Anknüpfung:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \int dx' \Big[W(x;x',t)\, P(x',t) \Big.$$ Gewinn

$$\Big. - W(x';x,t)\, P(x,t) \Big]$$ Verlust

es gilt:
(Identitäten)

$$W(x;x',t) = \hat{L}_{FP}(x)\, \delta(x-x')$$
$$W(x';x,t) \mathrel{\hat{=}} \hat{L}_{FP}(x')\, \delta(x-x')$$

gilt immer, nicht nur im Fall Stationarität o. Gleichgewicht!

Zu zeigen: Einsetzen der Identitäten in die Vorwärtsgl. ergibt $\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \hat{L}_{FP}(x)\, P(x,t)$

$$① = \int dx'\, \hat{L}_{FP}(x)\, \delta(x-x')\, P(x',t)$$

$$= \hat{L}_{FP}(x) \int dx'\, \delta(x-x')\, P(x',t)$$

$$= \hat{L}_{FP}(x)\, P(x,t)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, dass $\hat{L}_{FP}$ (Differentialoperator nach x !) nicht auf $\delta(x-x')$ wirkt!

betrachte nun Verlustterm

$$② = \int dx' \, \hat{L}_{FP}(x') \, \delta(x-x') \, P(x,t)$$

argumentiere wie bei ①:

$\hat{L}_{FP}$ wirkt nicht Deltafunktion.

und $\hat{L}_{FP}(x') P(x,t) = 0$

$$\Rightarrow ② = 0$$

q.e.d.

I.13. Alternative (heuristische) Herleitung der Smoluchowski-Gleichung

bisher: Herleitung aus der entsprechenden Langevin-Gl., dann Ablesen der Kramers-Moyal-Koeff.

Langevin: $\dot{\underline{r}}_i = -\frac{1}{\gamma m} \nabla_i U(\{\underline{r}^N\}) + \gamma^{-1} \underline{f}_i(t)$

$\uparrow$ Wechselwirkungen, externes Potential

Smoluchowski-Gl.:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\},t) = D \sum_{i=1}^{N} \nabla_i \left(\beta \nabla_i U(\{\underline{r}^N\}) + \nabla_i\right) P(\{\underline{r}^N\},t)$$

Alternative Herleitung:

Ausgangspunkt

- Langevin-Gl.

- Annahme: i) im Limes $t \to \infty$ erhält man die Gleichgewichtsverteilung

also $$\lim_{t\to\infty} P(\{\underline{r}^N\}, t) = P^{eq}(\{\underline{r}^N\})$$
$$= \alpha\, e^{-\beta U(\{\underline{r}^N\})}$$

kanon. Verteilung

(diese Annahme ist natürlich nur sinnvoll, falls U zeitunabhängig!)

(ii) Die Wahrsch. dichte erfüllt die Kontinuitätsgl.
(Wahrsch.-Erhaltung!)

$\Rightarrow$ Kontinuitätsgl.

$$\int_W d\underline{X}\ \frac{\partial}{\partial t} P(\underline{X}, t)$$

"3N-dim "Volumen"-Integral über Raum der dyn. Variable

$\underline{X}(t) = \{\underline{r}^N(t)\}$

Vektor mit 3N Komponenten

$$= -\int d\underline{S}\ \underbrace{\dot{\underline{X}}(t)\, P(\underline{X}, t)}_{\text{Strom}}$$

Integral über Oberfläche

(Ansatz!)

analog zu E-Dyn: $\underline{j} = \rho \underline{v} = \rho \dot{\underline{x}}$

$$= -\int_W d\underline{X}\ \nabla_{\underline{X}}\ \dot{\underline{X}}(t) P(\underline{X}, t)$$

Gauss

$\Rightarrow$ differentielle Form

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\underline{X}, t) = -\nabla_{\underline{X}} \cdot \left(\dot{\underline{X}}(t) P(\underline{X}, t) \right)$$

'Divergenz'

$$\dot{\underline{X}}(t) = \{\dot{\underline{r}}^N\}$$

Benutze nun die Langevin Gl. $\dot{\underline{r}}_i = -\frac{1}{\gamma m} \nabla U + \gamma^{-1} \underline{f}_i(t)$ stochast.

Setze

$$f_i(t) = \underline{F}_i^{\text{Brown}}$$

„Brownsche Kraft"

$$\Rightarrow \dot{\underline{X}}(t) = -\frac{1}{\gamma m} \nabla U + \frac{1}{\gamma} \underline{F}^{\text{Brown}}$$

Einsetzen in Kontinuitätsgl.

