Erinnerung: Bsp. Fokker-Planck-Gl. (FPG)

1. Überdämpfte Brownsche Bew. ($m\dot{\underline{v}}$ vernachlässigt):

$$\dot{\underline{r}}(t) = \frac{1}{\gamma}\underline{f}(t) \longrightarrow \text{Wiener-Prozess}$$

KM-Koeff.:

$K^{(1)}_{r_i} = 0$

$K^{(2)}_{r_i r_j} = \frac{\Gamma}{2\gamma^2}\delta_{ij}$

FPG ist gewöhnliche Diffusionsgl.!

2. Nicht überdämpfte Brown'sche Bewegung:

$$\dot{\underline{v}}(t) = -\gamma\underline{v} + \underline{f}(t)$$

GG-Lsg. d. FPG, $P_{eq}(\underline{v})$:
Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$K^{(1)}_{v_i} = -\gamma v_i$

$K^{(2)}_{v_i v_j} = \frac{\Gamma}{2}\delta_{ij}$

Jetzt

3. Bewegung in einem externen Potential mit Reibung und stochast. Kraft (1d):

$$\dot{v}(t) = -\gamma v(t) + \frac{1}{m}F(x,t) + f(t) \qquad (*)$$

$F(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x}U^{ext}(x,t)$ konserv. Kraft

[allg. $\underline{F}(\underline{x},t) = -\underline{\nabla}U^{ext}(\underline{x},t)$]

Beachte:

i) Hier wird implizit angenommen, dass die konserv. Kraft weder die Form d. stochast. Kraft (Badmoleküle) noch die der Reibungskraft beeinflusst.
Weiterhin soll gelten: $\langle f(t)\rangle = 0$, $\langle f(t) f(t')\rangle = \Gamma\delta(t-t')$

ii) Aufgrund der ortsabh. Kraft tritt hier der Ort x als zusätzl. dyn. Variable auf; zugehörige Bew.gl. (außer (*))

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

[vgl. Ü zu Brownschem harmon. Osz.]

Damit ist FPG auch eine Gl. für WS-Dichte $P(x,v,t)$ von Ort und Geschwind.

KM-Koeff.: $K_x^{(1)} = v$

Bew.gl. für x: kein stoch. Term $\Rightarrow$

$$K_v^{(1)} = -\gamma v + \frac{1}{m} F(x,t) \qquad K_{xx}^{(2)} = 0$$

$$K_{vv}^{(2)} = \frac{\Gamma}{2} \overset{\text{FDT}}{=} \frac{\gamma k_B T}{m} \qquad K_{vx}^{(2)} = K_{xv}^{(2)} = 0$$

$\rightarrow$ FPG

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

sog. "Kramers-Klein-Gl."

(4.) Betrachte überdämpften Limes d. Brownschen Bew. im ext. Pot. (vgl. 1. u. Ü) ($m\dot{v} \to 0$):

$$\dot{\underline{r}}(t) = \frac{1}{\gamma m} \underline{F}(\underline{r},t) + \frac{1}{\gamma} \underline{f}(t)$$

$\rightarrow$ Dynam. Var. wieder nur Ortskomp. $r_i(t)$ (reduzierter Var. satz)

(hier in 3d)

KM-Koeff. (s. 1.):

$$K_{r_i}^{(1)} = \frac{1}{\gamma m} F_i(\underline{r},t)$$

$$K_{r_i r_j}^{(2)} = \frac{\Gamma}{2\gamma^2}\delta_{ij} = D\,\delta_{ij} \qquad \Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m} = 2\gamma^2 D$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} P(\underline{r},t) = \left\{ -\frac{\partial}{\partial r_i}\frac{F_i(\underline{r},t)}{\gamma m} + D\frac{\partial}{\partial r_i}\frac{\partial}{\partial r_i}\right\} P(\underline{r},t) \qquad \text{"}\frac{1}{\gamma m}\text{" Mobilität}$$

(Einsteinsche Summ. konv.)

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t} P(\underline{r},t) = D\,\underline{\nabla}\left\{\underline{\nabla} - \frac{1}{k_B T}\underline{F}(\underline{r},t)\right\} P(\underline{r},t)}$$

Smoluchowski-Gleichung

Bem.

