Wh: Fokker-Planck-Gl. (FP) für 1 Variable

"Kontinuitäts gl." (Erhaltung der Wahrsch. $\int dx\, P(x,t) = 1 \quad \forall t$)

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} \underbrace{J(x,t)}_{\text{Stromdichte}}$$

Wahrsch.-dichte

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

(Bemerkung: Man kann die FP-Gl. auch mit Hilfe eines Operators

$$\frac{\partial}{\partial t} P = \underbrace{L_{FP}}_{\text{Fokker-Planck-Operator}} P$$

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

Stationäre Lösung der FP-Gl.: $\nabla \cdot \underline{J} = 0$

Gleichgewichts-Lösung der FP-Gl.: $\underline{J} = 0$

In beiden Fällen wird P Zeitunabhängig!

Speziell:

Gleichgewichtslösung in 1 Dimension

$$J = 0 \Rightarrow \left(K^{(1)}(x) - \frac{\partial}{\partial x} K^{(2)}(x) \right) P^{eq}(x) \overset{!}{=} 0$$

equilibrium

$$\vdots$$

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

α, c Integrations-Konstanten

$$\Rightarrow P^{eq}(x) = \alpha\, e^{-\Phi(x)}$$

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

("verallgemeinertes Potential")

man sieht: $K^{(2)}(x)$ muß positiv sein!

Bem.: Eine solche explizite Darstellung ist nur in 1D möglich!

Beispiel:

nicht überdämpftes Brown'sches Teilchen (ohne externes Potential), eindimensionale Bewegung

in diesem Fall: $x \longrightarrow v$

$\langle f(t) f(t') \rangle = \frac{\Gamma}{2} \delta(t-t')$

$$\dot{v} = -\gamma v + \frac{1}{m} f(t)$$

$$K^{(1)}(v) = -\gamma v \quad , \quad K^{(2)} = \frac{1}{m^2} \frac{\Gamma}{2}$$

$$\Rightarrow P^{eq}(v) = \alpha\, e^{-\Phi(v)}$$

$$\text{mit } \Phi(v) = \underbrace{\ln \overbrace{\frac{\Gamma}{2m^2}}^{>0}}_{= \text{const}} - \int^{v} \frac{(-\gamma v')}{\frac{\Gamma}{2m^2}}\, dv'$$

$$= \text{const} + \frac{\gamma m^2}{\Gamma} v^2 - \text{Beitrag untere Integrationsgrenze}$$

benutze $\frac{\Gamma}{2} \overset{FDT}{=} \gamma k_B T m$

$$\Rightarrow \Phi(v) = \text{const} + \frac{m}{2} \frac{1}{k_B T} v^2$$

$$\Rightarrow P^{eq}(v) \sim e^{-\frac{m}{2 k_B T} v^2}$$

entspricht genau dem Ergebnis der Maxwell-Boltzmann-Statistik!

Anwendung der FP-Gleichung in einer Dimension (mit externem Potential!)

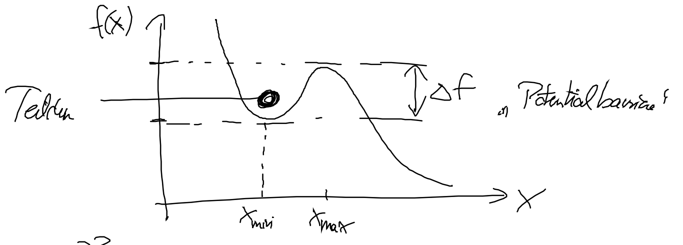
„Diffusion über eine Barriere" (Kramers-Problem)

Zentrales Problem in unterschiedlichen Kontexten!

z.B. Transport über strukturierte (topologisch) Oberflächen oder in komplexen Potentiallandschaften, chemische Reaktionen!

Konkret: betrachte überdämpftes Brown'sches Teilchen in externem Potential $f(x)$

betrachte folgende FP-Gl.:



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

mit $\mathcal{L}_{FP} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} f'(x)}_{\text{negative Kraft aus dem Potential}} + \underbrace{D}_{\text{Diffusionskonstante}} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ (analog zum Buch von H. Risken)

Frage: Was ist die Wahrsch., dass das Teilchen über die Barriere hüpft

Damit verbunden: Was ist die "Ausbruchsrate"

„Kramers'sche Ausbruchsrate"

Definition:

ν: Ausbruchsrate: Dimension inverse Zeit

$$p \cdot \nu = j$$

j: Stromdichte über die Barriere

p: totale Wahrsch., das Teilchen ~~in~~ in der Nähe des Minimums zu finden

Das ist (plausibler) Ansatz !!