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\}, t) = \sum_{i=1}^{N} \nabla_i \left(\frac{1}{\gamma m} \nabla_i U - \frac{1}{\gamma} \underline{F}_i^{\text{Brown}} \right) P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

$$= -\sum_{i=1}^{N} \nabla_i \cdot \underline{J}_i$$

mit $\underline{J}_i = -\left(\frac{1}{\gamma m} \nabla_i U - \frac{1}{\gamma} \underline{F}_i^{\text{Brown}} \right) P(\{\underline{r}^N\}, t)$

Benutze nun Annahme (i): ($\Rightarrow$ Festlegung von $\underline{F}_i^{\text{Brown}}$!)

Im Limes $t \to \infty$ soll P zur Gleichgewichtsverteilung werden!

$$\underline{J}_i = 0$$

Einsetzen

$$\Rightarrow \; -\left(\frac{1}{\gamma m} D_i U - \gamma^{-1} \underline{F}_i^{\text{Brown}}\right) P^{eq}(\{\underline{r}^N\}) \overset{!}{=} 0$$

benutze noch: $\frac{k_B T}{\gamma m} = D \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\gamma m} = \frac{D}{k_B T}$

$$\Rightarrow \; \beta D \left(D_i U - \frac{k_B D}{\gamma D} \underline{F}_i^{\text{Brown}} \right) P^{eq}(\{\underline{r}^N\}) = 0$$

Lösung!

$$\frac{k_B T}{\gamma D} F_i^{Brownic} = -k_B T \nabla_i \ln P$$

$$\boxed{P^{eq} = \alpha e^{-\beta U}}$$

denn: $-k_B T \nabla_i \ln P^{eq}$

$$= -k_B T \frac{1}{P^{eq}} \nabla_i P^{eq}$$

$$= -k_B T \underbrace{\frac{1}{P^{eq}} \alpha e^{-\beta U}}_{1} (-\beta \nabla_i U)$$

$$= \nabla_i U$$

$\Rightarrow J_i = 0 \Rightarrow$ Damit $F_i^{Brownia}$ festgelegt

Einsetzen in

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{r_N\}, t) = \sum_{i=1}^{N} \nabla_i D$$

$$\cdot \left[\beta \nabla_i U + \nabla_i \ln P\right] P$$

benutze noch:

$$(\nabla_i \ln P)P = \left(\frac{1}{\cancel{P}}\nabla_i P\right)\cancel{P} = \nabla_i P$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t}P(\{\underline{r}^N\},t) = D\sum_{i=1}^{N}\nabla_i(\beta\nabla_i U + \nabla_i)P}$$

I.14. Reduktion der Smoluchowski-Gl.

Ziel: Beschreibung der Dynamik des wechselwirkenden, überdämpften Systems auf Basis einer Einteilchengleichung!!

(oder einer Gleichung für ein Mittelwert!)

(hierbei ist die Smoluchowski-Gl. unpraktisch, da man hier noch 3N Variablen (N Teilchen) hat!

Vorlkrdt:

betrachte statt $P(\{\underline{r}^N\},t)$ die

Zeitentwicklung der sog. Einteilchendichte

$$\hat{\rho}(\underline{r}_1,t) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{R}_i(t) - \underline{r}_1) \quad \text{Dichte-Operator}$$

hier: Ortsvektoren der Teilchen

Mittelwert:

$$\rho(\underline{r}_1,t) = \sum_{i=1}^{N} \langle \delta(\underline{R}_i(t) - \underline{r}_1) \rangle_{\leftarrow \text{Zeitmittelwert}}$$

Eigenschaften:

- Normierung:

$$\int_V d\underline{r}_1 \; \rho(\underline{r}_1,t) = N$$

• Definition über die N-Teilchen Wahrsch.-Dichte

$$\rho(\underline{r}_1, t) = N \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \, P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

$$\left\langle \sum_{i_1=1}^{N} \sum_{i_2=1}^{N} \ldots \sum_{i_N=1}^{N} \delta(\underline{r}_1 - \underline{R}_{i_1}(t)) \, \delta(\underline{r}_2 - \underline{R}_{i_2}(t)) \ldots \delta(\underline{r}_N - \underline{R}_{i_N}(t)) \right\rangle$$

Wie hängt $\rho(\underline{r}_1, t)$ von der Zeit ab?

