

11.4 Die Fokker-Planck-Gleichung

$$\rightarrow \boxed{\begin{aligned} \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} &= L_{KM}(x,t) P(x,t) \\ \text{mit } L_{KM} &= \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n [D^{(n)}(x,t)\dots] \end{aligned}} \quad (11.26)$$

... Kramers-Moyal-(Vorwärts)-Entwicklung
 $\hat{=}$ „propagiert vorwärts in der Zeit!“

• Berechnung von:

(i) Momente: $\langle x^n(t) \rangle = \int x^n P(x,t) dx \quad (11.27)$

(ii) Zeitkorrelationsfunktion:

$$\begin{aligned} \langle x(t)x(t') \rangle &= \iint x x' \underbrace{P(x,t; x', t')}_{\substack{\text{Wahrscheinl. } x \text{ zeit und} \\ x' \text{ zeit' anzutreffen!}}} dx dx' \\ &= \iint x x' P(x,t|x', t') P(x', t') dx dx' \quad (11.28) \end{aligned}$$

[vgl. Kap. 9.3]

NB: im therm. GG: $P(x', t') \sim e^{-E(x')/k_B T}$

• Kramers-Moyal-(Rückwärts)-Entwicklung: o.B.

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial P(x,t|x', t')}{\partial t'} &= -L_{KM}^+(x', t') P(x,t|x', t') \\ \text{mit adj. Operatr. } L_{KM}^+(x', t') &= \sum_{n=1}^{\infty} D^{(n)}(x', t') \left(\frac{\partial}{\partial x'}\right)^n \end{aligned}} \quad (11.29)$$

... „propagiert rückwärts in der Zeit!“

NB: L_{KM}^+ adjungiert zu L_{KM} aus (11.26)!

Beweis: Berechne

$$\langle g(x) | L_{KM} | f(x) \rangle$$

$$\xrightarrow{\text{ein Summ}} \langle g(x) | \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n D^{(n)}(x) | f(x) \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \int g(x) \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \delta^n(x) f(x) dx \\
&= \int \underbrace{\left(-\frac{\partial}{\partial x}\right) \left[g(x) \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^{n-1} \delta^{(n)}(x) f(x) \right]}_{=0 \text{ mit } g(\pm\infty)=0} dx \\
&\quad + \int \left[\frac{\partial}{\partial x} g(x)\right] \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^{n-1} \delta^{(n)}(x) f(x) dx \\
&\quad \vdots \\
&= \int \left[\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^n g(x)\right] \delta^{(n)}(x) f(x) dx \quad \text{qed}
\end{aligned}$$

• Pawula-Theorem: (o.B.)

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

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

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

b) Fokker-Planck-Gleichung:

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

o.B.
$$\frac{\partial P(\underline{x},t)}{\partial t} = L_{FP}(\underline{x},t) P(\underline{x},t) \quad (11.31)$$
mit
$$L_{FP} = -\frac{\partial}{\partial x_i} D_i^{(1)}(\underline{x},t) + \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} D_{ij}(\underline{x},t)$$

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

bestimmen stochast. Prozess vollständig!

• Formulierung als Kontinuitätsgl.: $\int P d^N x = 1$

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

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

c) Beispiele:

(i) Brownsches Teilchen

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

$$\begin{aligned} \dot{x} &= v \\ \dot{v} &= \frac{1}{m} [-\gamma v + F(x) + \sqrt{2k_B T \gamma} T'(t)] \quad (11.33) \\ \text{mit } \langle T(t) T(t') \rangle &= \delta(t-t') \end{aligned}$$

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

(2) 2 stochast. Variable x, v

• Vgl. mit (11.13): $\dot{x}_i = h_i + g_{ij} T_j(t)$

$$\longrightarrow T_x = 0 \quad T_v = T \quad (11.34)$$

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

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

aus (11.20) bzw (11.21):

$$\longrightarrow D_x^{(1)} = h_x = v \quad D_v^{(1)} = h_v = -\frac{\gamma}{m} [v - F(x)]$$

$$[D_{ij} = \frac{1}{2} g_{ik} g_{jk}] \quad D_{vv} = \frac{1}{2} g_{vv}^2 = \frac{k_B T \gamma}{m^2}$$

• also: FP-Gr. für $P(x, v, t)$:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \left[-\frac{\partial}{\partial x} v + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial v} [\gamma v - F(x)] + \frac{k_B T \gamma}{m^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] P(x, v, t) \quad (11.36)$$

... (Klein)-Kramers-Gleichung

• Lsg. im stationären Fall:

$$\frac{\partial P_{\text{stat}}}{\partial t} = 0 \longrightarrow \begin{aligned} P_{\text{stat}} &\sim e^{-E/k_B T} \\ \text{mit } E &= -\frac{m}{2} v^2 + U(x) \end{aligned} \quad (11.37)$$

... Boltzmann-Verteilung

Beweis: Zeige selbst

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

mit $\int (11.36) dx$ und $\int \frac{\partial}{\partial x} P(x,v,t) = P(x,v,t) \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$

$$\underline{F(x)=0} \rightarrow \boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = \left[\frac{\gamma}{m} \frac{\partial}{\partial v} v + \frac{k_B T \gamma}{m^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] P(v,t)} \quad (11.38)$$

„Diffusion im Geschw.raum“

(ii) Kolloiddynamik ohne Trägheit:

$t > \tau_B \dots$ Brownsche
Zeitskala
 \rightarrow Impuls relaxationszeit

• Langevin-Gl.:

$$\underline{u} = \underline{\dot{x}} = \underline{M} [\underline{F} + \underline{\Gamma}(t)]$$

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

NB: $\underline{M} = \underline{M}(x)$

• Kramers-Moyal-Entw. Koef.

