

11.4. Die Fokker-Planck-Gleichung

a) Kramers-Moyal-Entwicklung:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = L_{KM}(x,t) P(x,t) \quad (11.26)$$

mit $L_{KM} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n [D^{(n)}(x,t) \dots]$

... Kramers-Moyal-(Vorwärts)-Entwicklung

NB: Propagator $P(x,t|x',t')$... Lsg. von (11.26) mit Anfangsbed. $P(x,t') = \delta(x-x')$!

• Pawula-Theorem (o.B.)

$$P(x,t) \geq 0 \text{ ... positiv definit} \iff \begin{cases} \text{(i) } D^{(n)} = 0, n \geq 3 \\ \text{(ii) unendliche Anzahl von } D^{(n)} \neq 0 \end{cases} \quad (11.30)$$

Fall (i): $D^{(n)}(x,t) = 0, n \geq 3$

(11.26) \rightarrow Fokker-Planck/Vorwärts-Kolmogorov Gl.

b) Fokker-Planck-Gleichung:

• Verallgemeinerung auf mehrere Variable: $\underline{x} = (x_1, \dots, x_N)$

o.B.

$$\frac{\partial P(\underline{z},t)}{\partial t} = L_{FP}(\underline{z},t) P(\underline{z},t) \quad (11.31)$$

mit $L_{FP} = -\frac{\partial}{\partial x_i} D_i^{(1)}(\underline{z},t) + \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} D_{ij}(\underline{z},t)$

Bem: $\underline{D}^{(1)}, \underline{D} = \underline{D}^{(2)} \dots$ Kramers-Moyal-Koeffizienten
[s. (10.35), (10.36) / (11.17), (11.18)]

bestimmen stochast. Prozeß vollständig!

• Formulierung als Kontinuitätsgl.: $\int P(\underline{z},t) d^N x = 1!$

$$\frac{\partial P(\underline{z},t)}{\partial t} = -\text{div } \underline{j} = -\frac{\partial}{\partial x_i} j_i \quad (11.32)$$

mit $j_i \stackrel{(11.31)}{=} \left(D_i^{(1)} - \frac{\partial}{\partial x_j} D_{ij} \right) P(\underline{z},t)$

c) Beispiele:

(i) Brown'sches Teilchen:

• mit Trägheit und äußere Kraft $F(x) = -\frac{\partial}{\partial x} U$, "1D":

$$\begin{aligned} \dot{x} &= v \\ \dot{v} &= \frac{1}{m} [-\gamma v + F(x) + \sqrt{2k_B T} T(t)] \\ \text{mit } \langle T(t) T(t') \rangle &= \delta(t-t') \end{aligned} \quad (M.33)$$

NB: (1) $\sqrt{2k_B T}$ wegen FD-Theorem

(2) 2 stochast. Variable x, v

• Vgl. mit (M.19): $\dot{x}_i = h_i + g_{ij} T_j(t)$

$$\rightarrow T_x = 0, T_v = T \quad (M.34)$$

$$h_x = v, h_v = -\frac{1}{m} [\gamma v - F(x)]$$

$$g_{xx} = 0 = g_{xv} = g_{vx} = 0, g_{vv} = \frac{\sqrt{2k_B T}}{m}$$

aus (M.20) bzw. (M.21):

$$\rightarrow D_x^{(1)} = h_x = v, D_v^{(1)} = h_v = -\frac{1}{m} [\gamma v - F(x)] \quad (M.35)$$

$$D_w = \frac{1}{2} g_{vv}^2 = \frac{k_B T}{m^2}$$

• also: FP-Gl. für $P(x, v, t)$:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \left[-\frac{\partial}{\partial x} v + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial v} [\gamma v - F(x)] + \frac{k_B T}{m^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] P(x, v, t) \quad (M.36)$$

... (kleine) Kramers-Gleichung

• Lsg. im stationären Fall:

$$\frac{\partial P_{\text{st}}}{\partial t} = 0 \rightarrow$$

$$\begin{aligned} P_{\text{st}} &\sim e^{-E/k_B T} \\ \text{mit } E &= -\frac{m}{2} v^2 + U(x) \end{aligned} \quad (M.37)$$

... Boltzmann-Verteilung

Beweis: Zeige selbst

• ohne äußere Kraft: FP-Gl. für $P(v, t) = \int P(x, v, t) dx$

mit $\int (M.36) dx$ und $\int \frac{\partial}{\partial x} P(x, v, t) dx = P(x, v, t) \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$

$$\xrightarrow{F(x)=0} \frac{\partial P(v, t)}{\partial t} = \left[\frac{k_B T}{m} \frac{\partial}{\partial v} v + \frac{k_B T}{m^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] P(v, t) \quad (M.38)$$

"Diffusion im Geschw.raum"

(ii) Kolloiddynamik ohne Trägheit: $t > \tau_B \dots$ Brownsche Zeitskala
 \Rightarrow Impulsrelaxationszeit