Smoluchowski-Gl. erscheint häufig auch in erweiterter Form mit zusätzl. inneren Freiheitsgraden (Rotation!)

$\Longrightarrow P(\underline{r}, \underline{u}, t)$

Daraus durch ~~Integr~~ Integration über weniger relevante Freiheitsgrade (z.B. Orte ⊥) reduzierte Smoluchowski-Gl.

I.10. Stationäre Lösung der Fokker-Planck-Gl.

Betrachte Systeme mit zeitunabhängigen Koeffizienten $K^{(1)}$ und $K^{(2)}$

Der Einfachheit halber betrachten wir auch nur eine Variable, x

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \hat{L}_{FP} P(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x,t)$$

$$\text{mit } \hat{L}_{FP} = -\frac{\partial}{\partial x} K^{(1)}(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} K^{(2)}(x)$$

$$\circledast \quad J(x,t) = \left(K^{(1)}(x) - \frac{\partial}{\partial x} K^{(2)}(x) \right) P(x,t)$$

Stationäre Lösung

betrachte Vorlauf $J = 0$ (Gleichgewicht)

(P^{eq}: Wahrsch.-dichte im Gleichgewicht)

aus $\circledast$

$$\Rightarrow K^{(1)}(x) P^{eq}(x) = \frac{\partial}{\partial x} \left(K^{(2)}(x) P^{eq}(x) \right)$$

$$\Leftrightarrow \frac{K^{(1)}(x)}{K^{(2)}(x)} K^{(2)}(x) P^{eq}(x) = \frac{\partial}{\partial x} \left(K^{(2)}(x) P^{eq}(x) \right)$$

Ansatz: $K^{(2)}(x) P^{eq}(x) = \alpha \, e^{\int_c^x \frac{K^{(1)}(x')}{K^{(2)}(x')} dx'}$

$$\Rightarrow P^{eq}(x) = \frac{\alpha}{K^{(2)}(x)} e^{\int_c^x \frac{K^{(1)}(x')}{K^{(2)}(x')} dx'}$$

$$=: \alpha \, e^{-\phi(x)}$$

mit $\phi(x) = \ln K^{(2)}(x) - \int_c^x \frac{K^{(1)}(x')}{K^{(2)}(x')} dx'$

Man sieht: $K^{(2)}$ muss positiv sein !!

Check:

Betrachte nicht-überdämpfte Bewegung, kein äußeres Potential, keine Wechselwirkung

$x \to v$ (Geschw.), $K^{(1)} = -\gamma v$, $K^{(2)} = \frac{\Gamma}{2}$ mit $\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m}$ $= \text{const}$

$$\Rightarrow \Phi(v) = \ln\frac{\Gamma}{2} - \int_c^v \frac{(-\gamma v')}{\Gamma/2}\, dv'$$

$$= \ln\frac{\Gamma}{2} - \frac{2}{\Gamma}\gamma \left[-\frac{1}{2} v'^2\right]_c^v$$

$$= \ln\frac{\Gamma}{2} + \frac{\gamma}{\Gamma} v^2 - \frac{\gamma}{\Gamma} c^2$$

$$= \text{const} + \frac{\gamma}{\Gamma} v^2$$

$$\Rightarrow P^{eq}(v) = \underbrace{\alpha e^{-\text{const}}}_{\text{const}}\, e^{-\frac{m}{2k_BT} v^2}$$

Maxwell-Boltzmann Verteilung wie erwartet!

