10.5 Smoluchowski-Gleichung

- heuristische Herleitung: $P(\underline{X},t)$

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

$$\longrightarrow \boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = -\operatorname{div} j} \qquad (10.45)$$

... Kontinuitätsgl.

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

(ii) diffusiver Anteil:

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

... 1. Ficksches Gesetz

mit $\underline{\underline{D}}(\underline{X}) = k_B T \underline{\underline{M}}(\underline{X}) \qquad (10.35)$

(iii) Drift-Anteil: konvektiver Anteil von j [s. Kap. 3.3]

$$j^{(drift)} = P \underline{u} = \underline{\underline{M}}\, \underline{F}\, P \overset{(10.35)}{=} \frac{\underline{\underline{D}}(\underline{X})}{k_B T} \underline{F}\, P \qquad (10.47)$$

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

<u>Bem:</u> (i) thermisches GG:

$$\left.\begin{aligned} &P(\underline{X},t) \sim e^{-E(\underline{X})/k_B T} \\ &\underline{F} = -\underline{\nabla} E(\underline{X}) \end{aligned}\right\} \xrightarrow[(10.48)]{} j = 0 \ \checkmark$$

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

$$j = 0 \longrightarrow \left(-\underline{\underline{M}}\,\underline{F} + \underline{\underline{D}}\,\underline{\nabla}\right) P = 0$$

$$\xrightarrow[P \sim e^{-E/k_B T}]{} \left(-\underline{\underline{M}}\,\underline{F} - \frac{\underline{\underline{D}}}{k_B T} \underbrace{\underline{\nabla} E}_{-\underline{F}}\right) P = 0$$

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

... Einstein-Relation

(iv) (10.48) in (10.45)

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

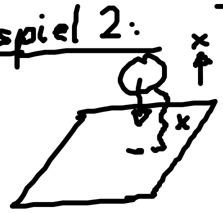
.... Smoluchowski-Gl.

- Beispiel 1:

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

... Diffusionsgl.
2. Ficksches Gesetz

- Beispiel 2: Teilchen „nahe Wand"



$\underline{F} = -f \underline{e}_x$ ... Gew. kraft

$D = k_B T \mu_0 x$

thermisches GG: $j = 0 \xrightarrow[x \neq 0]{(10.48)} \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{f}{k_B T}\right) P(x) = 0$

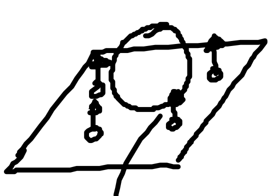
$$\longrightarrow P = c\, e^{-x/\lambda_0} \text{ mit } \lambda_0 = \frac{k_B T}{f}$$

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

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

NB: exponentielles Profil unabhängig von D! macht Sinn!

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



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

stationäres Nicht-GG:

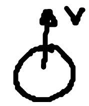
$$\underline{j} + P v \underline{e}_x = 0 \quad (10.52)$$

(i) $D = k_B T \mu$ = konstant

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

$$\rightarrow \boxed{\begin{aligned} p &= \frac{1}{\lambda_1} e^{-x/\lambda_1} \\ \text{mit } \lambda_1 &= \left(\frac{f}{k_B T} - \frac{v}{D}\right)^{-1} > 0 \end{aligned}} \qquad (10.53)$$

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



(2) Nicht-GG: D in P

(ii) „nahe Wand": $D = k_B T \mu_0 x$

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

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

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

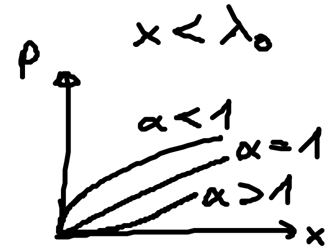
$$e^{\cdots} \longrightarrow \boxed{\begin{aligned} p &\sim e^{-x/\lambda_0}\, x^{\alpha} \\ \text{mit } \alpha &= \frac{v}{k_B T \mu_0} \end{aligned}}$$

Diskussion:

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

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

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



11. Allgemeine Beschreibung stochastischer Prozesse

- Motivation:

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

$\Gamma(t)$ ... 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:

$$\boxed{\begin{aligned} &\dot{x} = h(x,t) + g(x,t)\,\Gamma(t) \\ &\text{mit } \langle \Gamma(t) \rangle = 0, \quad \langle \Gamma(t)\Gamma(t') \rangle = \delta(t-t') \end{aligned}} \qquad (11.1)$$

Bem: (i) $\Gamma(t)$ ... Gaußsches weißes Rauschen

durch $\langle \Gamma\Gamma \rangle$ bestimmt $\qquad \langle \Gamma\Gamma \rangle = \delta(t-t')$

(ii) $\sqrt{g}$ ... Stärke von $\Gamma(t)$

(iii) nicht unbedingt therm. Ursprungs, Bsp: aktive Teilchen, Mikroorganismen

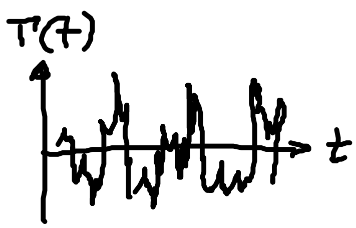
(iv) $g = g(t)$ ... additives Rauschen

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

• formale Integration:

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

Problem:



... hochgradig irregulär, Korrelationszeit $=0$!