• Langevin-Gl.:

$$\underline{U} = \dot{\underline{X}} = \underline{\mu} [\underline{F} + \underline{I}(t)]$$

$$\text{mit } \langle \underline{I}(t) \otimes \underline{I}(t') \rangle = 2k_B T \underline{\mu}^{-1} \delta(t-t')$$

NB: $\underline{\mu} = \underline{\mu}(\underline{X})$

• Kramers-Moyal-Entw. Koeff.:

$$(10.36) \& (10.37) \rightarrow \underline{D}^{(n)}(\underline{X}) = \frac{1}{n!} \underline{D} \underline{F} + \text{div } \underline{D}$$

$$\underline{D}(\underline{X}) = k_B T \underline{\mu}$$

• also FP-Gl. = Smoluchowski-Gl. für $P(\underline{X}, t)$:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \underline{\nabla} \cdot [\underline{D}^{(n)}(\underline{X}) P(\underline{X}, t)] + \nabla_i \nabla_j [D_{ij}(\underline{X}) P(\underline{X}, t)] \quad (11.35)$$

• mit $\nabla_i \nabla_j [D_{ij}(\underline{X}, t) P(\underline{X}, t)] = \nabla_i [D_{ij} \nabla_j P + \underbrace{(\nabla_j D_{ij})}_{\text{hebt sich gegen}} P]$

randschind. Drift in $\underline{D}^{(n)}(\underline{X})$ weg

$$\rightarrow \frac{\partial P}{\partial t} = \underline{\nabla} \cdot [\underline{D} (- \frac{1}{k_B T} \underline{F} + \underline{\nabla}) P] \quad \text{vgl. (10.49)!}$$

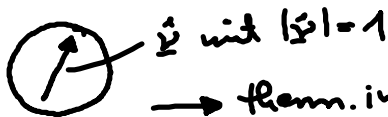
also: systematischer & heuristischer Weg \rightarrow gleiche Smoluchowski-Gl.

d) Rotationsdiffusion:

• Motivation: (i) weiteres Bsp.

(ii) Methode lernen, um FP-Gl. zu lösen

• Geometrie: Kugel mit interner Orientierung $\hat{\underline{v}}$ in Flüssigkeit



$\hat{\underline{v}}$ mit $|\hat{\underline{v}}| = 1$
 \rightarrow therm. induzierter Zufallsweg auf Einheitskugel



• Stokes-Reibung: $\left. \begin{aligned} \underline{\Omega} &= \mu_0 \underline{\mu} \\ \mu_0 &= \frac{1}{8\pi\eta a^3} \end{aligned} \right\} (4.28)$

• Smoluchowski-Gl. für $P(\hat{\underline{v}}, t)$:

(i) Kontinuitätsgl.:

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \nabla_r \cdot j = 0 \quad (11.40)$$

$$\text{mit } \nabla_r = e_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{e_\varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (11.41)$$

... Nabla-Operator im Winkelraum

(ii) Winkel diffusionsstrom:

$$j = -D_0 \nabla_r P \quad \text{mit } D_0 = k_B T \mu_0 \quad (11.42)$$

... Einstein-Relation

$$(11.42) \text{ in } (11.40) \rightarrow \boxed{\frac{\partial P(\vartheta, t)}{\partial t} = D_0 \nabla_r^2 P(\vartheta, t)} \quad (11.43)$$

... Debye-Gl. = Diffusions-Gl. auf Einheitskugel

• Eigenschaften von $L_{FP} = D_0 \nabla_r^2$?
 → Verbindung zur Drehimpulsalgebra der QM:

(i) Drehimpuls:

$$\underline{L} = \underline{r} \times \underline{p} = r e_r \times \frac{\hbar}{i} \nabla = \frac{\hbar}{i} \underline{\vartheta} \times \nabla_r \quad (11.44)$$

$$\nabla = e_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \nabla_r$$

$$e_r = \underline{\vartheta}$$

$$(ii) \nabla_r^2 = -\frac{1}{\hbar^2} \underline{L}^2 \quad (11.45)$$

Beweis: $-\frac{1}{\hbar^2} \underline{L}^2 = (\underline{\vartheta} \times \nabla_r) \cdot (\underline{\vartheta} \times \nabla_r) \stackrel{\text{Skalarprodukt}}{=} [(\underline{\vartheta} \times \nabla_r) \times \underline{\vartheta}] \cdot \nabla_r$

