

10.3 Kramers-Moyal Entwicklungskoeffiziente

$$\underline{D}^{(n)}(\underline{X}) = \frac{1}{n!} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \langle [\underline{X}(t+\tau) - \underline{X}]^n \rangle \quad (10.26)$$

$$\xrightarrow{(10.26)} \underline{D}^{(1)}(\underline{X}) = \underline{M} \underline{E} + \underbrace{\chi_B T \operatorname{div} \underline{M}}_{\text{transl. ind. Driftbewegung} \sim \chi_B T} \quad (10.33)$$

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

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

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

... Kurzzeitdiffusion

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

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

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

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

$$\rightarrow \text{Langevin Gl. } \underline{U} = \underline{M} (\underline{E} + \underline{T}(t)) \quad (10.37)$$

vollständig bestimmt durch $\underline{D}^{(1)}, \underline{D}^{(2)} !!$

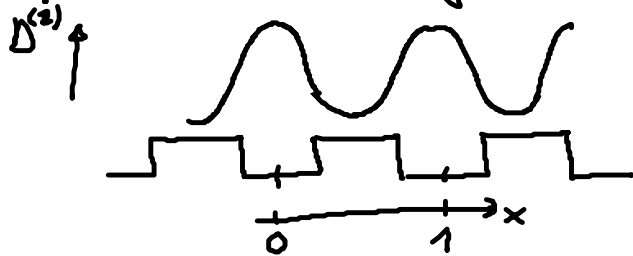
• Anmerkung zu randschind. Drift:

(i) kein direkter exp. Nachweis!

(ii) reine 2-Teilchen - Hydrodynam. Ww: $\text{div } \underline{D} = 0$ für identische Teilchen!

Beweis: $\underline{D}(x_1 - x_2) = \underline{D}(x_2 - x_1)$

(iii) strukturierte Oberfläche:



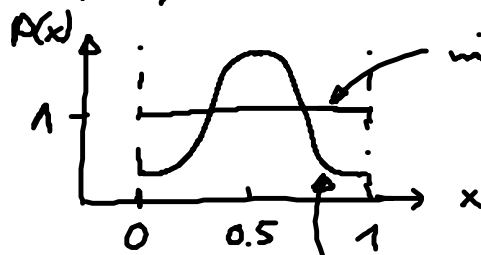
$$\approx D_0 \left(\frac{1}{2} + \cos^2 \pi x \right)$$

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

wichtig!

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

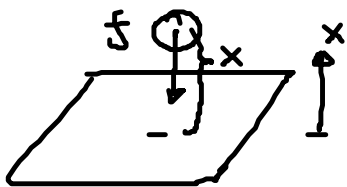
$P(x)$... Wahrscheinlichkeitsverteilung für Kolloid



mit $\frac{\partial}{\partial x} D^{(2)}$!! $P(x)$ hängt von dynamische Größe abhänge im therm. GG!!!

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

(iv) Teilchen nahe Wand:



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

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

μ für ein Teilchen

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

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

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

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

$$\rightarrow D^{(1)} = \underbrace{\mu_0 (k_B T - x f)}_{\text{randschind.}}$$

$$D^{(2)} = k_B T \mu_0 x$$

(a) Kollide: $a = 1 \mu\text{m}$, $\eta = 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{m}\cdot\text{s}}$, $k_B T = 4 \cdot 10^{-21} \text{Nm}$

$\Delta \rho = 10 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1\% \rho$... Dichtendifferenz
Teilden / Flüssigkeit

$$\rightarrow \mu_0 = 10^{-14} \frac{\text{s}}{\text{kg}\cdot\text{m}}, \mu_0 k_B T = 0.4 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}!$$

$$\times f = 1 \mu\text{m} \cdot \underbrace{\Delta \rho \frac{4\pi}{3} a^3 g}_{\text{Gew. Kraft}} = 4 \cdot 10^{-22} \text{Nm} < k_B T$$

$\rightarrow \mu_0 k_B T$ in $O^{(1)}$ ist wichtig

(b) nm-Skala: $a = 1 \text{nm}$ $\rightarrow \mu_0 = 10^{20} \frac{\text{s}}{\text{kg}\cdot\text{m}}$

$f = 1 \text{pN}$... typische Kraft

$$\mu_0 k_B T = 0.4 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 0.4 \frac{\mu\text{m}}{\mu\text{s}}$$

$$\times f = 1 \text{nm} \cdot 1 \text{pN} = 10^{-24} \text{Nm} \approx \underbrace{k_B T}_{4 \text{pN}\cdot\text{nm}}$$

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

10.4 Brownische-Dynamik-Simulation

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

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

$$\left. \begin{aligned} \Delta \underline{X} &= \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} \\ &= \underbrace{\left[\frac{1}{k_B T} \underline{D}(\underline{X}) \underline{F}(\underline{X}) + \text{div} \underline{D}(\underline{X}) \right]}_{\underline{D}^{(1)}(\underline{X})} \tau + \underline{H}(\underline{X}) \Delta \underline{w} \sqrt{\tau} \end{aligned} \right\} (10.39)$$

