

10.3 Kramers-Moyal-Entwicklungskoeffizienten

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

nach Taylor-Entwicklung:

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

mit $\Delta \underline{X}' = X(t') - X = \dots$

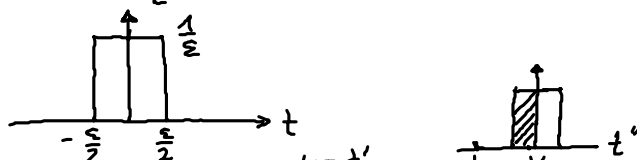
(iv) Berechnung:

(1) $D^{(1)}(X)$?

$$\begin{aligned} \rightarrow \langle X(t+\tau) - X \rangle &= \underline{M} \underline{F} \tau + \int_t^{t+\tau} \int_t^{t+\tau} \langle \underline{M} \underline{I}'(t') \cdot \nabla \underline{M} \underline{I}'(t') \rangle dt'' dt' \\ &= \underline{M} \underline{F} \tau + 2k_B T \underbrace{\nabla \cdot \underline{M}}_{(\text{div } \underline{M})} \underbrace{\int_t^{t+\tau} \int_t^{t+\tau} S(t'-t'') dt'' dt'}_{\text{Physiker: } = \frac{1}{2} \tau} \end{aligned}$$

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

Bsp:



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

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

(10.26)

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

rausinduzierte
Driftbewegung $\sim k_B T!$

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

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

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

... Kurzzeitdiffusion!

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

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

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

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

$$\rightarrow \text{Langevin Gl. } \underline{U} = \underline{M} (\underline{F} + \underline{T}(t)) \text{ vollständig bestimmt durch } \underline{D}^{(n)}, \underline{D}^{(2)} = \underline{D} !! \quad (10.37)$$

• Anmerkungen zu rausdiinduziertem Drift:

(i) kein direkter exp. Nachweis!

(ii) reine 2-Teilchen-Hydrodynam. Wechselwirkungen:

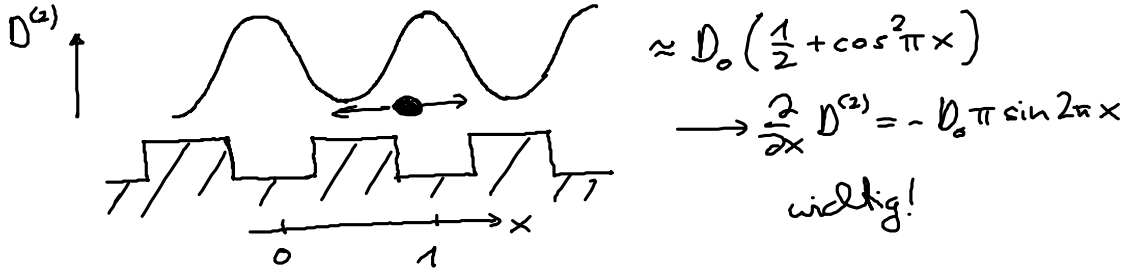
$$\text{div} \underline{D} = 0 \text{ für identische Teilchen!}$$

Beweis: $\underline{D} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{12} & D_{22} \end{pmatrix}$ mit $D_{ij}(r_1 - r_2) = D_{ij}(r_2 - r_1)$ [s. (6.19)]

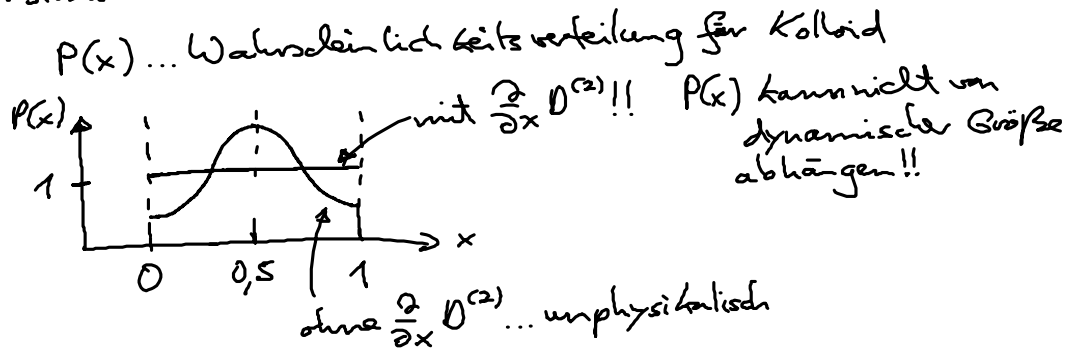
$$\begin{aligned} \rightarrow \text{div} \underline{D} &= \left(\nabla_1 D_{11}(r_1 - r_2) + \nabla_2 D_{12}(r_1 - r_2) \right) \\ &\quad \left(\nabla_1 D_{12}(r_1 - r_2) + \nabla_2 D_{22}(r_1 - r_2) \right) \\ &= - \left(\nabla_1 D_{11}(r_1 - r_2) + \nabla_2 D_{12}(r_1 - r_2) \right) \\ &\quad \dots \end{aligned}$$

