

10.5 Smoluchowski-Gleichung

• heuristische Herleitung: $P(\underline{x}, t)$

(i) Erhaltungsgröße: $\int P(\underline{x}, t) d\{\underline{x}\} = 1$

$$\rightarrow \boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = -\text{div } \underline{j}} \quad (10.45)$$

... Kontinuitätsgl.

$\underline{j}(\underline{x}, t)$... Wahrscheinlichkeitsstromdichte

(ii) diffusiver Anteil:

$$\underline{j}^{(\text{diff})} = - \underline{D} \underline{\nabla} P \quad (10.46)$$

... 1. Ficksches Gesetz

$$\text{mit } \underline{D}(\underline{x}) = k_B T \underline{M}(\underline{x}) \quad (10.35)$$

(iii) Drift-Anteil: konvektiver Anteil von \underline{j} [s. Kap. 3.2]

$$\underline{j}^{(\text{drift})} = P \underline{u} = \underline{M} \underline{E} P \stackrel{(10.35)}{=} \frac{\underline{D}(\underline{x})}{k_B T} \underline{E} P \quad (10.47)$$

$$\Rightarrow \boxed{\underline{j}(\underline{x}, t) = \underline{j}^{(\text{drift})} + \underline{j}^{(\text{diff})} = - \underline{D} \left(-\frac{1}{k_B T} \underline{E} + \underline{\nabla} \right) P(\underline{x}, t)} \quad (10.48)$$

Bem: (i) thermisches GG:

$$P(\underline{x}, t) \sim e^{-E(\underline{x})/k_B T}$$

$$\underline{E} = -\underline{\nabla} E(\underline{x})$$

$$\left. \begin{array}{l} P(\underline{x}, t) \sim e^{-E(\underline{x})/k_B T} \\ \underline{E} = -\underline{\nabla} E(\underline{x}) \end{array} \right\} \xrightarrow{(10.48)} \underline{j} = 0 \quad \checkmark$$

(ii) Einstein: Herleitung von $\underline{D} = k_B T \underline{M}$ aus therm. GG.:

$$\underline{j} = 0 \rightarrow (-\underline{M} \underline{E} + \underline{D} \underline{\nabla}) P = 0$$

$$P \sim e^{-E/k_B T} \left(-\underline{M} \underline{E} - \frac{\underline{D}}{k_B T} \underline{\nabla} E \right) P = 0$$

$$\rightarrow \underline{D} = k_B T \underline{\mu} \checkmark$$

... Einstein-Relation

(iv) (10.48) in (10.45)

$$\rightarrow \boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = -\text{div } \underline{j}(x,t) = \nabla \cdot \left[\underline{D} \left(-\frac{1}{k_B T} \underline{E} + \nabla \right) P \right]} \quad (10.49)$$

... Smoluchowski-Gl.

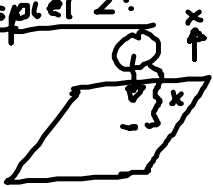
• Beispiel 1:

$$\underline{D}(x) = D_0 \underline{1}, \underline{E} = 0 \xrightarrow{(10.49)} \frac{\partial P}{\partial t} = D_0 \nabla^2 P \quad (10.50)$$

... Diffusionsgl.

2. Ficksches Gesetz

• Beispiel 2: Teilchen „nahe Wand“



$$\underline{E} = -f \underline{e}_x \dots \text{Gew. Kraft}$$

$$\underline{D} = k_B T \underline{\mu}_0 x$$

$$\text{Stationäres GG: } \underline{j} = 0 \xrightarrow{(10.49)} \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{f}{k_B T} \right) P(x) = 0$$

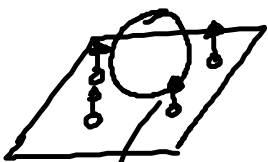
$$\rightarrow P = c e^{-\frac{x}{\lambda_0}} \text{ mit } \lambda_0 = \frac{k_B T}{f}$$

$$\text{Normierung: } \int_0^{\infty} P(x) dx = 1 \rightarrow c = \frac{1}{\lambda_0}$$

$$\rightarrow \boxed{P = \frac{1}{\lambda_0} e^{-x/\lambda_0} \text{ mit } \lambda_0 = \frac{k_B T}{f}} \quad (10.51)$$

NB: exponentielles Profil unabhängig von D ! macht Sinn!

