- Pecletzahl: Wichtigkeit von Drift- zu stochastischer Bewegung

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

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

10.5 Smoluchowski-Gleichung

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

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

- Motivation: (i) vollständige Info. über stochast. Prozeß
  (ii) Berechng von Mittelwerten (Bsp.: Momente)

- heuristische Herleitung: allg. Herleitung s. Kap. 11
  (i) Erhaltungsgröße: $\int P(\underline{X},t)\, d\{\underline{X}\} = 1$

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

  ... Kontinuitätsgleichung

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

  (ii) diffusiver Anteil:

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

  .... 1. Ficksches Gesetz

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

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

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

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

Bem: (i) thermisches GG:

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

(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-Sutherland Relation

(iv) (10.48) in (10.45)

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

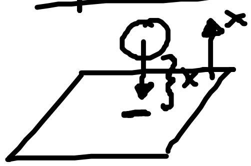
... Smoluchowski-Gl.

- Beispiel 1:

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

... Diffusionsgl.
2. Ficksches Gesetz

• **Beispiel 2:** Teilchen „nahe Wand"



$\underline{F} = -f\,\underline{e}_x$ … Gewichtskraft

$D = k_B T \mu_0 x$

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

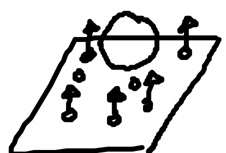
$$\longrightarrow P = c\, e^{-\frac{x}{\lambda_0}} \quad \text{mit } \lambda_0 = \frac{k_B T}{f}$$

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

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

NB: exponentielles Profil unabhängig von D! macht Sinn!

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



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

stationäres GG:

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

(i) $D = k_B T \mu$ = konstant

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

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

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

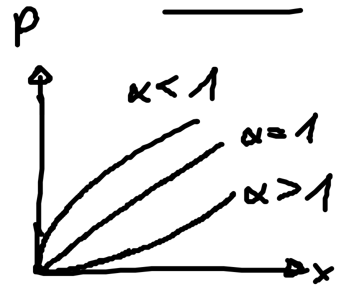
(ii) „nahe Wand": $D = k_B T \mu_0 x$

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

Separation der Variable

$$\longrightarrow \quad \boxed{\begin{array}{l} p \sim e^{-\frac{x}{\lambda_0}} \, x^{\alpha} \\ \text{mit} \quad \alpha = \dfrac{v}{k_B T \mu_0} \end{array}}$$

$\underline{x < \lambda_0}$



Diskussion:

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

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

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

- <u>Beispiel 4:</u> kreisende Kolloide im gekippten Sägezahnpotential $\longrightarrow$ Folie

11. <u>Allgemeine Beschreibung stochastischer Prozesse</u>

- Motivation:

(i) allgemeine Theorie der stochast. Differentialgleichung (SDG)

$\Gamma(t)$ ... stochast. Kraft [nicht unbedingt therm. Ursprung]

(ii) Ito-/Stratonovich-Interpretation

(iii) Herleitung der Fokker-Planck Gl.

11.1 <u>Stochastische Differentialgleichung I</u>

- allgemeine 1D-Langevin-Gl. = SDG:

$$\boxed{\begin{array}{l} \dot{x} = h(x,t) + g(x,t)\,\Gamma(t) \\ \text{mit} \ \langle \Gamma(t) \rangle = 0 \,, \quad \langle \Gamma(t)\Gamma(t') \rangle = \delta(t-t') \end{array}} \qquad (11.1)$$

<u>Bem:</u> (i) $\Gamma(t)$ ... Gauß'sches weißes Rauschen

durch $\langle \Gamma\Gamma \rangle$ bestimmt

$\langle \Gamma\Gamma \rangle \sim \delta(t-t')$

(ii) $\sqrt{g}$ ... Stärke von $\Gamma(t)$

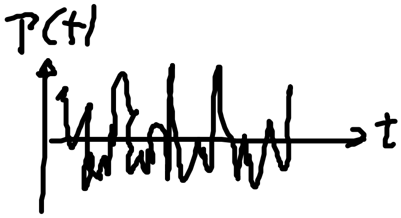
(iii) nicht unbedingt therm. Ursprungs

(iv) $g = g(t)$ ... additives Rauschen
$g = g(x,t)$ ... multiplikatives "

• formale Integration:

$$x(t+\tau) = x(t) + \int_t^{t+\tau} h(x,t')\,dt' + \int_t^{t+\tau} g(x,t')\,\Gamma(t')\,dt' \qquad (11.1b)$$

Problem:



... hochgradig irregulär, Korrelationszeit $= 0$!