(Bem: In System mit Orientierungsfreiheitsgraden:

$$\rho(\underline{r}_1, t) \rightarrow \rho(\underline{r}_1, \omega_1, t)$$

Winkel-Freiheitsgrade

Def. von Orientierungsordnungsparameter, z.B. mittleres Moment:

$$\underline{M}(\underline{r}_1, t) = \int d\omega_1 \, \rho(\underline{r}_1, \omega_1, t) \, \underline{m}(\omega_1)$$

Idee: Integriere die Smoluchowski-Gl. über $r_2, r_3, \ldots, r_N$

$$\Rightarrow \int d\underline{r}_2 \cdots \int d\underline{r}_N \frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

$$= D \int d\underline{r}_2 \cdots \int d\underline{r}_N \sum_{i=1}^{N} \nabla_i (\nabla_i + \beta \nabla_i u) P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

Linke Seite: vertausche Zeitableitung und Integration

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{N} \rho^{(1)}(\underline{r}_1, t)$$

$$= D \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \sum_{i=1}^{N} \nabla_i \cdot \Big(\underbrace{\nabla_i P + \beta P \nabla_i U}_{-\frac{1}{D} \underline{J}_i} \Big)$$

Schreibe rechte Seite um mit den

Strömen $\underline{J}_i = -D(\nabla_i P + \beta P \nabla_i U)$

und behandle den Term $i=1$ separat

$$\Rightarrow \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial t} \rho^{(1)}(\underline{r}_1, t)$$

$$= -\nabla_1 \cdot \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \, \underline{J}_1(\{\underline{r}^N\}, t) \qquad (1)$$

$$- \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \sum_{i=2}^{N} \nabla_i \cdot \underline{J}_i(\{\underline{r}^N\}, t) \qquad (2)$$

Betrachte zunächst ②

Für jeden der N-1 Terme in der Summe können wir eines der Integrale durch den Gauss'sche Integralsatz ersetzen!

z.B. $i=2$

$$\int d\underline{r}_2 \cdots \int d\underline{r}_N \, \nabla_2 \cdot \underline{J}_2(\underline{r}_1, \ldots, \underline{r}_N)$$

$$= \int d\underline{r}_3 \cdots \int d\underline{r}_N \, \underline{J}_2(\underline{r}_1, \underline{r}_2\Big|_{-\infty}^{\infty}, \underline{r}_3, \ldots, \underline{r}_N)$$

Strom $\underline{J}_2$ ausgewertet an Rändern des Volumens V_2

Benutze nun

$$\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\int d\underline{r}_1 \cdots \int d\underline{r}_N \, P(\{\underline{r}^N\}, t)}_{1} = 0$$

$$= - \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N \; \underbrace{\nabla \cdot \underline{J}}_{\sum_{i=1}^{N} \nabla_i \cdot \underline{J}_i}$$

$\Rightarrow$ Der totale Strom $\underline{J}$ bzw. seine Normalkomponente müssen am Rand verschwinden!

Dieses sollte für jedes Teilchen i gelten

$$\underline{J}_i \Big|_{\text{Rand}} = 0$$

alle Teilchen sollten irgendwo im Volumen sein!

$\Rightarrow$ alle Terme der Art

$$\underline{J}_2 \left(\underline{r}_1, \underline{r}_2 \Big|_{-\infty}^{\infty}, \underline{r}_3, \dots, \underline{r}_N \right) = 0$$

(analog für $i = 3, \dots, N$)!

$\Rightarrow$ Das ganze Integral ② ist Null

Es bleibt:

$$\frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r}_1,t) = \overbrace{-\nabla_1\cdot\int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N\, \underline{J}_1(\{\underline{r}^N\},t)}^{*}$$

Einsetzen von $\underline{J}_1$

$\Rightarrow$ Rechte Seite:

$$-\nabla_1(-D)\int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \left(\nabla_1 P + \beta P \nabla_1 u\right)$$

$$= D\nabla_1^2 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N\, P(\{\underline{r}^N\},t)$$

$$+ D\beta\nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N\, P\nabla_1 u(\{\underline{r}^N\},t)$$

$$\text{Rechte Seite} = \frac{1}{N} D\nabla_1^2 \rho(\underline{r}_1,t)$$

$$+ D\beta\nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N\, P\nabla_1 u$$

Mit linker Seite:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r}_1,t) = D \nabla_1^2 \rho(\underline{r}_1,t) + D \beta N \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \cdots \int d\underline{r}_N \left[P(\{\underline{r}^N\},t) \cdot \nabla_1 U(\{\underline{r}^N\},t) \right]$$

Man sieht:

Im Falle $U=0$ (keine Wechselwirkungen, keine äußeren Kräfte)

folgt die Diffusionsgleichung!

— konsistent mit der Erwartung