(Analogie: Teilchenstrom in 1D

$$\underbrace{J}_{\text{Teilchen}} = \frac{N}{\underbrace{A}_{\text{Fläche}} \cdot t} = \frac{N}{V} \, \frac{\overbrace{\Delta x}^{\text{Longitudinal}}}{t} \quad (V = A \cdot \Delta x)$$

Stromdichte: $\overset{\text{Teilchen}}{j} = \frac{J}{\Delta x} = \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{t}$)

Berechne zunächst die relevante Stromdichte j

Ausgangspunkt:

$$\underbrace{J(x,t)}_{\text{FP-Stromdichte}} = \left(-f'(x) - D \frac{\partial}{\partial x}\right) P(x,t)$$

Kann man auch schreiben:

$$(*) \quad J(x,t) = -D e^{-f(x)/D} \frac{\partial}{\partial x}\left(e^{f(x)/D} P(x,t)\right)$$

(z. Zeigen durch Ausrechnen!)

Wir nehmen nun an:

$$\frac{\Delta f}{D} = \frac{f(x_{max}) - f(x_{min})}{D} \quad \text{ist groß !!}$$

(hohe Barriere, aber nicht zu hoch!)

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) \approx 0$$

$$\Rightarrow \underbrace{J(x,t)}_{\text{Stromdichte}} \approx const = J$$

„quasi-stationärer Zustand"

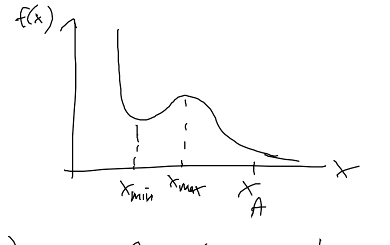
Kombiniere mit (*)

$$(**) \quad \Rightarrow J e^{f(x)/D} = -D \frac{\partial}{\partial x}\left(e^{f(x)/D} \underline{P(x)}\right)$$

Stromdichte ist Konstant

P ist unabhängig von t

Um den Strom über die Barriere zu erhalten, integrieren wir:



- Wir integrieren (**) von x_{min} bis zum Punkt x_A außerhalb der Barriere
- nehme dabei an, dass $P(x_A)$ vernachlässigbar ist!

$$\int_{x_{min}}^{x_A} dx\, J e^{f(x)/D} = -D \int_{x_{min}}^{x_A} dx\, \frac{\partial}{\partial x}\left(e^{f(x)/D} P(x)\right)$$

$$\Rightarrow J \int_{x_{min}}^{x_A} dx\, e^{f(x)/D} = D\, e^{f(x_{min})/D} \cdot P(x_{min})$$

da $P(x_A) = 0$ (bzw. sehr klein im Vergleich zu $P(x_{min})$)

$$\Rightarrow J = D e^{f(x_{min})/D} P(x_{min}) \cdot \left(\int_{x_{min}}^{x_A} dx\, e^{f(x)/D} \right)^{-1} \quad (1)$$

Stromdichte über die Barriere!

Betrachte nun die (totale) Wahrsch., dass sich das Teilchen im Minimum befindet!

benutze Gleichgewichtslsg.: $P(x) = \alpha\, e^{-\phi(x)}$ Faktor

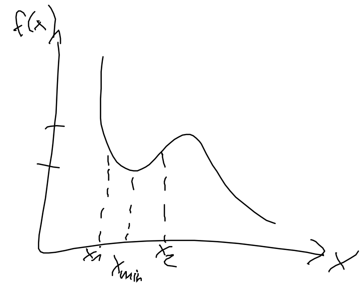
Wahrsch.-dichte

mit $\phi(x) = f(x)/D$

genauso: $P(x_{min}) = \alpha\, e^{-\phi(x_{min})} = e^{f(x_{min})/D}$

$$\Rightarrow \frac{P(x)}{P(x_{min})} = e^{-(f(x)-f(x_{min}))/D} \quad (**)$$

für jeden Punkt x im Potentialtal



totale Wahrsch.:

integriere $P(x)$ über das gesamte Potential "tal"

$$\Rightarrow p = \int_{x_1}^{x_2} dx\, P(x)$$

$$\overset{(**)}{=} P(x_{min})\, e^{f(x_{min})/D} \int_{x_1}^{x_2} e^{-f(x)/D}\, dx \quad (2)$$

Kombiniere (1) und (2)

Erinnerung: $p \cdot r = J$

totale Wahrsch. — Ausbruchsrate — Stromdichte

Produkt

$$\frac{1}{r} = \frac{p}{J} = \frac{(2)}{(1)} = \frac{1}{D}\left(\int_{x_1}^{x_2} e^{-f(x)/D}\, dx\right)\left(\int_{x_{min}}^{x_A} dx'\, e^{f(x')/D}\right)$$

Um einen analytischen Ausdruck zu erhalten, entwickeln wir $f(x)$:

- 1. Integral: Wesentl. Beiträge kommen nur von der Umgebung des Minimums
- 2. Integral: " " " " " " " des Maximums

Wir entwickeln also jeweils um x_{min} bzw. x_{max} bis zur 2. Ordnung in x

(liefert Gaussintegrale!)

