

10.4. Brownsche - Dynamik - Simulation

$$\Delta \underline{X} = \left[\underbrace{\frac{1}{h_B^T} \underline{D}(\underline{X}) \underline{F}(\underline{X}) + \text{div } \underline{D}(\underline{X})}_{\underline{D}^{(1)}(\underline{X})} \right] \tau + \underline{H}(\underline{X}) \Delta \underline{w} \sqrt{\tau} \quad (10.39)$$

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

Bem: (i) Cholesky-Zerlegung

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

Gaußsche Zufallszahlen! = genügend Gaußverteilung

numerische Methoden zur Generierung!

allerdings: andere Wahrscheinlichkeitsverteilungen

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

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

Prediktor-Korrektoralgorithmus:

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

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

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

Endschritt = Korrektur: Verfeinerung

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

Verwende: $\Delta \underline{X} \stackrel{\text{Taylor}}{=} \left[\frac{1}{\sqrt{\tau}} (\underline{D}E)(X) + \frac{1}{2\sqrt{\tau}} \Delta X^* \cdot \nabla (\underline{D}E) \right] \tau$

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

in (i) $\langle \Delta \underline{X} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\tau}} (\underline{D}E)(X) + \underbrace{\left\langle \frac{1}{2} [(\underline{H}(X) \Delta \underline{w}) \cdot \nabla \underline{D}] \underline{D}^{-1} \underline{H}(X) \Delta \underline{w} \tau \right\rangle}_{\langle \Delta \underline{w} \otimes \Delta \underline{w} \rangle = \underline{1}} + O(\tau^2)$

$\langle \Delta \underline{w} \rangle = 0$
mit ΔX^*
& Terme $\sim \tau!$

$= \frac{1}{2} (\underline{H} \underline{H}^T \cdot \nabla \underline{D}) \underline{D}^{-1} \tau$

$= \left[\frac{1}{\sqrt{\tau}} (\underline{D}E)(X) + \text{div } \underline{D} \right] \tau + O(\tau^2)$

$= \underline{D}^{(1)} \tau + O(\tau^2)$, qed

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

$\langle \Delta \underline{w}^2 \rangle = 0$
& Terme $\sim \tau!$

$\stackrel{(10.39)}{=} \stackrel{(10.40)}{=} 2 \underline{D}(X) \tau + O(\tau^2)$ qed

• Pecletzahl: Wichtigkeit von Drift- zu stochastischer Bewegung

$$Pe = \frac{a^2/D}{a/v} = \frac{\text{Diffusionszeit für Distanz } a}{\text{Driftzeit mit Geschw. } v} \quad (10.43)$$

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

10.5 Smolchowski-Gleichung

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

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

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

• Motivation: (i) „vollständige Info.“ über stochast. Prozess

(ii) Berechnung von Mittelwerten (Bsp: Momente)

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

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

$$\rightarrow \boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = -\text{div } j} \quad (10.45)$$

... Kontinuitätsgl.

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

(ii) diffusiver Anteil:

$$j^{(\text{diff})} = -\underline{D} \nabla P \quad (10.46)$$

... 1. Ficksches Gesetz

$$\text{mit } \underline{D}(X) = k_B T \underline{M}(X) \quad (10.35)$$

(iii) Drift-Anteil: konvektiver Anteil von j [s. Kap. 3.3]

$$j^{(\text{drift})} = P \underline{U} = \underline{M} \underline{F} P = \frac{\underline{D}(X)}{k_B T} \underline{F} P \quad (10.47)$$

$$\Rightarrow \boxed{j(X,t) = j^{(\text{drift})} + j^{(\text{diff})} = -\underline{D} \left(-\frac{1}{k_B T} \underline{F} + \nabla \right) P(X,t)} \quad (10.48)$$

Bem: (i) thermisches GG:

$$\left. \begin{array}{l} P(X,t) \sim e^{-E(X)/k_B T} \\ \underline{F} = -\nabla E(X) \end{array} \right\} \xrightarrow{(10.48)} j = 0 \quad \checkmark$$

