

## 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

$$\begin{aligned} \Delta \underline{X} &= \underline{X}(t+\tau) - \underline{X} \stackrel{\underline{D}^{(0)}(\underline{X})}{=} \\ &= \left[ \frac{1}{k_B T} \underline{D}(\underline{X}) F(\underline{X}) + \text{div} \underline{D}(\underline{X}) \right] \tau + \underline{H}(\underline{X}) \Delta \omega \sqrt{\tau} \end{aligned} \quad (10.39)$$

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

Beweis: Leite  $\underline{D}^{(0)}(\underline{X})$  und  $\underline{D}(\underline{X})$  ab! Bestimmen Langevin-Gl

i)  $\langle \Delta \underline{X} \rangle = \underline{D}^{(0)}(\underline{X}) \tau$

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

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:  $\Delta \underline{x} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{k_B T} \underline{D}(\underline{x}) \underline{F}(\underline{x}) + \frac{1}{k_B T} \underline{D}(\underline{x}) \underline{F}(\underline{x} + \Delta \underline{x}^*) \right] \tau + \frac{1}{2} \left[ \underline{1} + \underline{D}(\underline{x} + \Delta \underline{x}^*) \underline{D}^{-1}(\underline{x}) \right] \underline{H}(\underline{x}) \Delta \omega \sqrt{\tau}$  (10.40)

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

(ii)  $\langle \Delta \underline{x} \otimes \Delta \underline{x} \rangle = \langle \underline{H} \Delta \omega \otimes \underline{H} \Delta \omega \rangle \tau + \mathcal{O}(\tau^3)$   
 $\langle \Delta \omega \otimes \Delta \omega \rangle = \tau \underline{1}$  (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:  $\overset{\text{diff}}{\Delta} = -D \nabla^2 P \quad (10.46)$   
... 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)

$$\Rightarrow j(X, t) = \overset{\text{diff}}{j} + \overset{\text{drift}}{j} = -D \left( -\frac{1}{k_B T} F + \nabla^2 \right) P(X, t) \quad (10.48)$$

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

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

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

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

... Einstein Relation

(iv) (10.49) in (10.45)

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

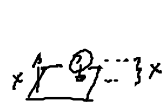
... Smoluchowski-Gl

• 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. Fick'sches Ges.

• Beispiel 2



Teilchen "nahe Wand"

$$F = -f \hat{e}_x \quad \text{Gew. Kraft}$$

$$D = k_B T \mu_0 x$$

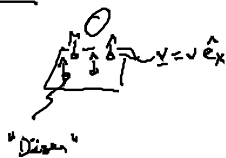
thermische GG:  $j = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{f}{k_B T}\right) P(x) = 0 \Rightarrow P = c e^{-\frac{x}{\lambda_0}}$  mit  $\lambda_0 = \frac{k_B T}{f}$

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 +  $j^{\text{stet}} = P v \hat{e}_x$



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

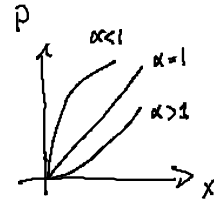
$$\rightarrow P \sim e^{-x/\lambda_0} x^\alpha, \quad \alpha = \frac{v}{k_B T \mu_0} \quad (10.54)$$

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 Kolloids (Folie)  
in gekippten Sägezahnpotential