Man erhält:

$$\boxed{r = \frac{1}{2\pi}\sqrt{f''(x_{min}) \cdot f''(x_{max})}\; e^{-\Delta f/D}}$$

mit $\Delta f = f(x_{max}) - f(x_{min})$

f'': Krümmungen $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)$

Man sieht:

- r hängt exponentiell von der Höhe der Barriere ab

  typisch für ein aktivierte Prozesse

  (Arrhenius-Gesetz)

- r hängt auch ab von den lokalen Krümmungen des Potentials

- beachte: $D = \frac{k_B T}{\gamma m} \sim k_B T$!

  (Brown'sches Teilchen)

$\Rightarrow$ Ausdrucksrate ist temperaturabhängig

IV.7. FP-Gleichung für viele wechselwirkende überdämpfte Teilchen (Smoluchowski-Gleichung)

Ausgangspunkt: Langevin-Gleichungen für ein System wechselwirkender überdämpfter Teilchen $(i = 1, \ldots, N)$

$$0 = -\gamma \dot{\underline{r}}_i + \frac{1}{m} \underline{F}_i(\{\underline{r}^N\}, t) + \frac{1}{m} \underline{f}_i(t)$$

mit
- $\gamma = \frac{6\pi\eta R}{m}$ (nehme an, dass alle Teilchen dieselbe Masse m und denselben Radius R haben.)
- $\underline{F}_i = -\nabla_i \, U(\{\underline{r}^N\}, t)$

  U: potentieller Anteil der Hamiltonfunktion (Wechselwirkung plus (falls vorhanden) externes Potential)

  $\{\underline{r}^N\} = \underline{r}_1, \underline{r}_2, \ldots, \underline{r}_N$
- $\langle f_i(t) f_j(t') \rangle = \delta_{ij}\, \delta(t-t') \frac{\Gamma_i}{2}$

  mit $\Gamma_i = \Gamma \;\; \forall i$

  mit $\frac{\Gamma}{2} = \gamma k_B T m$ (FDT)

$$\Rightarrow \boxed{\dot{\underline{r}}_i = -\frac{1}{\gamma m} \nabla_i U(\{\underline{r}^N\}, t) + \frac{1}{\gamma m} \underline{f}_i(t)}$$

Satz von i.A. gekoppelten stochast. DGLs erster Ordnung in der Zeit

Kramers-Moyal-Koeffizienten:

$$K_i^{(1)} = -\frac{1}{\gamma m} \nabla_i U = -\frac{D}{k_B T} \nabla_i U = \frac{D}{k_B T} \underline{F}_i$$

$$\left(\text{benutzt: } \frac{1}{\gamma m} = \frac{1}{6\pi\eta R} = \frac{D}{k_B T}\right)$$

$$K_{ij}^{(2)} = \frac{1}{\gamma^2 m^2} \delta_{ij} \frac{\Gamma}{2} = D\, \delta_{ij}$$

$\Rightarrow$ FP-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\}, t) = \Big[- \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial \underline{r}_i} K_i^{(1)}(\{\underline{r}^N\}, t) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial \underline{r}_i \partial \underline{r}_j}}_{\nabla_i \nabla_j} K_{ij}^{(2)} \Big] P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

$$\frac{\partial}{\partial \underline{r}_i} \hat{=} \nabla_i$$

Einsetzen von $K_i^{(1)}$ und $K_{ij}^{(2)}$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{P(\{\underline{r}^N\}, t)}_{\text{Vielteilchen-Wahrsch.-dichte}} = D \sum_{i=1}^{N} \nabla_i \Big(\big(\underbrace{\nabla_i}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\beta \nabla_i U(\{\underline{r}^N\}, t)}_{\text{Drift (aus konservativer Kraft}} \big) P(\{\underline{r}^N\}, t) \Big)}$$

Smoluchowski-Gleichung

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

man sieht.: Als dyn. Variablen tauchen nur die Positionen der Teilchen auf — dies reflektiert die Tatsache, dass wir überdämpftes System betrachten!