10.3 Kramers-Moyal-Entwicklungskoeffizienten

$$\boxed{D^{(n)}(\underline{X}) = \frac{1}{n!} \underbrace{\lim_{\tau\to 0} \frac{1}{\tau}}_{\text{Kurzzeit-verhalten}} \underbrace{\left\langle [\underline{X}(t+\tau) - \underline{X}]^n \right\rangle}_{\text{Momente n-ter Ordnung}}}$$

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

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

$$\overset{(10.15)}{=} \int_t^{t+\tau} \underline{\underline{M}}(\underline{X}(t'))\left[\underline{F}(\underline{X}(t')) + \underline{\Gamma}(t')\right] dt' \qquad (10.27)$$

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

$\longrightarrow$ Taylor-Entwicklung

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

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

(10.29) in (10.27) $\longrightarrow$ iterative Berechnung von (10.27)

$$\underline{X}(t+\tau)-\underline{X} = \int_t^{t+\tau}\left[\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \Delta\underline{X}'\cdot\underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \underline{\underline{M}}\,(\Delta\underline{X}'\cdot\underline{\nabla})\underline{F} + \dots\right]dt' \qquad (10.30)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(1) $\int_t^{t+\tau} \underline{\underline{M}}\,\underline{F}\,dt' \sim \tau$ … Einfachintegral

(2) $\iint_t^{t+\tau} \underbrace{\langle \underline{\Gamma}(t') \otimes \underline{\Gamma}(t'')\rangle}_{\sim\delta(t'-t'')} \dots dt'dt'' \sim \tau$ … „Zweifachintegral"

sonstige Mehrfachintegrale $\longrightarrow O(\tau^2)$!

(iv) Berechnung:

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

$$\longrightarrow \langle \underline{X}(t+\tau) - \underline{X}\rangle = \tau\,\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \int_t^{t+\tau}\int_t^{t'} \underbrace{\langle \underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t'')\cdot\underline{\nabla}\,\underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t')\rangle}\,dt''dt'$$

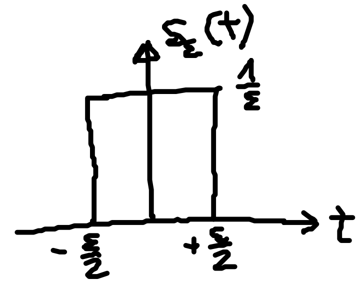
$$= \langle M_{kl}\Gamma_l(t'')\nabla_k M_{ij}\Gamma_j(t')\rangle$$

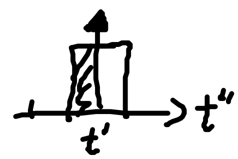
$$= \underset{\sim}{M_{kl}}\, \partial_k M_{ij}\; 2k_B T\, \underset{\to\, \delta_{kj}}{\underset{\sim}{M^{-1}_{lj}}}\, \delta(t'-t'')$$

$$\langle \underline{X}(t+\tau)-\underline{X}\rangle = \tau\, \underline{\underline{M}}\,\underline{F} + 2k_BT \underbrace{\partial_j M_{ij}}_{(\mathrm{div}\,\underline{\underline{M}})_i} \underbrace{\int_t^{t+\tau}\int_t^{t'} \delta(t'-t'')\,dt''\,dt'}_{\text{Physiker: } =\frac{1}{2}\tau}$$

denn: $\delta(t) = \lim_{\varepsilon\to 0} \delta_\varepsilon(t)$ mit $\delta_\varepsilon(t)$ symmetrisch um $t=0$

Bsp:





also: $$\int_t^{t+\tau}\int_t^{t'} \delta(t'-t'')\,dt''\,dt' = \lim_{\varepsilon\to 0} \int_t^{t+\tau} \underbrace{\int_t^{t'} \delta_\varepsilon(t'-t'')\,dt''}_{\frac{1}{2}}\,dt'$$

$$= \frac{1}{2}\tau \quad \text{qed}$$

$$\longrightarrow \langle \underline{X}(t+\tau)-\underline{X}\rangle = \tau\left(\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + k_BT\,\mathrm{div}\,\underline{\underline{M}}\right) \quad (10.32)$$

$$\xrightarrow{(10.26)} \boxed{\underline{D}^{(1)}(\underline{X}) = \underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \underbrace{k_BT\,\mathrm{div}\,\underline{\underline{M}}}_{\substack{\text{rauschinduzierte} \\ \text{Driftbewegung } \sim k_BT\,!}}} \quad (10.33)$$

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

$$\longrightarrow \langle [\underline{X}(t+\tau)-\underline{X}]^2\rangle = \int_t^{t+\tau}\int_t^{t+\tau} \underbrace{\langle \underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t') \otimes \underline{\underline{M}}\,\underline{\Gamma}(t'')\rangle}_{\langle M_{ik}\Gamma_k(t')\, M_{jl}\Gamma_l(t'')\rangle}\,dt'\,dt''$$

$$\overset{(10.21)}{=} 2k_BT\, \underset{\sim}{M_{ik}} M_{jl}\, \underset{\to\,\delta_{il}}{\underset{\sim}{M^{-1}_{kl}}}\, \delta(t'-t'')$$

$$= 2k_BT\, M_{ij}\, \delta(t'-t'')$$

$$\boxed{\left\langle [\underline{X}(t+\tau)-\underline{X}]^2 \right\rangle = 2 k_B T \underline{\underline{M}}\, \tau} \qquad (10.34)$$

... Kurzzeitdiffusion!

