

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

Betrachte Systeme mit zeitunabhängigen
Kramers-Moyal-Koeff. $U_i^{(1)}$ (1×3), $U_{ij}^{(2)}$ (1×3)

hier: 1 dyn. Variable

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

$$\mathcal{L}_{FP} = -\frac{\partial}{\partial x} U^{(1)}(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} U^{(2)}(x)$$

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

Stationäre Lösung:

$$J=0$$

$$\rightarrow U^{(1)}(x) P^{st}(x) = \frac{\partial}{\partial x} \left(U^{(2)}(x) P^{st}(x) \right) \quad (*)$$

↑ stationäre Verteilung
(zeitunabhängig)

Linke Seite umschreiben:

$$\frac{U^{(1)}(x)}{U^{(2)}(x)} \cdot \underbrace{U^{(2)}(x) P^{st}(x)}_{G(x)} = \frac{\partial}{\partial x} \underbrace{\left(U^{(2)}(x) P^{st}(x) \right)}_{G(x)}$$

$$G(x) = U^{(2)}(x) P^{st}(x) = \kappa e^{\int_c^x \frac{U^{(1)}(x')}{U^{(2)}(x')} dx'}$$

mit α, c Konstante

$$\Rightarrow P^{\text{st}}(x) = \frac{\alpha}{U^{(2)}(x)} e^{c \int_c^x \frac{U^{(1)}(x')}{U^{(2)}(x')} dx'}$$

$$P^{\text{st}}(x) = \alpha e^{-\Phi(x)}$$

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

Man sieht: $U^{(2)}(x)$ muß positiv sein,
sonst Problem mit dem Logarithmus

Check: nicht-überdämpfte Bewegung, kein äußeres Potential
 $x \rightarrow v$, $U^{(1)} = -\gamma v$, $U^{(2)} = \frac{\Gamma}{2} = \text{const}$
gerdw. mit $\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m}$

damit:

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

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

$$= \underbrace{\text{const}}_{\ln \frac{\Gamma}{2} - \frac{\gamma}{\Gamma} c^2} + \frac{\gamma}{\Gamma} v^2 = \text{const} + \frac{m}{2k_B T} v^2$$

$$\Rightarrow P^{\text{st}}(v) = \underbrace{\alpha e^{-\text{const}}}_{\text{Konstant!}} \cdot e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2}$$

Beachte: Mit Hilfe des Potentials $\Phi(x)$ kann der Strom $J(x,t)$ in der Fokker-Planck-Gl. wie folgt geschrieben werden.

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

$$\Phi(x) = \ln k^{(2)}(x) - \int dx' \frac{k^{(1)}(x')}{k^{(2)}(x')}$$

Zeige, dass das richtig ist.

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow J(x,t) &= -k^{(2)}(x) \frac{\partial}{\partial x} P(x,t) - \frac{\partial k^{(2)}(x)}{\partial x} P(x,t) + k^{(1)}(x) P(x,t) \\ &= k^{(1)}(x,t) - \frac{\partial}{\partial x} (k^{(2)}(x) P(x,t)) \end{aligned}$$

I.11. Diffusion über eine Barriere

Problemstellung:

Betrachte die spezielle Fokker-Planck-Gl.

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \hat{L}_{FP} P(x,t) \quad \text{mit} \quad \hat{L}_{FP} = \frac{\partial}{\partial x} f'(x) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

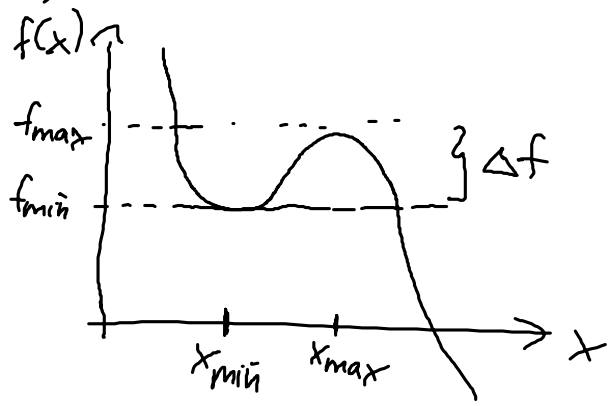
x entspricht der Ortskoordinate eines überdämpften Brown'schen Teilchens

d.h. $k^{(1)}(x) = -f'(x)$

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

$-f'(x)$ ist hier eine Kraft, d.h. $f(x)$ ist ein Potential.

Annahme für das Potential



Frage: Wie groß ist die Wahrsch., dass ein Teilchen über die Barriere klappt?