$\rightarrow \int_t^{t+\tau} \ldots \Gamma(t')\,dt'$ <u>nicht</u> definierbar

• Ausweg:

(i) Betrachte: $h = 0,\ g = 1$

(11.1) $\longrightarrow$ Brownsche Bewegung:

$$\boxed{\begin{aligned} &\dot{x} = \Gamma(t) \\ &\text{mit } \langle x(t)\rangle = 0,\ x(0) = 0 \\ &\qquad \langle [x(t+\tau) - x(t)]^2 \rangle = \tau \\ &\text{bzw. } \langle x(t+\tau)\,x(t)\rangle = t \end{aligned}} \qquad (11.2)$$

Beweis: (1) $\langle [\ldots]^2 \rangle$ ... s. (10.23), (10.25) mit $\gamma = 1$, $k_B T = \frac{1}{2} \rightarrow D = \frac{1}{2}$

(2) $\langle x(t+\tau)\,x(t)\rangle = \frac{1}{2}\left[\langle x^2(t+\tau)\rangle + \langle x^2(t)\rangle - \langle [x(t+\tau) - x(t)]^2\rangle\right]$

$$\overset{(11.2)}{=} \frac{1}{2}\left[t + \tau + t - \tau\right] = t \quad \text{qed}$$

$\longrightarrow$ andere Sichtweise auf (11.1b)

(ii) Führe ein: $W(\tau) = x(t+\tau) - x(t) = \int_t^{t+\tau} \Gamma(t')\,dt'$

Bem: (1) stochastische Variable
gleiche Momente wie x von Brownscher Bewegung

(2) glattere Funktion als $\Gamma(t)$!

definiere:

$$\boxed{\begin{array}{l}\text{Wiener Prozeß:}\\ \text{stochastische Variable } W(t)\\ \text{mit } \quad W(0)=0\\ \qquad \langle W(t)\rangle = 0, \quad \langle W(t+\tau)W(t)\rangle = t, \quad \tau \geq 0\end{array}} \quad (11.4)$$

N.B.: formal $dW =$ „$\Gamma(t)\,dt$" aber $\dot{W} = \Gamma(t)$ existiert nicht!

denn: $\dot{W} \sim \dfrac{W(t+\varepsilon)-W(t)}{\varepsilon} \simeq \dfrac{\sqrt{\varepsilon}}{\varepsilon} = \dfrac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \longrightarrow \infty, \ \varepsilon \to 0$

$\longrightarrow$ Wiener-Prozeß ist nicht differenzierbar

(iii) also: (11.16) $\longrightarrow$

$$\boxed{x(t+\tau) = x(t) + \int_t^{t+\tau} h(x,t')\,dt' + \int_t^{t+\tau} g(x,t')\,dW(t')} \quad (11.5)$$

stochastische Variable: $x(t')$ ist Funktion von $W(t)$!

$\underbrace{\qquad\qquad}_{\text{Integration?}}$

11.2 Integrale nach Ito & Stratonovich

- Definitionen der Integration:

Berechne $\int_0^t \ldots\, dW(t')$ mit $N+1$ Stützstelle t_i, $i=0,\ldots,N+1$

$\overbrace{t_0 = 0 \quad t_1}^{\Delta t} \quad t_2 \quad \ldots\ldots \quad t = t_{N+1}$

(i) nach Ito:

$$\boxed{\begin{aligned} A_I &= \int_0^t g[x(t'),t']\,dW(t') \\ &= \lim_{\Delta t \to 0} \sum_{i=0}^{N} g[x(t_i),t_i]\,[\underbrace{W(t_{i+1})-W(t_i)}_{\Delta W(t_i)}] \end{aligned}} \quad (11.6)$$

N.B.: g am Anfang des Δt-Intervalls!

(ii) nach Stratonovich:

$$\boxed{A_S = \int_0^t g[x(t'),t']\,dW(t') = \lim_{\Delta t \to 0} \sum_{i=0}^{N} g\left(\frac{x(t_i)+x(t_{i+1})}{2}, \frac{t_i+t_{i+1}}{2}\right)[W(t_{i+1})-W(t_i)]}$$

NB: g in der Mitte des Δt-Intervalls!

<u>Bem:</u> (1) gewöhnliche Riemannsche Integrale $A_S = A_I$
hier nicht! s.u.

(2) $A_{I/S}$ ist stochast. Variable

Sichtweise

$$A_I, \ \bar{A}_I = \lim_{\Delta t \to 0} \sum_{i=0}^{N} f[x(t_i), x(t_{i+1}), W(t_i), W(t_{i+1}), t_i, t_{i+1}]$$

sind identisch, falls mittlere quadratischer Limes: $\langle (A_I - \bar{A}_I)^2 \rangle = 0$!

Bsp. s.u.

ebenso für A_S