

10.4 Brownsche - Dynamik - Simulationen

• Motivation: Löse $\dot{\underline{X}} = \frac{1}{k_B T} \underline{D} [F + \Gamma(t)]$

→ discrete form: $\underline{X}(t) = \underline{X}$ sei bekannt

$$\begin{aligned} \Delta \underline{X} &= \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} \stackrel{(10.39)}{=} \underbrace{\left[\frac{1}{k_B T} \underline{D}(\underline{X}) F(\underline{X}) + \text{div} \underline{D}(\underline{X}) \right]}_{\underline{2D}(\underline{X})} \tau + \underline{H}(\underline{X}) \Delta \omega \sqrt{\tau} \\ \text{mit } \underline{2D}(\underline{X}) &= \underline{H}(\underline{X}) \underline{H}^T(\underline{X}) \\ \text{und Wiener-Inkrement } \Delta \omega & \\ \text{Mittelwert } \langle \Delta \omega \rangle &= 0 \\ \text{Kovarianzmatrix } \langle \Delta \omega \otimes \Delta \omega \rangle &= \underline{1} \end{aligned} \quad (10.40)$$

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

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

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

$$\begin{aligned} &\leftarrow H_{ij} \Delta \omega_j; H_{in} \Delta \omega_n = H_{ij} H_{nj} \langle \dots \rangle \\ &= \underline{H} \underline{H}^T \tau + \mathcal{O}(\tau^2) \\ &\stackrel{(10.40)}{=} \underline{2D}(\underline{X}) \tau + \mathcal{O}(\tau^2) \\ &\stackrel{(10.39)}{=} \end{aligned}$$

Bem: $\underline{H}(\underline{X})$ - „wurzel von \underline{D} “
bestimmt mit Cholesky-Zerlegung

Sei $A = \underline{\underline{L}} \underline{\underline{L}}^T$ symmetrisch und positiv definit
dann $\underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} \times & & \\ & \times & \\ & & \times \end{pmatrix}$ als untere Dreiecksmatrix
wählbar mit rekursiver bestimmung über L_{ij} :

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

Start pkt: $j=1, L_{11} = A_{11}, L_{21} = \frac{A_{21}}{L_{11}}, \dots, L_{n1} = \frac{A_{n1}}{L_{11}}$
 $j=2 \dots$

(ii) Zufallszahlen $\Delta\omega$ nur bestimmt durch (10.40)

Gaußsche Zufallszahlen! = genügen Gaußverteilung
numerische Methoden zur Generierung [Zigurat]

allerdings: andere Wahrscheinlichkeitsverteilungen für $\Delta\omega$ mit (10.40) möglich!

- numerische Implementierung von \underline{D} :

Prediktor-Korrekturalgorithmus:

Zwischenschritt: $\Delta \underline{x}^* = \frac{1}{k_B T} \underline{D}(\underline{x}) \underline{F}(\underline{x}) \tau + \underline{H}(\underline{x}) \Delta \omega \sqrt{\tau}$

Endschritt: $\Delta \underline{x} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{k_B T} \underline{D}(\underline{x}) \underline{F}(\underline{x}) + \frac{1}{k_B T} \underline{D}(\underline{x}) \underline{F}(\underline{x} + \Delta \underline{x}^*) \right] \tau + \frac{1}{2} \left[\underline{1} + \underline{D}(\underline{x} + \Delta \underline{x}^*) \underline{D}^{-1}(\underline{x}) \right] \underline{H}(\underline{x}) \Delta \omega \sqrt{\tau}$ (10.41)

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

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

verwende Taylor $\Delta \underline{x} = \left[\frac{1}{k_B T} \underline{D}(\underline{x}) \underline{F}(\underline{x}) + \frac{1}{2k_B T} \Delta \underline{x}^* \cdot \nabla \underline{D}(\underline{x}) \underline{F}(\underline{x}) \right] \tau + \left[\underline{1} + \frac{1}{2} (\Delta \underline{x}^* \cdot \nabla \underline{D}) \underline{D}^{-1} \right] \underline{H}(\underline{x}) \Delta \omega \sqrt{\tau}$

in (i) $\langle \Delta \underline{x} \rangle = \frac{1}{k_B T} \underline{D}(\underline{x}) \underline{F}(\underline{x}) \tau + \underbrace{\left\langle \frac{1}{2} [(\underline{H}(\underline{x}) \Delta \omega) \cdot \nabla \underline{D}] \underline{D}^{-1} \underline{H}(\underline{x}) \Delta \omega \tau \right\rangle}_{\langle \Delta \omega \otimes \Delta \omega \rangle = \underline{1} = \frac{1}{2} [\underline{H} \underline{H}^T \cdot \nabla \underline{D}] \underline{D}^{-1} \tau} + \mathcal{O}(\tau^2)$
 $= \left[\frac{1}{k_B T} \underline{D}(\underline{x}) \underline{F}(\underline{x}) + \text{div} \underline{D} \right] \tau + \mathcal{O}(\tau^2) = \underline{D}^{(1)} \tau + \mathcal{O}(\tau^2)$

