mit $2 \underline{D}(\underline{X}) = \underline{H}(\underline{X}) \underline{H}^t(\underline{X})$

und Wiener-Inkrement $\Delta \underline{w}$

Mittelwert: $\langle \Delta \underline{w} \rangle = 0$

Kovarianzmatrix: $\langle \Delta \underline{w} \otimes \Delta \underline{w} \rangle = \underline{1}$ } (10.40)

Beweis: Leite $\underline{D}^{(a)}(\underline{X})$ und $\underline{D}(\underline{X})$ ab! Bestimme Lagrange-Gl.

(i) $\langle \Delta \underline{X} \rangle = \underline{D}^{(a)}(\underline{X}) \tau$ qed
 $\langle \Delta \underline{w} \rangle = 0$

(ii) $\langle \Delta \underline{X} \otimes \Delta \underline{X} \rangle = \langle \underline{H} \Delta \underline{w} \otimes \underline{H} \Delta \underline{w} \rangle \tau + O(\tau^2)$
 $\stackrel{(10.40)}{=} \underline{H} \underline{H}^t \tau + O(\tau^2)$
 $\stackrel{(10.33)}{=} 2 \underline{D}(\underline{X}) \tau + O(\tau^2)$ qed

• Bem.: (i) $\underline{H}(\underline{X}) \dots$ „Wandel aus $2 \underline{D}$ “
 bestimme mit Cholesky-Zerlegung

Sei $\underline{A} = \underline{L} \underline{L}^t$ symmetrisch & positiv definit
 dann $\underline{L} = \begin{pmatrix} \triangle & \dots & 0 \\ & \dots & 0 \\ & & \dots & 0 \end{pmatrix}$ als untere Dreiecksmatrix
 wählbar mit rekursiver Bestimmung der L_{ij} : (10.41)

$$L_{ij} = \begin{cases} 0 & , i < j \\ [A_{ii} - \sum_{k=1}^{i-1} L_{ik}^2]^{1/2} & , i = j \\ \frac{1}{L_{jj}} (A_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} L_{ik} L_{jk}) & , i > j \end{cases}$$

Startpkt: $j=1: L_{11} = A_{11}, L_{21} = \frac{A_{21}}{L_{11}} \dots L_{n1} = \frac{A_{n1}}{L_{11}}$
 $j=2: \dots$

(ii) Zufallszahl $\Delta \underline{w}$ nur bestimmt durch (10.40):

Gaußsche Zufallszahl! = genügte Gaußverteilung
numerische Methode zur Generierung!
allerdings, andere Wahrscheinlichkeitsverteilung
für $\Delta \underline{w}$ mit (10.40) möglich!

• numerische Implementierung von $\text{div } \underline{D}$:

Prediktor - Korrektralgorithmus:

$$\text{Zwischenschritt: } \Delta \underline{x}^* = \frac{1}{\tau} \underline{D}(\underline{x}) \underline{F}(\underline{x}) \tau + \underline{H}(\underline{x}) \Delta \underline{w} \sqrt{\tau}$$

$$\text{Endschritt: } \Delta \underline{x} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\tau} \underline{D}(\underline{F})(\underline{x}) + \frac{1}{\tau} \underline{D}(\underline{F})(\underline{x} + \Delta \underline{x}^*) \right] \tau + \frac{1}{2} \left[\underline{I} + \underline{D}(\underline{x} + \Delta \underline{x}^*) \underline{D}^{-1}(\underline{x}) \right] \underline{H}(\underline{x}) \Delta \underline{w} \sqrt{\tau} \quad (10.42)$$

Rem: Zwischenschritt = Prediktor: erste (grobe) Vorsezung
(ohne $\text{div } \underline{D}$)

Endschritt = Korrektr: Verfeinerung

Beweis: Beide $\underline{D}^{(n)}(\underline{x})$ und $\underline{D}(\underline{x})$

$$\text{Verwende: } \Delta \underline{x} = \left[\frac{1}{\tau} \underline{D}(\underline{F})(\underline{x}) + \frac{1}{2\tau} \Delta \underline{x}^* \cdot \nabla (\underline{D}(\underline{F})) \right] \tau$$

$$+ \left[\underline{I} + \frac{1}{2} (\Delta \underline{x}^* \cdot \nabla \underline{D}) \underline{D}^{-1} \right] \underline{H}(\underline{x}) \Delta \underline{w} \sqrt{\tau}$$

$$\text{Kreuz: } \langle \Delta \underline{x} \rangle \dots = \underline{D}^{(n)} \tau + O(\tau^2)$$

$$\langle \Delta \underline{x} \otimes \Delta \underline{x} \rangle = \dots = 2 \underline{D}(\underline{x}) \tau + O(\tau^2) \text{ qed}$$