• Beispiel 3: Teilchen über Wand + $\underline{j}^{\text{starr}} = P v \underline{e}_x$



$$\underline{v} = v \underline{e}_x$$

stationäres Nicht-GG:

$$\underline{j} + P v \underline{e}_x = 0 \quad (10.52)$$

$$(i) D = k_B T \mu = \text{konstant}$$

$$(10.52) \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{f}{k_B T} - \frac{v}{D} \right) P(x) = 0$$

$$\rightarrow \boxed{p = \frac{1}{\lambda_1} e^{-x/\lambda_1}} \quad (10.53)$$

$$\text{mit } \lambda_1 = \left(\frac{f}{k_B T} - \frac{v}{D} \right)^{-1} > 0$$

NB: (1) nur für $v < \frac{f}{\mu}$ stabiles Profil!



(2) Nicht-GG: 0 in P

(ii) „nahe Wand“: $D = k_B T \mu_0 x$

$$(10.52) \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{f}{k_B T} - \frac{v}{D(x)} \right) P(x) = 0$$

$$\rightarrow \frac{dP}{P} = \left(-\frac{f}{k_B T} + \frac{v}{k_B T \mu_0 x} \right) dx$$

$$\rightarrow \ln P = -\frac{x}{\lambda_0} + \frac{v}{k_B T \mu_0} \ln x + \text{const.}$$

$$e^{\dots} \rightarrow \boxed{p \sim e^{-x/\lambda_0} x^\alpha}$$

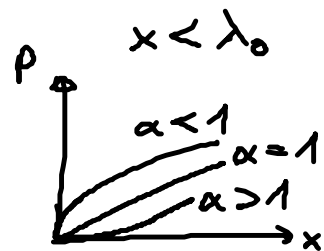
$$\text{mit } \alpha = \frac{v}{k_B T \mu_0}$$

Discussion:

$$(1) \alpha < 1 \rightarrow v < k_B T \mu_0$$

$$(2) \alpha = 1 \rightarrow v = k_B T \mu_0$$

$$(3) \alpha > 1 \rightarrow v > k_B T \mu_0$$



11. Allgemeine Beschreibung stochastischer Prozesse

• Motivation:

(i) allgemeine Theorie der stochast. Differentialgl. (SDE)

$T(t)$... stochast. Kraft [nicht unbedingt therm. Ursprungs]

(ii) Ito- / Stratonovich-Interpretation

(iii) Herleitung der Fokker-Planck-Gl.

11.1. Stochastische Differentialgleichung I

• allgemeine 1D-Langevin-Gl. = SDG:

$$\dot{x} = h(x,t) + g(x,t)T(t) \quad (11.1)$$

mit $\langle T(t) \rangle = 0$, $\langle T(t)T(t') \rangle = \delta(t-t')$

Bem.: (i) $T(t)$... Gaußsches weißes Rauschen

durch $\langle TT \rangle$
bestimmt

$$\langle TT \rangle = \delta(t-t')$$

(ii) $|g|$... Stärke von $T(t)$

(iii) nicht unbedingt Kern. Ursprungs,

Bsp.: aktive Teilchen,
Mikroorganismen

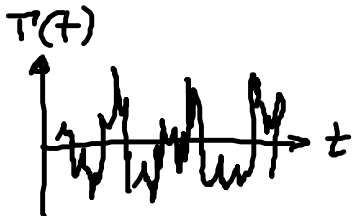
(iv) $g = g(t)$... additives Rauschen

$g = g(x,t)$... multiplikatives "

• formale Integration:

$$x(t+\tau) = x(t) + \int_t^{t+\tau} h(x,t') dt' + \int_t^{t+\tau} g(x,t') T(t') dt' \quad (11.1b)$$

Problem:



... hochgradig irregulär, Korrelationszeit $\rightarrow 0$!
 $\rightarrow \int_t^{t+\tau} \dots T(t') dt'$ nicht definierbar

• Ausweg:

(i) Betrachte: $h=0$, $g=1$

(11.1) \rightarrow Brownsche Bewegung

$$\dot{x} = T(t)$$

mit $\langle x(t) \rangle = 0$, $x(0) = 0$

$$\langle [x(t+\tau) - x(t)]^2 \rangle = \tau$$

bzw: $\langle x(t+\tau)x(t) \rangle = t$, $\tau > 0$

(11.2)

Beweis: (1) $\langle [\dots]^2 \rangle \dots$ s (10.23), (10.25) mit $\gamma = 1$, $\Delta t = \frac{1}{2} \rightarrow D = \frac{1}{2}$

$$(2) \langle x(t+\tau)x(t) \rangle = \frac{1}{2} \left[\langle x^2(t+\tau) + x^2(t) - [x(t+\tau) - x(t)]^2 \rangle \right]$$

$$\stackrel{(11.2)}{=} \frac{1}{2} [t+\tau + t - \tau] = t \text{ qed}$$

→ andere Sichtweise auf (11.16)

(ii) Fürwahr:
$$W(\tau) = x(t+\tau) - x(t) = \int_t^{t+\tau} T'(t') dt' \quad (11.3)$$