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

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

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

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

Beweis: Leite $\underline{D}^{(n)}(\underline{X})$ und $\underline{D}(\underline{X})$ ab! Bestimmen Logarithm-Gl.

$$(i) \langle \Delta \underline{X} \rangle \stackrel{!}{=} \underline{D}^{(n)}(\underline{X}) \tau \quad \text{ged}$$

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

$$(ii) \langle \Delta \underline{X} \otimes \Delta \underline{X} \rangle \stackrel{\langle \Delta \underline{w} \rangle = 0}{=} \langle \underline{H} \Delta \underline{w} \otimes \underline{H} \Delta \underline{w} \rangle \tau + O(\tau^2)$$

$$= \underline{H} \underline{H}^T \tau + O(\tau^2)$$

(10.40)

$$= 2 \underline{D}(\underline{X}) \tau + O(\tau^2) \quad \text{ged}$$

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

Sei $\underline{A} = \underline{L} \underline{L}^T$ symmetrisch & positiv definit
dann ist $\underline{L} = \begin{pmatrix} & & 0 & \dots & 0 \\ & & & & 0 \\ & & & & \vdots \\ & & & & 0 \\ & & & & \vdots \\ & & & & & & 0 \\ & & & & & & \vdots \\ & & & & & & & & 0 \\ & & & & & & & & \vdots \\ & & & & & & & & & & 0 \end{pmatrix}$ als untere Dreiecksmatrix
wählbar mit rekursiver Bestimmung der L_{ij} :

$$L_{ij} = \begin{cases} 0 & i < j \\ [A_{ii} - \sum_{k=1}^{i-1} L_{ik}^2]^{1/2}, & i=j \\ \frac{1}{L_{ij}} (A_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} L_{ik} L_{jk}), & i > j \end{cases} \quad (10.41)$$

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) Zufallszahlen $\Delta \underline{w}$ nur bestimmt durch (10.40):
Gaußsche Zufallszahlen! = geeignete Gaußverteilung
numerische Methode zur Generierung
allerdings, andere Wahrscheinlichkeitsverteilungen
für $\Delta \underline{w}$ mit (10.40) möglich!

• numerische Implementierung von \underline{D} :

Predictor-Korrekturalgorithmus:

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

Bem: Zwischenschritt = Predictor: erste (grobe) Vorhersage
(ohne \underline{D})
Endschritt = Korrektur: Verfeinerung

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

$$\begin{aligned} \text{Verwende: } \Delta \underline{X} &= \left[\frac{1}{\Delta t} (\underline{D}\underline{F})(\underline{X}) + \frac{1}{2\Delta t} \Delta \underline{X}^* \cdot \nabla (\underline{D}\underline{F}) \right] \tau \\ &\quad + \left[\underline{1} + \frac{1}{2} (\Delta \underline{X}^* \cdot \nabla \underline{D}) \underline{D}^{-1} \right] \underline{H}(\underline{X}) \Delta \underline{w} \sqrt{\tau} \end{aligned}$$

$$\text{in (i) } \langle \Delta \underline{X} \rangle = \dots = \underline{D}^{(1)} \tau + O(\tau^2) \text{ gel.}$$

$\langle \Delta \underline{w} \rangle = 0$
mit $\Delta \underline{X}^*$
& $\tau \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \text{(ii) } \langle \Delta \underline{X} \otimes \Delta \underline{X} \rangle &= \langle \underline{H} \Delta \underline{w} \otimes \underline{H} \Delta \underline{w} \rangle \tau + O(\tau^2) \\ \langle \Delta \underline{w}^2 \rangle &= 0 \\ \text{& } \tau \rightarrow 0 &= 2 \underline{D}(\underline{X}) \tau + O(\tau^2) \text{ gel.} \end{aligned}$$

• Pecletzahl: Wichtigkeit von Drift- zu stochastischer Bewegung

$$Pe = \frac{a^2/D}{a/v} = \frac{\text{Diffusionszeit für Distanz } a}{\text{Driftzeit mit Geschw. } v}$$

$$Pe = \begin{cases} \ll 1 & \dots \text{ Diffusion ist wichtig} \\ \approx 1 & \dots \text{ beide Bewegungen sind wichtig} \\ \gg 1 & \dots \text{ deterministische Bewegung} \end{cases}$$

10.5 Smoluchowski-Gleichung

• Bisher: einzelne stochastische Pfade $X(t)$

jetzt: Gl. für Wahrscheinlichkeitsdichte $P(X,t)$:

$$P(X,t) d\{X\} \dots \text{Wahrscheinlichkeit } X \text{ in } [X, X+dX] \quad (10.44)$$

d^3X_1, d^3X_2, \dots anstreifen

• Motivation: (i) vollständige Info über stochast. Prozeß
(ii) Berechnung von Mittelwerten (Bsp. Momente)

• heuristische Herleitung: allg. Herleitung s. Kap. 11

(i) Erhaltungsgröße: $\int P(X,t) d\{X\} = 1$

$$\rightarrow \boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = -\text{div } j} \quad (10.15)$$

... Kontinuitätsgl.

mit $j(X,t)$... Wahrscheinlichkeitsstromdichte