$$\longrightarrow \int_t^{t+\tau} \ldots\ldots \Gamma(t')\,dt' \quad \underline{\text{nicht}} \text{ definierbar}$$

• **Ausweg:**

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

(11.1) $\longrightarrow$ Brownsche Bewegung

$$\boxed{\begin{aligned} &\dot{x} = \Gamma(t) \\ &\text{mit } \langle x(t) \rangle = 0, \quad x(0) = 0 \\ &\qquad \langle [x(t+\tau) - x(t)]^2 \rangle = \tau \\ &\text{bzw: } \langle x(t+\tau)\,x(t) \rangle = t, \quad \tau > 0 \end{aligned}} \qquad (11.2)$$

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

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

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

$\longrightarrow$ andere Sichtweise auf (11.16)

(ii) Fortfahren:
$$\boxed{W(\tau) = x(t+\tau) - x(t) = \int_t^{t+\tau} \Gamma(t')\,dt'} \quad (11.3)$$

Bem.: (1) stochastische Variable, gleiche Momente wie x von Brownscher Bewegung

(2) glattere Funktion als $\Gamma(t)$!

definiere:

$$\boxed{\begin{array}{l}\text{Wiener Prozeß:}\\ \text{stochastische Variable } W(t)\\ \text{mit } W(0) = 0\\ \quad \langle W(t)\rangle = 0,\ \langle W(t+\tau)W(t)\rangle = t,\ t \geq 0\end{array}} \quad (11.4)$$

NB: formal $dW =$ „$\Gamma(t)\,dt$“, aber $\dot{W} = \Gamma(t)$ existiert nicht!

denn: $\dot{W} \sim \frac{W(t+\varepsilon) - W(t)}{\varepsilon} \underset{\substack{\text{verhält}\\ \text{sich wie}}}{\approx} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \longrightarrow \infty,\ \varepsilon \to 0$

$\longrightarrow$ Wiener-Prozeß ist <u>nicht</u> differenzierbar

(iii) also: (11.16) $\longrightarrow$

$$\boxed{x(t+\tau) = x(t) + \int_t^{t+\tau} h(x,t')\,dt' + \underbrace{\int_t^{t+\tau} g(x,t')\,dW(t')}_{\text{Integration?}}}$$

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

11.2 Integrale nach Ito & Stratonovich

- Definition der Integration:

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

Δt

$t_0 = 0 \quad t_1 \quad t_2 \quad \cdots \quad t = t_{N+1}$

(i) nach Ito:

$$\boxed{\begin{aligned} A_I &= \int_0^t g[x(t'), t'] \, dW(t') \\ &= \lim_{\Delta t \to 0} \sum_{i=0}^{N} g[x(t_i), t_i] \underbrace{[W(t_{i+1}) - W(t_i)]}_{\Delta W(t_i)} \end{aligned}} \qquad (11.6)$$

NB: g am Anfang des Δt-Intervalls!

(ii) nach Stratonovich:

$$\boxed{\begin{aligned} A_S &= \int_0^t g(x(t'), t') \, dW(t') \\ &= \lim_{\Delta t \to 0} \sum_{i=0}^{N} g\left(\frac{x(t_i) + x(t_{i+1})}{2}, \frac{t_i + t_{i+1}}{2} \right) [W(t_{i+1}) - W(t_i)] \end{aligned}}$$

NB: g in der Mitte des Δt-Intervalls!

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

(2) A_I ist stochast. Variable!

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

sind identisch, falls mittlere quadratische Abweichung $\langle (A_I - \bar{A}_I)^2 \rangle = 0$

Bsp: s.u.

ebenso $\int = A_S$

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

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

$$= \frac{1}{2}\sum_{i=0}^{N}\left\{[\underbrace{W(t_i) + \Delta W(t_i)}_{W^2(t_{i+1})}]^2 - W^2(t_i) - \Delta W^2(t_i)\right\}$$

$$= \frac{1}{2}\,[W^2(\underbrace{t_{N+1}}_{t}) - \underbrace{W^2(0)}_{=0}] - \frac{1}{2}\underbrace{\sum_{i=0}^{N}\Delta W^2(t_i)}_{\text{Berechne im Mittel!}}$$

$$\langle \sum \Delta W^2(t_i)\rangle = \sum \langle [W(t_{i+1}) - W(t_i)]^2\rangle$$

$$= \sum_i \langle W^2(t_{i+1}) - 2W(t_{i+1})W(t_i) + W^2(t_i)\rangle$$

$$= \sum_i (\underbrace{t_{i+1} - 2t_i}_{\Delta t} + t_i) = t$$

$$\longrightarrow \boxed{\begin{array}{l} A_I = \frac{1}{2}W^2(t) - \frac{t}{2} \\ \text{insbes.: } \langle A_I\rangle = 0 \end{array}}$$

(ii) $$A_S = \sum_{i=0}^{N}\frac{W(t_i) + W(t_{i+1})}{2}\,[W(t_{i+1}) - W(t_i)]$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{i=0}^{N}[W^2(t_{i+1}) - W^2(t_i)]$$

$$\xrightarrow{\text{s.o.}} \boxed{\begin{array}{l} A_S = \frac{1}{2}W^2(t) \neq A_I \\ \text{insbes.: } \langle A_S\rangle = \frac{t}{2} \end{array}}$$

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