$$\rightarrow \text{div} \underline{D} = 0 \text{ qed}$$

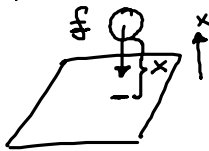
(iii) strukturierte Oberflächen:



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



(iv) Teilchen nahe Wand:



\leftarrow Gewichtskraft
 $\dot{x} = \mu [-f + T'(t)]$
 $\mu = \mu_0 x, \quad \mu_0 = \frac{1}{3\pi\eta a^2} \quad [s. (6.22)]$

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 $T'(t)$: $D^{(1)} = \mu F + k_B T \frac{\partial}{\partial x} \mu$
 $\rightarrow \left. \begin{aligned} D^{(1)} &= \underbrace{\mu_0 (k_B T - x f)}_{\text{randsind.}} \\ D^{(2)} &= k_B T \mu_0 x \end{aligned} \right\} (10.38)$

(a) Kolloide: $a = 1 \mu\text{m}, \quad \eta = 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{ms}}, \quad k_B T = 4 \cdot 10^{-21} \text{Nm}$
 $\Delta \rho = 10 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1\% \rho \dots$ Dichtunterschied Teilchen/Flüssigkeit

$\rightarrow \mu_0 = 10^{14} \frac{\text{s}}{\text{kgm}}, \quad \mu_0 k_B T = 0,4 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}!$

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

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

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

$$\mu_0 k_B T = 0,4 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 0,4 \frac{\text{nm}}{\mu\text{s}}$$

$$\times f = 1 \text{ nm} \cdot 1 \text{ pN} = 10^{-21} \text{ Nm} \approx k_B T$$

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

10.4 Brownsche-Dynamik-Simulation

Motivation: Löse $\dot{\underline{X}} = \frac{1}{\zeta T} [\underline{F} + \underline{I}^T(t)]$ numerisch

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

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

mit $2 \underline{D}(\underline{X}) = \underline{H}(\underline{X}) \underline{H}^T(\underline{X})$
 und Wiener-Inkrement $\Delta \underline{w}$
 Mittelwert: $\langle \Delta \underline{w} \rangle = 0$
 Kovarianzmatrix: $\langle \Delta \underline{w} \otimes \Delta \underline{w} \rangle = \underline{1}$ } (10.40)

Beweis: Leite $\underline{D}^{(1)}(\underline{X})$ und $\underline{D}^{(2)}(\underline{X}) = \underline{D}(\underline{X})$ ab! Bestimmen Langevin-Gl.!

$$(i) \langle \Delta \underline{X} \rangle = \underline{D}^{(1)}(\underline{X}) \tau$$

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

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

$$\begin{aligned} &\uparrow \\ &\langle \Delta \underline{w} \rangle = 0 \\ &= \underline{H} \underline{H}^T \tau + O(\tau^2) \\ &\stackrel{(10.40)}{=} \\ &\stackrel{(10.39)}{=} 2 \underline{D}(\underline{X}) \tau + O(\tau^2) \quad \text{qed} \end{aligned}$$

Bem(i): $H(X) \dots$ "Wurzel aus $2 \cdot 0$ "
bestimme mit Cholesky-Zerlegung

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

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

Startpkt: $i=1: L_{11} = \sqrt{A_{11}}, L_{21} \dots$
 $i=2: \dots$