(ii) Einstein: Herleitung von $\underline{D} = k_B T \underline{M}$ aus therm. GG

$$j = 0 \rightarrow (-\underline{M} \underline{F} + \underline{D} \nabla) P = 0$$

$$P \sim e^{-E/k_B T} \quad (-\underline{M} \underline{F} - \frac{\underline{D}}{k_B T} \nabla E) P = 0$$

$$\rightarrow \underline{D} = k_B T \underline{M} \quad \checkmark$$

... Einstein-Relation

(iv) (10.48) in (10.45)

$$\rightarrow \boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = -\text{div } j(X,t) = \nabla \cdot \left[\underline{D} \left(-\frac{1}{k_B T} \underline{F} + \nabla \right) P \right]} \quad (10.49)$$

... Smoluchowski-Gl.

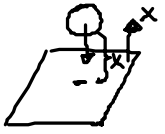
• Beispiel 1:

$$\underline{D}(X) = D_0 \underline{1}, \quad \underline{F} = 0 \xrightarrow{(10.49)} \frac{\partial P}{\partial t} = D_0 \nabla^2 P \quad (10.50)$$

... Diffusionsgl.

2. Ficksches Gesetz

Beispiel 2: Teilchen „nahe Wand“



$$\underline{F} = -f \underline{e}_x \dots \text{Gew. Kraft}$$

$$D = k_B T \mu_0 x$$

Stationäres GG: $j = 0 \xrightarrow{(10.48)} \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{f}{k_B T} \right) P(x) = 0$

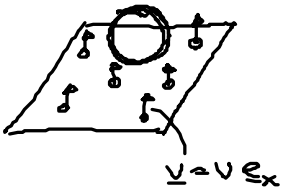
$$\rightarrow P = c e^{-\frac{x}{\lambda_0}} \text{ mit } \lambda_0 = \frac{k_B T}{f}$$

Normierung: $\int_0^{\infty} P(x) dx = 1 \rightarrow c = \frac{1}{\lambda_0}$

$$\rightarrow \boxed{P = \frac{1}{\lambda_0} e^{-x/\lambda_0} \text{ mit } \lambda_0 = \frac{k_B T}{f}} \quad (10.51)$$

NB: exponentielles Profil unabhängig von D! macht Sinn!

Beispiel 3: Teilchen über Wand + $j^{\text{Strom}} = P v \underline{e}_x$



$$\underline{v} = v \underline{e}_x$$

stationäres GG:

$$j + P v \underline{e}_x = 0 \quad (10.52)$$

(i) $D = k_B T \mu = \text{konstant}$

$$(10.52) \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{f}{k_B T} - \frac{v}{D} \right) P(x) = 0$$

$$\rightarrow \boxed{P = \frac{1}{\lambda_1} e^{-\frac{x}{\lambda_1}} \text{ mit } \lambda_1 = \left(\frac{f}{k_B T} - \frac{v}{D} \right)^{-1} > 0} \quad (10.53)$$

NB: nur für $v < \frac{f}{\mu}$ stabiles Profil!

(ii) "nahe Wand": $D = k_B T \mu_0 x$

$$(10.52) \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{f}{k_B T} - \frac{v}{D(x)} \right) P(x) = 0$$

$$\rightarrow \frac{dP}{P} = \left(-\frac{f}{k_B T} + \frac{v}{k_B T \mu_0 x} \right) dx$$

$$\rightarrow \ln P = -\frac{x}{\lambda_0} + \frac{v}{k_B T \mu_0} \ln x + \text{konst.}$$

$$e^{\dots} \rightarrow \boxed{P \sim e^{-x/\lambda_0} x^{\alpha} \text{ mit } \alpha = \frac{v}{k_B T \mu_0}} \quad (10.54)$$

Diskussion:

(1) $\alpha < 1 \rightarrow v < k_B T \mu_0$

(2) $\alpha = 1 \rightarrow v = k_B T \mu_0$

(3) $\alpha > 1 \rightarrow v > k_B T \mu_0$

