

# 11.4 Die Fokker-Planck-Gleichung

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

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

... 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:

$$\langle x(t)x(t') \rangle = \iint x x' \underbrace{P(x,t; x', t')}_{\substack{\text{Wahrscheinl. } x \text{ zeit und} \\ x' \text{ zeit' anzutreffen!}}} dx dx'$$

$$= \iint x x' P(x,t|x', t') P(x', t') dx dx' \quad (11.28)$$

[vgl. Kap. 9.3]

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

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

$$\frac{\partial P(x,t|x', t')}{\partial t'} = -L_{KM}^+(x', t') P(x,t|x', t') \quad (11.29)$$

$$\text{mit adj. Operatr. } L_{KM}^+(x', t') = \sum_{n=1}^{\infty} D^{(n)}(x', t') \left(\frac{\partial}{\partial x'}\right)^n$$

... „propagiert rückwärts in der Zeit!“

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

Beweis: Berechne

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

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

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

• Pawlak-Theorem: (o.B.)

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

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

(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  
[s. (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  $\int \frac{\partial}{\partial x} P(x,v,t) = P(x,v,t) \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$

$F(x)=0 \rightarrow$

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

„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. Koeff.

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

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

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

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

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


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

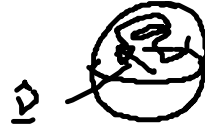
$$\rightarrow \frac{\partial P}{\partial t} = \underline{\nabla} \cdot [\underline{D} (-\frac{1}{k_B T} \underline{F} + \underline{\nabla}) P] \quad \text{vgl. (10.49)}$$

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

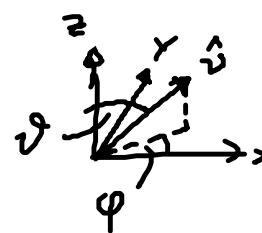
## d) Rotationsdiffusion

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

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

... Nabla-Operator im Winkelraum

(ii) Winkel diffusionsstrom:

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

Kugelglochfunktionen

(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.:

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

„zeitendrucklgs-Operator“

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

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

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

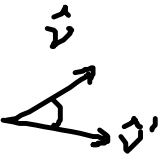
$$= \sum_{lm} \underbrace{e^{D_0 \nabla_r^2 (t-t')}}_{\substack{\text{Addition} \\ \text{Theorem}}} Y_{lm}^*(\hat{\vartheta}) Y_{lm}(\hat{\vartheta}')$$

(11.46)

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

Addition  
Theorem

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



• Zeitkorrelationsfkt:

Berechne:  $\langle Y_{lm}^*[\hat{\vartheta}(t)] Y_{lm}[\hat{\vartheta}(0)] \rangle$

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

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

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

⋮

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

(11.50)

• Zufallsweg:

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

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

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

mittlere quadrat. Winkelverschiebung:

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

$$\stackrel{11.51}{=} \sum_{l=1}^{-1} 4D_0 t$$

$t \ll D_0^{-1}$

Ende