10.4. Brownsche-Dynamik-Simulation

$$\left.\begin{aligned}\Delta\underline{X} = \Big[\underbrace{\tfrac{1}{k_BT}\,\underline{\underline{D}}(\underline{X})\underline{F}(\underline{X}) + \operatorname{div}\underline{\underline{D}}(\underline{X})}_{\underline{D}^{(1)}(\underline{X})}\Big]\tau + \underline{\underline{H}}(\underline{X})\Delta\underline{w}\sqrt{\tau}\end{aligned}\right\}\quad(10.39)$$

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

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

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

Bem.: (i) Cholesky-Zerlegung

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

Gaußsche Zufallszahlen! = genügen Gaußverteilung

numerische Methoden zur Generierung!

allerdings: andere Wahrscheinlichkeitsverteilungen für $\Delta\underline{w}$ mit (10.40) möglich!

⋮

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

Prediktor-Korrektoralgorithmus:

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

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

Endschritt – Korrektor: Verfeinerung

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

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

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

in (i) $\langle \Delta \underline{X} \rangle \underset{\substack{\langle \Delta \underline{w}\rangle = 0 \\ \text{mit } \Delta X^* \\ \text{\& Terme} \sim \tau!}}{=} \frac{1}{k_BT}(\underline{\underline{D}}\,\underline{E})(\underline{X}) + \underbrace{\langle \frac{1}{2}[(\underline{\underline{H}}(\underline{X})\Delta\underline{w})\cdot\nabla\underline{\underline{D}}]\underline{\underline{D}}^{-1}\underline{\underline{H}}(\underline{X})\Delta\underline{w}\,\tau\rangle}_{} + O(\tau^2)$

$$\underset{\langle \Delta\underline{w}\otimes\Delta\underline{w}\rangle = \underline{\underline{1}}}{=} \frac{1}{2}(\underbrace{\underline{\underline{H}}\,\underline{\underline{H}}^t}_{2\underline{\underline{D}}}\cdot\nabla\underline{\underline{D}})\underline{\underline{D}}^{-1}\tau$$

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

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

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

$$\underset{(10.40)}{\overset{(10.39)}{=}} 2\underline{\underline{D}}(\underline{X})\tau + O(\tau^2) \quad \text{qed}$$

- Pecletzahl: Wichtigkeit von Drift- zu stochastischer Bewegung

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

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

10.5 Smoluchowski-Gleichung

- Bisher: einzelne stochastische Pfade $\underline{X}(t)$
  jetzt: Gl. für Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\underline{X},t)$

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

- Motivation: (i) „vollständige Info." über stochast. Prozeß
  (ii) Berechnung von Mittelwerten (Bsp: Momente)
- heuristische Herleitung: allg. Herleitung s. Kap. 11

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

$$\longrightarrow \boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = -\operatorname{div} \underline{j}} \quad (10.45)$$

... Kontinuitätsgl.

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

(ii) diffusiver Anteil:

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

... 1. Ficksches Gesetz

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

(iii) Drift-Anteil: konvektiver Anteil von $\underline{j}$ [s. Kap. 3.3]

$$\underline{j}^{(\mathrm{drift})} = P\underline{U} = \underline{\underline{M}}\,\underline{F}\,P \underset{(10.35)}{=} \frac{\underline{\underline{D}}(\underline{X})}{k_B T}\underline{F}\,P \quad (10.47)$$

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

Bem: (i) thermisches GG:

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

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

$$\underline{j} = 0 \longrightarrow \left(-\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \underline{\underline{D}}\,\underline{\nabla}\right) P = 0$$

$$\xrightarrow[P \sim e^{-E/k_B T}]{} \left(-\underline{\underline{M}}\,\underline{F} - \frac{\underline{\underline{D}}}{k_B T}\underbrace{\underline{\nabla} E}_{-\underline{F}}\right) P = 0$$

$$\longrightarrow \underline{\underline{D}} = k_B T \underline{\underline{M}} \;\checkmark$$

... Einstein-Relation

(iv) (10.48) in (10.45)

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

... Smoluchowski-Gl.

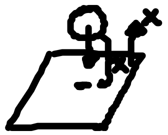
- **Beispiel 1:**

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

... Diffusionsgl.

2. Ficksches Gesetz

Beispiel 2: Teilchen „nahe Wand"



$$\underline{F} = -f\,\underline{e}_x \quad \text{... Gew. kraft}$$

$$D = k_B T \mu_0 x$$

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

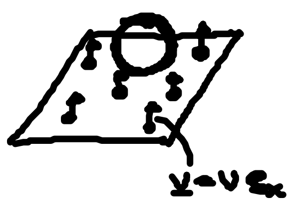
$$\longrightarrow \quad P = c\, e^{-\frac{x}{\lambda_0}} \quad \text{mit } \lambda_0 = \frac{k_B T}{f}$$

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

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

NB: exponentielles Profil unabhängig von D! macht Sinn!

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



stationäres GG:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Diskussion:

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

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

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