$[(\underline{b} \times \underline{c}) \times \underline{a}] = \underline{c}(\underline{b} \cdot \underline{a}) - \underline{b}(\underline{c} \cdot \underline{a})$

$$= [\nabla_r (\underline{\vartheta} \cdot \underline{\vartheta}) - \underline{\vartheta} (\nabla_r \cdot \underline{\vartheta})] \cdot \nabla_r$$

$$= \nabla_r^2 + \underbrace{\nabla_r (\underline{\vartheta} \cdot \underline{\vartheta})}_{=0} \cdot \nabla_r - (\nabla_r \cdot \underline{\vartheta}) \underbrace{\underline{\vartheta} \cdot \nabla_r}_{=0} - \underline{\vartheta} \underbrace{\nabla_r \cdot \nabla_r}_{=0}$$

wegen $\nabla_r (\underline{\vartheta} \cdot \underline{\vartheta}) = 0 = 2(\nabla_r \underline{\vartheta}) \cdot \underline{\vartheta}$ qed

(iii) Eigenwertproblem: bekannt für \underline{L}^2

$$\xrightarrow{(11.45)} \boxed{\nabla_r^2 Y_{lm}(\vartheta) = -l(l+1) Y_{lm}(\vartheta)} \quad (11.46)$$

↑ Kugelflächenfunktionen

(iv) Vollständigkeitsrelation:

$$\boxed{\delta(\vartheta - \vartheta') = \sum_{lm} Y_{lm}^*(\vartheta) Y_{lm}(\vartheta')} \quad (11.47a)$$

(v) Orthonormierung:

$$\boxed{\int Y_{lm}^*(\vartheta) Y_{l'm'}(\vartheta) d\vartheta = \delta_{ll'} \delta_{mm'}} \quad (11.47b)$$

formale Lsg. der Debye-Gl.:

$$P(\hat{\psi}, t) = e^{D_0 \nabla_r^2 (t-t')} P(\hat{\psi}, t') \quad (11.48)$$

zeitentwicklungsoperator
Anfangsverteilung bei t'

Beweis: $\frac{\partial P}{\partial t} = D_0 \nabla_r^2 P(\hat{\psi}, t)$ gel

Propagator: mit $P(\hat{\psi}, t') = \delta(\hat{\psi} - \hat{\psi}')$

$$P(\hat{\psi}, t | \hat{\psi}', t') = e^{D_0 \nabla_r^2 (t-t')} \delta(\hat{\psi} - \hat{\psi}')$$

$$\stackrel{(11.47)}{=} \sum_{lm} e^{D_0 \nabla_r^2 (t-t')} Y_{lm}^*(\hat{\psi}) Y_{lm}(\hat{\psi}')$$

$$\stackrel{(11.46)}{\Rightarrow} P(\hat{\psi}, t | \hat{\psi}', t') = \sum_l e^{-D_0 l(l+1)(t-t')} \sum_m Y_{lm}^*(\hat{\psi}) Y_{lm}(\hat{\psi}')$$

Addition
Subtraktion

$$\sum_l e^{-D_0 l(l+1)(t-t')} \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\hat{\psi} \cdot \hat{\psi}') \quad (11.49)$$

Zeitkorrelationsfkt.:

Berechne $\langle Y_{lm}^*[\hat{\psi}(t)] Y_{l'm'}[\hat{\psi}(0)] \rangle$

$$= \iint Y_{lm}^*(\hat{\psi}) P(\hat{\psi}, t | \hat{\psi}', t') P(\hat{\psi}', t'=0) Y_{l'm'}(\hat{\psi}') d\hat{\psi} d\hat{\psi}'$$

mit $P(\hat{\psi}', t'=0) = \frac{1}{4\pi}$... Gleichverteilung im them. GG

& (11.49) & (11.47b) & $t'=0$

$$\rightarrow \langle \dots \rangle = \frac{1}{4\pi} \sum_{l''} \sum_{m''} e^{-D_0 l''(l''+1)t} \delta_{ll''} \delta_{mm''} \delta_{l'l''} \delta_{m'm''}$$

$$\Rightarrow \langle Y_{lm}^*[\hat{\psi}(t)] Y_{l'm'}[\hat{\psi}(0)] \rangle = \frac{1}{4\pi} e^{-D_0 l(l+1)t} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (11.50)$$

• Zufallsweg:

$$\text{mit } \langle \hat{\psi}(t) \cdot \hat{\psi}(0) \rangle = \langle P_l [\hat{\psi}(t) \cdot \hat{\psi}(0)] \rangle$$

$$\stackrel{\substack{\text{Addition} \\ \text{Reihen} \\ l=1}}{=} \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-l}^l \langle Y_m^* [\hat{\psi}(t)] Y_m [\hat{\psi}(0)] \rangle$$

$$\langle \hat{\psi}(t) \cdot \hat{\psi}(0) \rangle = e^{-2D_0 t} \quad (11.51)$$

mittlere quadraf. Winkelverschiebung:

$$\langle |\hat{\psi}(t) - \hat{\psi}(0)|^2 \rangle = 2 [1 - \langle \hat{\psi}(t) \cdot \hat{\psi}(0) \rangle] \quad (11.52)$$

$$\stackrel{(11.51)}{=} 4D_0 t$$

$$t \ll D_0^{-1}$$