Außerdem: (verallgemeinert)

Mit Hilfe des Potentials $\Phi(x)$ kann man den Strom $J(x,t)$ mit folgt schreiben

(auch wenn man nicht im Gleichgewicht ist!)

$$J(x,t) = -K^{(2)}(x)\, e^{-\Phi(x)} \frac{\partial}{\partial x}\left[e^{\Phi(x)} P(x,t)\right]$$

$$\boxed{\Phi = \ln K^{(2)} - \int_c^x \frac{K^{(1)}}{K^{(2)}}\, dx'}$$

denn:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(e^{\Phi(x)} P(x,t)\right) = e^{\Phi(x)} \frac{\partial}{\partial x} P(x,t) + e^{\Phi(x)} \underbrace{\left[\frac{1}{K^{(2)}(x)} \frac{\partial K^{(2)}}{\partial x} - \frac{K^{(1)}(x)}{K^{(2)}(x)}\right]}_{\frac{\partial \Phi}{\partial x}} P(x,t)$$

Einsetzen in J

$$\Rightarrow J(x,t) = -K^{(2)}(x) \frac{\partial}{\partial x} P(x,t) - \frac{\partial K^{(2)}(x)}{\partial x} P(x,t) + K^{(1)}(x) P(x,t)$$

$$= K^{(1)}(x) P(x,t) - \frac{\partial}{\partial x}\left(K^{(2)}(x) P(x,t)\right)$$

entspricht dem Fokker-Planck-Strom

I. 11. Diffusion über eine Barriere

Problemstellung:

betrachte die spezielle Fokker-Planck-Gl.

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \hat{L}_{FP} P(x,t)$$

mit $$\hat{L}_{FP} = \frac{\partial}{\partial x} f'(x) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

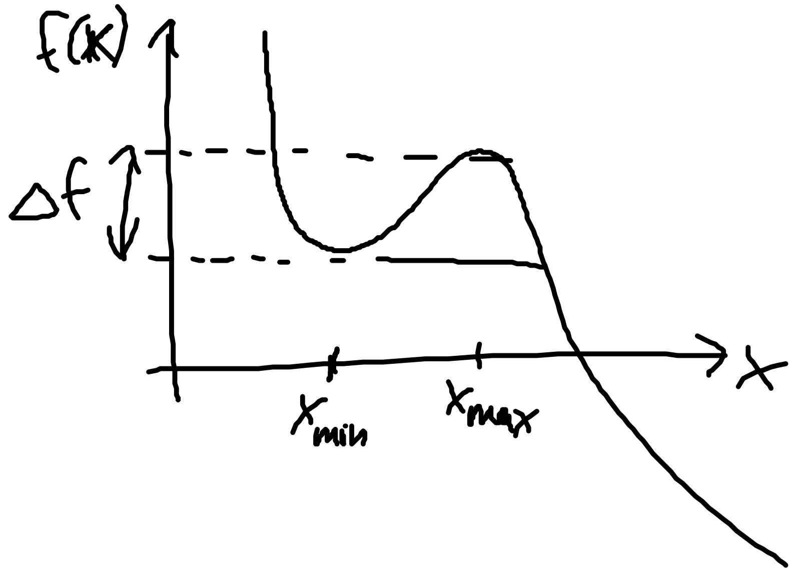
"Kramers-Problem" d.h. $K^{(1)}(x) = -f'(x) = -\frac{\partial}{\partial x} f(x)$

$K^{(2)}(x) = D = \text{const.}$

externes Potential

(Startpunkt: Langevin-Gl. $\gamma \dot{x} = -\frac{1}{m} f'(x) + \frac{1}{m} \underbrace{\xi(t)}_{\text{noise}}$)

Die Funktion f habe folgende Form



Vorstellung:
x entspricht
dem Ort eines Teilchens

Frage: Was ist die "Ausbruchsrate" (Kramers "escape rate")

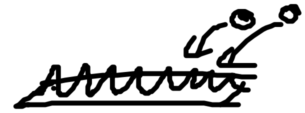
Wie groß ist die Wahrsch., dass das Teilchen aus dem Tal herausdiffundiert?

Problem relevant bei ~~Fr...~~
- Diffusionsprozessen in Systeme mit "Hindernissen" (z.B. Transport von Kolloiden, Zellen, Bakterien .. über raue Oberfläche)

- chem. Reaktion
  x ~~...~~ ist hier eine Reaktionskoordinate

x_{min}: stabiler oder metastabiler Zustand

x_{max}: "Übergangszustand"



– Wachstumsprozesse: Oberflächenwachstum von Atomen, Molekülen auf festem Substrat