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

damit
$$\boxed{\underline{D}^{(1)}(\underline{X}) = \frac{1}{k_B T}\, \underline{\underline{D}}\, \underline{E} + \mathrm{div}\, \underline{\underline{D}}} \qquad (10.36)$$

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

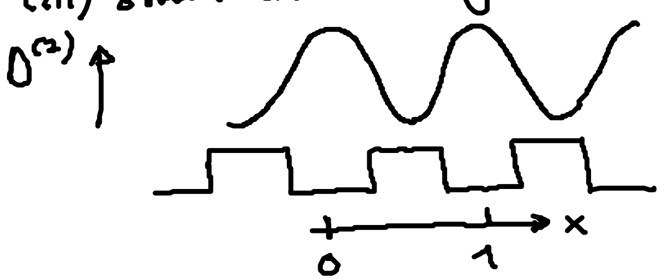
Grund: $\left\langle [\underline{X}(t+\tau)-\underline{X}]^n \right\rangle$ generiert nur Terme $O(\tau^2)$!

$\longrightarrow$ $\boxed{\text{Langevin Gl. } \underline{U} = \underline{\underline{M}}\,(\underline{E} + \underline{T}(t)) \text{ vollständig bestimmt durch } \underline{D}^{(1)}, \underline{\underline{D}}^{(2)} !!}$ (10.37)

- Anmerkung zu Rausch ind. Drift:
  - (i) kein direkter exp. Nachweis!
  - (ii) reine 2-Teilchen-hydrodyn. Ww:

    $\mathrm{div}\, \underline{\underline{D}} = 0$ für identische Teilchen!

    Beweis: —
  - (iii) strukturierte Oberflächen:

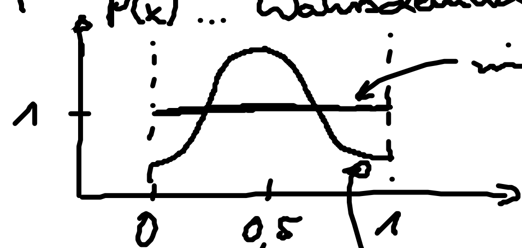


$$\approx D_0 \left(\frac{1}{2} + \cos^2 \pi x\right)$$

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

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

P(x) ... Wahrscheinlichkeitsverteilung für Kolloid

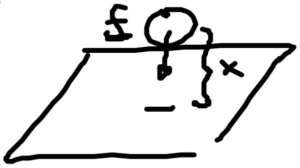


mit $\frac{\partial}{\partial x} D^{(2)}$!!

P(x) kann nicht von dynamischer Größe abhängen!

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

(iv) Teilchen nahe Wand:



$$\dot{x} = \mu\left[-f + \Gamma(t)\right]$$

$$\mu = \mu_0 x\,, \quad \mu_0 = \frac{1}{3\pi\eta a^2} \quad [\text{s. } (6.22)]$$

ohne $\Gamma(t)$: $\quad \dot{x} = -\mu_0 x f$

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

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

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

$$\left.\begin{aligned} \longrightarrow\ D^{(1)} &= \underbrace{\mu_0 (k_B T}_{\substack{\text{rauschind.}\\ \text{Drift}}} - x f) \\ D^{(2)} &= k_B T \mu_0 x \end{aligned}\right\} \quad (10.38)$$

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

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

$\longrightarrow \mu_0 = \dots$

$\underset{\substack{\uparrow \\ 1\mu m}}{x} f = \dots\dots \ 4\cdot 10^{-22}\,Nm < k_B T$

$\longrightarrow \mu_0 k_B T$ in $D^{(1)}$ ist wichtig

(b) nm Skala: $\quad a = 1\,nm$

$f = 1\,pN$

$\underset{\substack{\uparrow \\ 1 nm}}{x} f = \dots \ \approx k_B T$

$\longrightarrow \ D^{(1)} \leq 0$!!!

10.4. Brownsche-Dynamik-Simulation

• Motivation: Löse $\underline{\dot{X}} = \frac{D}{k_B T}\left[\underline{F} + \underline{\Gamma}(t)\right]$ numerisch

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

$$\boxed{\begin{aligned}
\rightarrow \quad \Delta \underline{X} &= \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} \\
&= \underbrace{\left[\frac{1}{k_B T}\, \underline{\underline{D}}(\underline{X})\, \underline{F}(\underline{X}) + \operatorname{div} \underline{\underline{D}}(\underline{X})\right]}_{\underline{D}^{(1)}(\underline{X})} \tau + \underline{\underline{H}}(\underline{X})\, \Delta \underline{w} \sqrt{\tau} \qquad (10.39) \\
&\text{mit } 2\, \underline{\underline{D}}(\underline{X}) = \underline{\underline{H}}(\underline{X})\, \underline{\underline{H}}^t(\underline{X}) \\
&\text{und Wiener-Inkrement } \Delta \underline{w} \\
&\text{Mittelwert: } \langle \Delta \underline{w} \rangle = 0 \\
&\text{Kovarianzmatrix: } \langle \Delta \underline{w} \otimes \Delta \underline{w} \rangle = \underline{1} \qquad (10.40)
\end{aligned}}$$

Beweis: Leite $\underline{D}^{(1)}(\underline{X})$ und $\underline{\underline{D}}(\underline{X})$ ab! Bestimme Langevin Gl.