- Bem: (1) stochastische Variable, gleiche Momente wie x von Brownscher Bewegung
 (2) glatte Funktionals $T'(t)$!

definiere:

Wiener Prozeß:
 stochastische Variable $W(t)$
 mit $W(0) = 0$
 $\langle W(t) \rangle = 0$, $\langle W(t+\tau)W(t) \rangle = t$, $t \geq 0$

(11.4)

NB: formal $dW = "T'(t) dt"$, aber $\dot{W} = T'(t)$ existiert nicht!
 denn: $\dot{W} \sim \frac{W(t+\varepsilon) - W(t)}{\varepsilon} \underset{\substack{\text{verhält} \\ \text{sid wie}}}{\sim} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \rightarrow \infty, \varepsilon \rightarrow 0$

→ Wiener-Prozeß ist nicht differenzierbar

(iii) also: (11.16) →

$$x(t+\tau) = x(t) + \int_t^{t+\tau} h(x, t') dt' + \int_t^{t+\tau} g(x, t') dW(t')$$

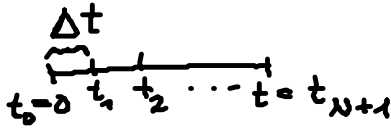
↑
 stochastische Variable: $x(t')$
 ist Funktion von $W(t)$!

} Integration?

11.2 Integrale nach Ito & Stratonovich

• Definition der Integration:

Berechne: $\int_0^t \dots dW(t')$ mit $N+1$ Stützstellen t_i , $i=0, \dots, N+1$



(i) nach Ito:

$$A_I = \int_0^t g[x(t'), t'] dW(t') \quad (M.6)$$

$$= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_{i=0}^N g[x(t_i), t_i] \underbrace{[W(t_{i+1}) - W(t_i)]}_{\Delta W(t_i)}$$

NB: g am Anfang des Δt -Intervalls!

(ii) nach Stratonovich:

$$A_S = \int_0^t g(x(t'), t') dW(t')$$

$$= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_{i=0}^N g\left(\frac{x(t_i) + x(t_{i+1})}{2}, \frac{t_i + t_{i+1}}{2}\right) [W(t_{i+1}) - W(t_i)]$$

NB: g in der Mitte des Δt -Intervalls!

Bem: (1) gewöhnliche Riemannsches Integral: $A_I = A_S$
hier nicht! s.u.

(2) A_I ist stochast. Variable!

Sichtweise

$$\text{Integrale } A_I, \bar{A}_I = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_{i=0}^N f[x(t_i), x(t_{i+1}), W(t_i), W(t_{i+1})]$$

sind identisch, falls mittlere quadratische t_i, t_{i+1}

$$\text{Abweichung } \langle (A_I - \bar{A}_I)^2 \rangle = 0$$

Bsp: s.u.

ebenso für A_S

• Beispiel: Berechne $\int_0^t W(t') dW(t')$

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad A_I &= \sum_{i=0}^N W(t_i) \underbrace{[W(t_{i+1}) - W(t_i)]}_{\Delta W(t_i)} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \left\{ \underbrace{[W(t_i) + \Delta W(t_i)]^2}_{W^2(t_{i+1})} - W^2(t_i) - \Delta W^2(t_i) \right\} \\ &= \frac{1}{2} [W^2(t_{i+1}) - W^2(0)] - \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \Delta W^2(t_i) \\ &\quad \begin{array}{l} \uparrow \\ t \end{array} \quad \underbrace{\hspace{2cm}}_{=0} \quad \underbrace{\hspace{2cm}}_{\text{Berechne im Mittel!}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \sum \Delta W^2(t_i) \rangle &= \sum \langle [W(t_{i+1}) - W(t_i)]^2 \rangle \\ &= \sum_i \langle W^2(t_{i+1}) - 2W(t_{i+1})W(t_i) + W^2(t_i) \rangle \\ &= \sum_i \underbrace{(t_{i+1} - 2t_i + t_i)}_{\Delta t} = t \end{aligned}$$

$$\rightarrow \boxed{A_I = \frac{1}{2} W^2(t) - \frac{t}{2}}$$

insbes.: $\langle A_I \rangle = 0$

$$\begin{aligned} \text{(ii)} \quad A_S &= \sum_{i=0}^N \frac{W(t_i) + W(t_{i+1})}{2} [W(t_{i+1}) - W(t_i)] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N [W^2(t_{i+1}) - W^2(t_i)] \end{aligned}$$

$$\xrightarrow{\text{s.o.}} \boxed{A_S = \frac{1}{2} W^2(t) \neq A_I}$$

insbes.: $\langle A_S \rangle = \frac{t}{2}$

NB: bei Stratonovich: Integrationsregeln wie bei Riemann-Integral
bei Ito: andere Regeln!