

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

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

bestimmen stochast. Prozess vollständig!

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

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

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 $F(x) = -\frac{\partial U}{\partial x}$, 1D:

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

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

(2) 2 stoch. Variable x, v

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

$$\rightarrow T_x = 0, T_v = T \quad (11.34)$$

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

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

aus (11.20) bzw (11.21):

$$\rightarrow D_x^{(a)} = h_x = v, D_v^{(a)} = h_v = -\frac{1}{m} [\gamma v - F(x)] \quad (11.35)$$

$$D_w = \frac{1}{2} g_w^2 = \frac{k_B T \gamma}{m^2}, D_{ij} = 0 \text{ sonst}$$

• also FP-Gl. für $P(x, v, t)$:

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

... (Klein)-Kramers-Gleichung

• Lsg. im stationären Fall:

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

... Boltzmann-Verteilung

Beweis: zeige selbst / klar

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

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

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

• Diffusion im Geschw.raum

(ii) Kolloiddynamik ohne Trägheit:

$t > \tau_B$... Braune Zeitskala
 \Rightarrow Impulsrelaxationszeit

• Lagev. - Gl.:

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

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

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

• Kramers-Moyal-Entw. Koeff.:

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

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

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

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

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

hebt sich geg. raus -
 ind. Drift in $\underline{D}^{(n)}(\underline{X})$ weg

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


also: systematischer & heuristischer Weg \rightarrow gleiche Smoluchowski-Gl. (10.49)

d) Rotationsdiffusion:

• Motivation: (i) weiteres Beispiel

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

• Geometrie: Kugel mit interner Verrundung $\hat{\underline{\nu}}$ in Flüssigkeit.

 $\hat{\underline{\nu}}$ mit $|\hat{\underline{\nu}}| = 1$

bsp. Janssen-Teilchen

\rightarrow therm. induzierter Zufallsweg auf



Einheitskugel



• Stokes Reibung: $\frac{\Omega}{\mu_0} = \frac{M}{8\pi a^3}$ } (4.28)

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

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

mit $\nabla_r = \mathbf{e}_\vartheta \frac{1}{a} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\mathbf{e}_\varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ (11.41)

... Nabla-Operator im Winkelraum

(ii) Winkel diffusionsstrom

$\mathcal{J} = -D_0 \nabla_r P$ mit $D_0 = k_B T \mu_0$ (11.42)
 -- Einstein-Relation

(11.42) in (11.40):

$\frac{\partial P(\hat{\Omega}, t)}{\partial t} = D_0 \nabla_r^2 P(\hat{\Omega}, t)$ (11.43)

... Debye-Gl. \equiv Diffusions-Gl. auf Einheitskugel

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

→ Verbindung zur Drehimpuls algebra der QM:

(i) Drehimpuls:

$\underline{L} = \underline{r} \times \underline{p} = r \mathbf{e}_r \times \frac{\hbar}{i} \nabla_r = \frac{\hbar}{i} \hat{\Omega} \times \nabla_r$ (11.44)

$\nabla_r = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \nabla_\Omega$

$\mathbf{e}_r = \hat{\Omega}$

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

Beweis: selber

(iii) Eigenwertproblem: bekannt für L^2

$$(M.45) \rightarrow \left[\nabla_r^2 Y_{lm}(\hat{\Omega}) = -l(l+1) Y_{lm}(\hat{\Omega}) \right] \quad (M.46)$$

Kugelflächenfkt.

(iv) Vollständigkeitsrelation:

$$\left[\delta(\hat{\Omega} - \hat{\Omega}') = \sum_{lm} Y_{lm}^*(\hat{\Omega}) Y_{lm}(\hat{\Omega}') \right] \quad (M.47a)$$

(v) Orthonormierung:

$$\left[\int Y_{lm}^*(\hat{\Omega}) Y_{l'm'}(\hat{\Omega}) d\hat{\Omega} = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \right] \quad (M.47b)$$

formale Lsg. der Debye-Gl.:

$$\left[P(\hat{\Omega}, t) = e^{D_0 \nabla_r^2 (t-t')} P(\hat{\Omega}, t') \right] \quad (M.48)$$

+ Zeit-
wichtg. oper. + Anfangsverteilg bei t'

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

• Propagtr: mit $P(\hat{\Omega}, t') = \delta(\hat{\Omega} - \hat{\Omega}')$

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

$$\stackrel{(M.47)}{=} \sum_{lm} e^{D_0 \nabla_r^2 (t-t')} Y_{lm}^*(\hat{\Omega}) Y_{lm}(\hat{\Omega}')$$

$$(M.48) \rightarrow \left[P(\hat{\Omega}, t | \hat{\Omega}', t') = \sum_l e^{-D_0 l(l+1)(t-t')} \sum_m Y_{lm}^*(\hat{\Omega}) Y_{lm}(\hat{\Omega}') \right] \quad (M.49)$$

$$\stackrel{\text{Addition}}{=} \sum_l e^{-D_0 l(l+1)(t-t')} \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\hat{\Omega} \cdot \hat{\Omega}')$$

Reihe

• Zeitkorrelationsfkt:

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

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

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

& (M.49) & (M.47b) & $t'=0$

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

$$\langle Y_{lm}^*[\hat{\vartheta}(t)] Y_{l'm'}[\hat{\vartheta}(0)] \rangle = \frac{1}{4\pi} e^{-D_0 l(l+1)t} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (M.50)$$

• Zufallsweg:

$$\text{mit } \langle \hat{\vartheta}(t) \cdot \hat{\vartheta}(0) \rangle = \langle P_1[\hat{\vartheta}(t) \cdot \hat{\vartheta}(0)] \rangle$$

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

$$\langle \hat{\vartheta}(t) \cdot \hat{\vartheta}(0) \rangle = e^{-2D_0 t} \quad (M.51)$$

mittlere quadratische Winkelverschiebung:

$$\langle |\hat{\vartheta}(t) - \hat{\vartheta}(0)|^2 \rangle = 2 [1 - \langle \hat{\vartheta}(t) \cdot \hat{\vartheta}(0) \rangle] \quad (M.52)$$

$$\approx 4D_0 t, \quad t \ll D_0^{-1}$$