(i) $\langle \Delta \underline{X} \rangle \underset{\langle \Delta w \rangle = 0}{=} \underline{D}^{(1)}(\underline{X})\, \tau$ qed

(ii) $\langle \Delta \underline{X} \otimes \Delta \underline{X} \rangle = \langle \underline{\underline{H}} \Delta \underline{w} \otimes \underline{\underline{H}} \Delta \underline{w} \rangle \tau + O(\tau^2)$

$$\overset{(10.40)}{=} \underline{\underline{H}}\, \underline{\underline{H}}^t \tau + O(\tau^2)$$

$$\overset{(10.39)}{=} 2\, \underline{\underline{D}}(\underline{X})\, \tau + O(\tau^2) \quad \text{qed}$$

- Bem: (i) $\underline{\underline{H}}(\underline{X})$ … „Wurzel aus $2\underline{\underline{D}}$"
  bestimme mit Cholesky-Zerlegung

$$\boxed{\begin{aligned}
&\text{Sei } \underline{\underline{A}} = \underline{\underline{L}}\, \underline{\underline{L}}^t \text{ symmetrisch \& positiv definit} \\
&\text{dann } \underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} \diagdown & 0 \ldots 0 \\ & \vdots \\ & 0 \end{pmatrix} \text{ als untere Dreiecksmatrix} \\
&\text{wählbar mit rekursiver Bestimmung der } L_{ij}: \\
&L_{ij} = \begin{cases} 0 & , i < j \\ \left[A_{ii} - \sum_{k=1}^{i-1} L_{ik}^2\right]^{1/2} & , i = j \\ \frac{1}{L_{jj}}\left(A_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} L_{ik} L_{jk}\right) & , i > j \end{cases}
\end{aligned}} \qquad (10.41)$$

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

$j = 2$: …

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

Gaußsche Zufallszahlen! = genüge Gaußverteilung

numerische Methode zur Generierung!

allerdings. andere Wahrscheinlichkeitsverteilung

für $\Delta \underline{w}$ mit (10.40) möglich!

- numerische Implementierung von div $\underline{\underline{D}}$:

Prediktor – Korrektoralgorithmus:

$$\boxed{\begin{aligned} &\text{Zwischenschritt:} \quad \Delta \underline{X}^* = \frac{1}{k_B T} \underline{\underline{D}}(\underline{X}) \underline{F}(\underline{X}) \tau + \underline{\underline{H}}(\underline{X}) \Delta \underline{w} \sqrt{\tau} \\ &\text{Endschritt:} \quad \Delta \underline{X} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{k_B T} (\underline{\underline{D}}\, \underline{F})(\underline{X}) + \frac{1}{k_B T} (\underline{\underline{D}}\, \underline{F})(\underline{X} + \Delta \underline{X}^*) \right] \tau \\ &\qquad + \frac{1}{2} \left[\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{D}}(\underline{X} + \Delta \underline{X}^*) \underline{\underline{D}}^{-1}(\underline{X}) \right] \underline{\underline{H}}(\underline{X}) \Delta \underline{w} \sqrt{\tau} \end{aligned}} \qquad (10.42)$$

Bem: Zwischenschritt = Prediktor: erste (grobe) Vorhersage (ohne div $\underline{\underline{D}}$)

Endschritt = Korrektor: Verfeinerung

Beweis: Berechne $\underline{D}^{(1)}(\underline{X})$ und $\underline{\underline{D}}(X)$

Verwende: $$\Delta \underline{X} \underset{\text{Taylor}}{=} \left[\frac{1}{k_B T} (\underline{\underline{D}}\, \underline{F})(\underline{X}) + \frac{1}{2 k_B T} \Delta \underline{X}^* \cdot \underline{\nabla} (\underline{\underline{D}}\, \underline{F}) \right] \tau + \left[\underline{\underline{1}} + \frac{1}{2} (\Delta \underline{X}^* \cdot \underline{\nabla}\, \underline{\underline{D}}) \underline{\underline{D}}^{-1} \right] \underline{\underline{H}}(\underline{X}) \Delta \underline{w} \sqrt{\tau}$$

Berechne: $$\langle \Delta \underline{X} \rangle \ldots = \underline{D}^{(1)} \tau + O(\tau^2)$$
$$\langle \Delta \underline{X} \otimes \Delta \underline{X} \rangle = \ldots = 2 \underline{\underline{D}}(\underline{X}) \tau + O(\tau^2) \quad \text{qed}$$