Was ist die zugehörige „Ausbruchsrate“
(escape rate)

relevant - bei Transportprozesse, z.B. Bewegung eines Kolloidteilchens auf rauher Oberfläche

- Bewegung eines Fremdatoms über ein Gitter aus anderen Atome
- Chem. Reaktionen: Die Potentialmulde entspricht dem angeregten Zustand eines Moleküls, der Bereich jenseits der Mulde dem dissoziierten Molekül!

Gesucht: Ausbruchsrate (Sprungrate)

$P \cdot N = J$
 \uparrow absolute Wahrsch. für Aufenthalt in der Nähe des Minimums ($x \approx x_{\min}$)
 \nwarrow Ausbreitungsrate
 \swarrow Strom über die Barriere

Betrachte zunächst den Strom

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

\uparrow
 (I.10) mit $\Phi(x) = \ln U^{(2)}(x) - \int_c^x \frac{U^{(2)}(x')}{U^{(2)}(x')} dx'$

hier $\rightarrow = \ln D + \frac{1}{D} \int_c^x f'(x') dx'$

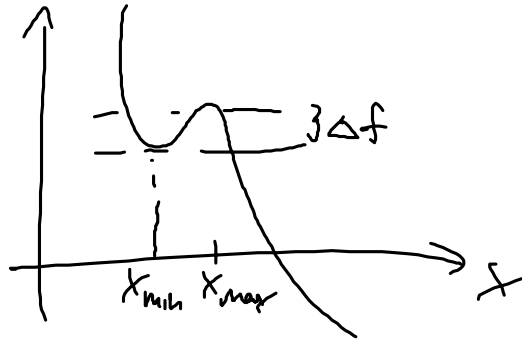
$$\Rightarrow \Phi(x) = \ln D + \frac{f(x)}{D} - \frac{f(c)}{D}$$

Vernachlässige konstante Term

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

Annahme :

$\frac{\Delta f}{D}$ sehr groß!



Erklärung: $D = \frac{k_B T}{\gamma m}$

Deutung: hohe Barriere, kleine Anregungsenergie (d.h. kleine Temperatur)

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

in der Nähe des Minimums

„quasi-stationäre Zustand“

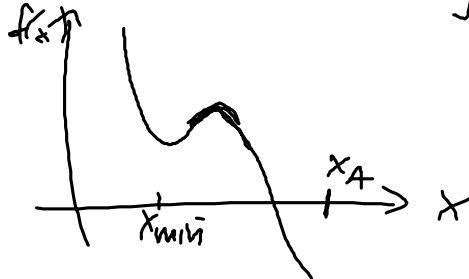
$$\Rightarrow J \approx \text{const}$$

↑
Strom

aus (*) $J = -D e^{-f(x)/D} \frac{\partial}{\partial x} [e^{f(x)/D} P(x,t)]$

$$\Leftrightarrow J e^{f(x)/D} = -D \frac{\partial}{\partial x} [e^{f(x)/D} P(x,t)]$$

Integriere jetzt von x_{\min} (Minimum in $f(x)$) bis x_A (außerhalb der Barriere)



$$J \int_{x_{\min}}^{x_A} e^{f(x')/D} dx' = -D e^{f(x_A)/D} \cdot P(x_A, t) + D e^{f(x_{\min})/D} \cdot P(x_{\min}, t)$$

Weitere Annahme: $P(x_A, t) \approx 0$ (da das Teilchen hier fest nie hinbewegt)

$$J = D e^{f(x_{\min})/D} \cdot P(x_{\min}, t) \cdot \left(\int_{x_{\min}}^{x_A} e^{f(x')/D} dx' \right)^{-1}$$

① Ansatz für den Strom

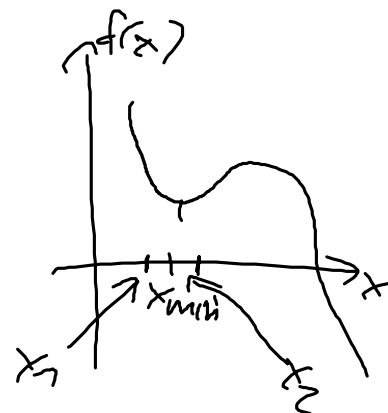
Nächster Schritt: Ansatz für die Wahrscheinlichkeit in der Nähe des Minimums
 Idee: Für $\frac{\Delta f}{D}$ sehr groß wird $P(x, t)$ in der Nähe von x_{\min} im wesentlichen stationär!