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

$$\underline{D}(x) = k_B T \underline{M}$$

• also FP-Gl. = Smoluchowski-Gl. für $P(x,t)$:

$$\boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = -\underline{\nabla} \cdot [\underline{D}^{(n)}(x) P(x,t)] + \nabla_i \nabla_j [D_{ij}(x) P(x,t)]} \quad (11.39)$$

$$\text{mit } \nabla_i \nabla_j [D_{ij}(x) P(x,t)] = \nabla_i [\underline{D}_{ij} \nabla_j P + \underbrace{(\nabla_i D_{ij})}_{\text{div } \underline{D}} P]$$


hebt sich gegen räuml-
ind. Drift in $\underline{D}^{(n)}(x)$ weg

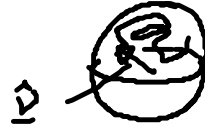
$$\rightarrow \underline{\frac{\partial P}{\partial t} = \underline{\nabla} \cdot [\underline{D} (-\frac{1}{k_B T} \underline{F} + \underline{\nabla}) P]} \quad \text{vgl. (10.49)}$$

also: systematische & heuristische Weg \rightarrow gleiche Smoluchowski-Gl. (10.49)

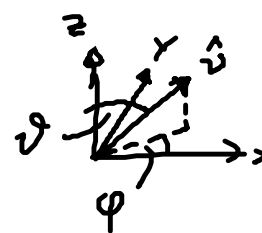
d) Rotationsdiffusion

- Motivation: (i) weiteres Bsp.
(ii) Methode kennen lernen, um FP-Gl. zu lösen
- Geometrie: Kugel mit interner Verragsrichtung $\hat{\Omega}$ in Flüssigkeit.

 $\hat{\Omega}$ mit $|\hat{\Omega}| = 1$
 \rightarrow them. induzierte Zufallsweg auf
 Einheitskugel



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

- Smoludowski-Gl. für $P(\hat{\Omega}, t)$: 

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

mit
$$\nabla_r = \mathbf{e}_\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\mathbf{e}_\varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (11.41)$$

... 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) in (11.40) \rightarrow
$$\frac{\partial P(\hat{\Omega}, t)}{\partial t} = D_0 \nabla_r^2 P(\hat{\Omega}, t) \quad (11.43)$$

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

- Eigenschaften von $L_{FP} = D_0 \nabla_r^2$?

\rightarrow Verbindung zur Drehimpulsalgebra der QM:

(i) Drehimpuls:

$$\underline{L} = \underline{r} \times \underline{p} = r \underline{e}_r \times \frac{\hbar}{i} \underline{\nabla} = \frac{\hbar}{i} \hat{\underline{r}} \times \underline{\nabla}_r$$

$$\underline{\nabla} = \underline{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \underline{\nabla}_r$$

$$\underline{e}_r = \hat{\underline{r}}$$

(ii) $\nabla_r^2 = -\frac{1}{\hbar^2} \underline{L}^2$ (11.45) [Beweis: selber]

(iii) Eigenwertproblem: bekannt für (11.45)

(11.45) $\rightarrow \nabla_r^2 Y_{lm}(\hat{\underline{r}}) = -l(l+1) Y_{lm}(\hat{\underline{r}})$ (11.46)

Kugelharmonische

(iv) Vollständigkeitsrelation:

$$\delta(\hat{\underline{r}} - \hat{\underline{r}}') = \sum_{lm} Y_{lm}^*(\hat{\underline{r}}) Y_{lm}(\hat{\underline{r}}')$$
 (11.47a)

(v) Orthogonalität:

$$\int Y_{lm}^*(\hat{\underline{r}}) Y_{l'm'}(\hat{\underline{r}}) d\hat{\underline{r}} = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$
 (11.47b)

• Formale Lsg. der Debye-Gl.:

$$P(\hat{\underline{r}}, t) = e^{\underbrace{D_0 \nabla_r^2}_{\text{„Zeitentwicklungsoperator“}} (t-t')} \underbrace{P(\hat{\underline{r}}, t')}_{\text{„Anfangsverteilung bei t'“}}$$

„Zeitentwicklungsoperator“

Beweis: $\frac{\partial P}{\partial t} = D_0 \nabla_r^2 P(\hat{\underline{r}}, t)$ qed

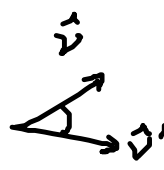
• Propagator: mit $P(\hat{\vartheta}, t' | \hat{\vartheta}', t') = \delta(\hat{\vartheta} - \hat{\vartheta}')$

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

$$= \sum_{lm} \underbrace{e^{D_0 \nabla_r^2 (t-t')}}_{\substack{\text{Addition} \\ \text{Herren}}} Y_{lm}^*(\hat{\vartheta}) Y_{lm}(\hat{\vartheta}')$$

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

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



• Zeitkorrelationsfkt:

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

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

mit $P(\hat{\vartheta}', t'=0) = \frac{1}{4\pi} \dots$ Gleichverteilung

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

⋮

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

(11.50)

• Zufallsweg:

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

Addition
Herren $\frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 \langle Y_{lm}^*[\hat{\vartheta}(t)] Y_{lm}[\hat{\vartheta}(0)] \rangle$

$$\langle \hat{\vartheta}(t) \cdot \hat{\vartheta}(0) \rangle \stackrel{(11.50)}{=} \sum_{l=1} e^{-2D_0 t} \quad (11.51)$$

mittlere quadrat. Winkelverschiebung:

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

$\stackrel{11.51}{=} 2 [1 - \sum_{l=1} e^{-2D_0 t}]$
 $t \ll D_0^{-1}$

Ende