10.3 Kramers-Moyal Entwicklungskoeffizienten

$$\boxed{D^{(n)}(\underline{X}) = \frac{1}{n!}\lim_{\tau\to 0}\frac{1}{\tau}\left\langle\left[\underline{X}(t+\tau)-\underline{X}\right]^n\right\rangle} \qquad (10.26)$$

$$\xrightarrow{(10.26)} \boxed{\underline{D}^{(1)}(\underline{X}) = \underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \underbrace{k_B T\,\mathrm{div}\,\underline{\underline{M}}}_{\text{rauschind. Driftbewegg} \sim k_B T}} \qquad (10.33)$$

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

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

$$\stackrel{(10.21)}{=} 2k_B T\, M_{ik} M_{jl} \underbrace{M^{-1}_{kl}}_{\longrightarrow \delta_{il}} \delta(t'-t'')$$

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

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

... Kurzzeitdiffusion

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

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

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

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

$\longrightarrow$ Langevin Gl. $\underline{U} = \underline{\underline{M}}\left(\underline{F} + \underline{\Gamma}(t)\right)$ (10.37)

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

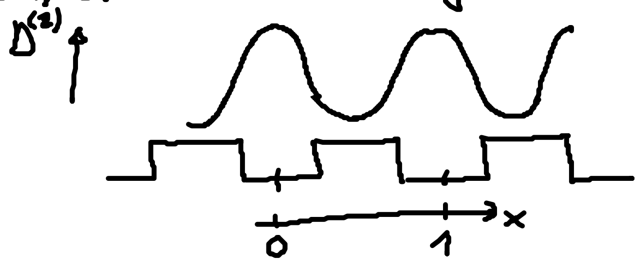
• Anmerkungen zu rauschind. Drift:

(i) kein direkter exp. Nachweis!

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

Beweis: .... $\underline{\underline{D}}(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) = \underline{\underline{D}}(\underline{r}_2 - \underline{r}_1)$

(iii) strukturierte Oberfläche:



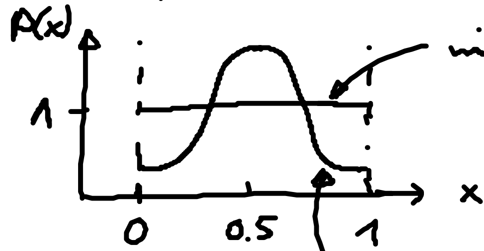
$\approx D_0\left(\frac{1}{2} + \cos^2 \pi x\right)$

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

wichtig!

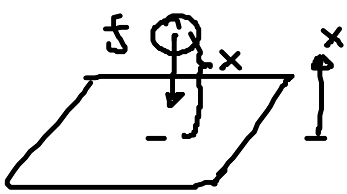
Comp. simulationen: Grassia, ... J. Fluid Mech. 282, 373 (1995)

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



$P(x)$ kann nicht von dynamischen Größe abhängen im therm. GG!!!

(iv) Teilchen nahe Wand:



Gewichtskraft

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

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

$\underline{\underline{M}}$ für ein Teilchen

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

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

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

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

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

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

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

$\Delta\rho = 10 \frac{kg}{m^3} = 1\% \rho$ ... Dichteunterschiede Teilchen/Flüssigkeit

$\longrightarrow \mu_0 = 10^{14} \frac{s}{kg\,m}$, $\mu_0 k_B T = 0.4 \frac{\mu m}{s}$!

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

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

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

$f = 1pN$ ... typische Kraft

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

$x f = 1nm \; 1pN = 10^{-21} Nm \approx \underbrace{k_B T}_{4 pN\,nm}$

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

10.4 Brownsche-Dynamik-Simulation

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

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

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

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

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

$$\left.\begin{aligned}&\text{Mittelwert: } \langle \Delta \underline{w} \rangle = \underline{0} \\ &\text{Kovarianzmatrix: } \langle \Delta \underline{w} \otimes \Delta \underline{w} \rangle = \underline{\underline{1}}\end{aligned}\right\} \quad (10.40)$$

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

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

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

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

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

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

Bem.: (i) $\underline{\underline{H}}(\underline{X})$ … „Wurzel aus $2\underline{\underline{D}}$"

bestimme mit Cholesky-Zerlegung

Sei $\underline{\underline{A}} = \underline{\underline{L}}\,\underline{\underline{L}}^t$ symmetrisch & positiv definit

dann ist $\underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} \diagdown & 0 \cdots 0 \\ & \vdots \\ & 0 \end{pmatrix}$ als untere Dreiecksmatrix

wählbar mit rekursiver Bestimmung der L_{ij}:

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

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! = genügen Gaußverteilung

numerische Methode zur Generierung

allerdings, andere Wahrscheinlichkeitsverteilungen

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

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

Prediktor-Korrektoralgorithmus:

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

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

Endschritt = Korrektor: Verfeinerung

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

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

in (i) $\langle \Delta X\rangle \underset{\substack{\langle\Delta\underline{w}\rangle=0 \\ \text{mit } \Delta\underline{X}^* \\ \& \text{ Terme} \sim\tau}}{=} \;\ldots\ldots = \underline{D}^{(1)}\tau + O(\tau^2)$ qed

(ii) $\langle \Delta\underline{X}\otimes\Delta\underline{X}\rangle \underset{\substack{\langle\Delta w^3\rangle=0 \\ \& \text{ Terme} \sim\tau!}}{=} \langle\underline{\underline{H}}\,\Delta\underline{w}\otimes\underline{\underline{H}}\,\Delta\underline{w}\rangle\tau + O(\tau^2)$

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

• __Pecletzahl:__ Wichtigkeit von Drift- zu stochastischer Bewegung

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

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

10.5 Smoluchowski-Gleichung

- Bisher: einzelne stochastische Pfade $\underline{X}(t)$

jetzt: Gl. für Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\underline{X},t)$:

$$\boxed{P(\underline{X},t)\,\underbrace{d\{\underline{X}\}}_{d^3X_1\, d^3X_2 \dots} \;\dots\; \text{Wahrscheinlichkeit } \underline{X} \text{ in } [\underline{X}, \underline{X}+d\underline{X}] \text{ anzutreffen}} \quad (10.44)$$

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

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

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

$$\longrightarrow \boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = -\operatorname{div} \underline{j}} \quad (10.15)$$

... Kontinuitätsgl.

mit $\underline{j}(\underline{X},t)$ ... Wahrscheinlichkeitsstromdichte