aus I. 10: $P^{\text{st}}(x) = \alpha e^{-\Phi(x)}$

hier: $\Phi(x) = \frac{f(x)}{D}$

$$\Rightarrow P^{\text{st}}(x) = \alpha e^{-\Phi(x)/D}$$

Nähere also: $P(x_{\min}) \approx \alpha e^{-f(x_{\min})/D}$



ebenso in der Nähe von x_{\min} :

$$P(x) \approx \alpha e^{-f(x)/D}$$

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

$$\Leftrightarrow P(x) = P(x_{\min}) e^{-[f(x) - f(x_{\min})]/D}$$

Berechne nun die absolute Wahrsch., ein Teilchen in der Nähe von x_{\min} zu finden

$$p = \int_{x_1}^{x_2} P(x) dx = P(x_{\min}) e^{f(x_{\min})/D} \int_{x_1}^{x_2} e^{-f(x)/D} dx$$

②

Benutze nun:

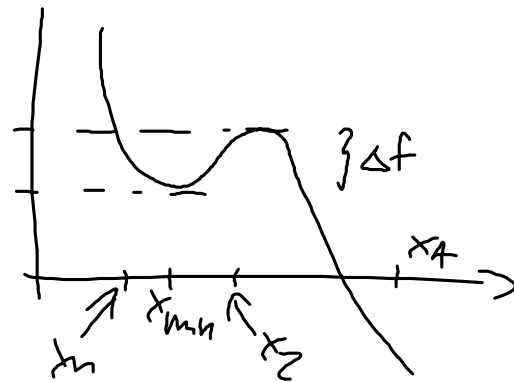
$$p \cdot n = J \quad \rightarrow \quad n = \frac{J}{p} \Leftrightarrow n^{-1} = \frac{p}{J}$$

Einsetzen:

$$n^{-1} = \frac{\textcircled{2}}{\textcircled{1}} = P(x_{\min}) e^{f(x_{\min})/D} \int_{x_1}^{x_2} e^{-f(x)/D} dx$$

$$\cdot \left[D e^{f(x_{\min})/D} P(x_{\min}) \cdot \left(\int_{x_{\min}}^{x_2} e^{-f(x)/D} dx \right)^{-1} \right]^{-1}$$

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{D} \int_{x_1}^{x_2} e^{-f(x)/D} dx \approx \int_{x_{\min}}^{x_A} e^{-f(x)/D} dx'$$



1. Integral: Beiträge dazu kommen (wg. der e-Funktion und der Form von $f(x)$) im Wesentlichen von x_A x_{\min}

$$\Rightarrow \text{Entwickle: } f(x) \approx f(x_{\min}) + \underbrace{f'(x_{\min})}_{=0} (x - x_{\min}) + \frac{1}{2} f''(x_{\min}) (x - x_{\min})^2 + O((x - x_{\min})^3)$$

Erweitere außerdem die Integrationsgrenze

$$\text{nach } x_1 \rightarrow -\infty \\ x_2 \rightarrow +\infty$$

$$\int_{x_1}^{x_2} e^{-f(x)/D} dx \approx e^{-f(x_{\min})/D} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2D} f''(x_{\min}) (x - x_{\min})^2} dx$$

-∞ Gauß-Integral

$$\sqrt{\frac{2\pi D}{f''(x_{\min})}}$$

2. Integral: Analyses Vorgehen, Beträge kommen von wesentlichen von x_{\max} !

$$f(x) \approx f(x_{\max}) + \frac{1}{2} \frac{f''(x_{\max})(x-x_{\max})^2}{<0}$$

$$= f(x_{\max}) - \frac{1}{2} |f''(x_{\max})| (x-x_{\max})^2$$

$$\int_{x_{\min}}^{x_A} e^{f(x)/D} dx \approx e^{f(x_{\max})/D} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2D} |f''(x_{\max})| (x-x_{\max})^2} dx$$

$$\sqrt{\frac{2\pi D}{|f''(x_{\max})|}}$$

Einsetzen:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{1}{D} e^{-f(x_{\min})/D} e^{f(x_{\max})/D} \sqrt{\frac{2\pi D}{|f''(x_{\min})| |f''(x_{\max})|}}$$

⇒ Ausdrucksform =

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

Kramers-Formel mit $\Delta f = f(x_{\max}) - f(x_{\min})$
für die Diffusion über eine Barriere

Einheit: $D = \frac{\text{km}^2}{\text{s}}$ ⇒ $\frac{\Delta f}{D} \hat{=} \frac{\text{Barrierehöhe}}{\text{Anregungsenergie}}$

Man nennt $r e^{-\Delta f / D}$ „Arrhenius-Verhalten“
„thermisch aktivierten Prozess“