(ii) $\langle \Delta \underline{x} \otimes \Delta \underline{x} \rangle = \langle \underline{H} \Delta \omega \otimes \underline{H} \Delta \omega \rangle \tau + \mathcal{O}(\tau^3)$
 $\langle \Delta \omega^2 \rangle = 0$ (10.39)
 $= 2 \underline{D}(\underline{x}) \tau + \mathcal{O}(\tau^2)$ (10.40)

• Pécletzahl: Wichtigkeit von Drift - zur stochastischer Bewegung

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

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

10.5 Smoluchowski-Gleichung

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

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

$\underbrace{d\{X\}}_{d^1 X_1, d^2 X_2, \dots}$

- Methoden: (i) vollständige Information über stochast. Prozess.
(ii) Berechnen von Mittelwerten (Bsp. Momente)

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

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

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

... kont.-gl

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

(ii) diffusiver Anteil: $\overset{\text{diff}}{j} = -D \nabla P \quad (10.46)$
... Ficksches Gesetz

mit $D(X) = k_B T \mu(X) \quad (10.45)$

[Strom versucht Inkongruenzen in P auszugleichen]

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

$$\overset{\text{drift}}{j} = P u = \mu F P = \frac{D(X)}{k_B T} F P \quad (10.47)$$

(10.45)

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

Bem: (i) Heuristisches GG: $\left. \begin{array}{l} P \sim e^{-E(X)/k_B T} \\ F \sim -\nabla E(X) \end{array} \right\} \xrightarrow{(10.48)} \vec{j} = 0 \quad \checkmark$

(ii) Einstein: Herleitung von $D = k_B T \mu$ aus Heuristischem GG:

$$j = 0 \rightarrow (-\mu F + D \nabla) P = 0$$

$$P = e^{-E(x)/k_B T} \rightarrow (-\mu F - \frac{D}{k_B T} \nabla E) P = 0 \Rightarrow D = k_B T \mu \quad \checkmark$$

... Einstein Relation

(iv) (10.49) in (10.45)

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

... Smoluchowski-Gl

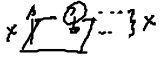
• Beispiel 1

$$D(x) = D_0 \mathbb{1}, \quad F = 0 \rightarrow \frac{\partial P}{\partial t} = D_0 \nabla^2 P \quad (10.50)$$

... Diffusionsgl.
2. Ficksches Ges.

• Beispiel 2

Teilchen "nahe Wand"



$F = -f \hat{e}_x$ Gew. Kraft
 $D = k_B T \mu_0 x$

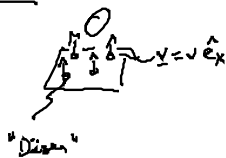
thermische GG: $j = 0 \xrightarrow{(10.49)} \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{f}{k_B T} \right) P(x) = 0 \Rightarrow P = c e^{-\frac{x}{\lambda_0}}$ mit $\lambda_0 = \frac{k_B T}{f}$

normierung $\int P dx = 1 \Rightarrow c = \frac{1}{\lambda_0}$

$$\rightarrow P = \frac{1}{\lambda_0} e^{-x/\lambda_0} \quad \text{mit } \lambda_0 = \frac{k_B T}{f} \quad (10.61)$$

NB: exponentielles Profil unabhängig von D ! macht Sin
 [in therm. GG. $\Rightarrow P$ nicht abhängig von dynamischen Größen]

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



stationäres GG: $j + P v \hat{e}_x = 0 \quad (10.52)$

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

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

NB: (i) nur für $v < \frac{D}{\mu}$ stabiles Profil

(ii) nicht GG: D in P

(ii) "nahe Wand": $D = k_B T \mu_0^2$

$$(10.52) \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{f}{k_B T} - \frac{v}{D_0} \right) P(x) = 0$$

[Separation der Variablen] $\rightarrow \frac{dP}{P} = \left(-\frac{f}{k_B T} + \frac{v}{k_B T \mu_0 x} \right) dx \rightarrow \ln P = -\frac{x}{\lambda_0} + \frac{v}{k_B T \mu_0} \ln x + \text{const}$

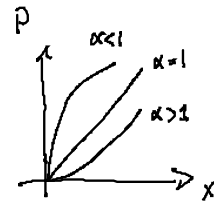
$$\rightarrow P \sim e^{-x/\lambda_0} x^\alpha, \quad \alpha = \frac{v}{k_B T \mu_0} \quad (10.54)$$

Discussion:

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

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

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



• Beispiel 4: kreisförmiges Kolloid (Folie)
in gekippten Sägezahnpotential