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

Betrachte Systeme mit zeitunabhängigen Kramers-Moyal-Koeff. $K_i^{(1)}(\{x\})$, $K_{ij}^{(2)}(\{x\})$

hier: 1 dyn. Variable

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

$$L_{FP} = -\frac{\partial}{\partial x} K^{(1)}(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} K^{(2)}(x)$$

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

Stationäre Lösung:
$J = 0$

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

stationäre Verteilung (zeitunabhängig)

Linke Seite umschreiben:

$$\frac{K^{(1)}(x)}{K^{(2)}(x)} \cdot \underbrace{K^{(2)}(x) P^{st}(x)}_{G(x)} = \frac{\partial}{\partial x}\Big(\underbrace{K^{(2)}(x) P^{st}(x)}_{G(x)}\Big)$$

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

mit α, c Konstante

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

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

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

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

Check: nicht-überdämpfte Bewegung, kein äußeres Potential

$$\underset{\text{Geschw.}}{x \to v}, \quad K^{(1)} = -\gamma v, \quad K^{(2)} = \frac{\Gamma}{2} = \text{const}$$

$$\text{mit } \Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m}$$

damit:

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

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

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

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

„Maxwell-Boltzmann-Verteilung"

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

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

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

Zeige, dass dies richtig ist.

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

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

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

I.11. Diffusion über eine Barriere

Problemstellung:

Betrachte die spezielle Fokker-Planck-Gl.

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

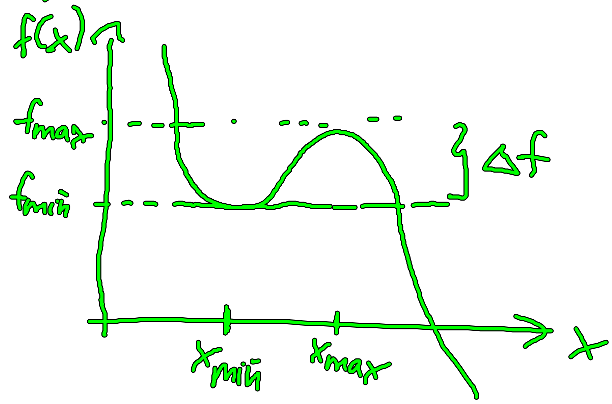
d.h. $K^{(1)}(x) = -f'(x)$

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

x entspricht der Ortskoordinate eines überdämpften Brown'schen Teilchens

$-f'(x)$ 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 hüpft?

Was ist die zugehörige „Ausbruchsrate"
(escape rate)

relevant bei Transportprozesse, z.B. Bewegung eines Kolloidteilchens auf rauer 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 dissozierten Molekül!

Gesucht: Ausbruchsrate (Sprungrate)

$$P \cdot N = J$$

P: absolute Wahrsch. für Aufenthalt in der Nähe des Minimums ($x \approx x_{min}$)

N: Ausbruchsrate

J: Strom über die Barriere

Betrachte zunächst den Strom

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

(I.10) mit $\Phi(x) = \ln K^{(2)}(x) - \int_c^x \frac{K^{(1)}(x')}{K^{(2)}(x')}\, dx'$

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

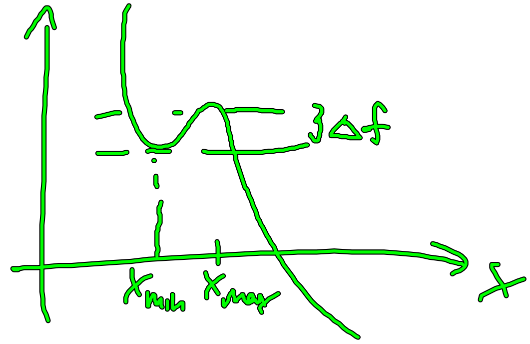
$$\Rightarrow \Phi(x) = \ln D + \frac{f(x)}{D} - \frac{f(c)}{D}$$

vernachlässige konstante Term

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

Annahme:

$\Delta f / D$ sehr groß!



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

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

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

in der Nähe des Minimums

„quasi-stationärer Zustand"

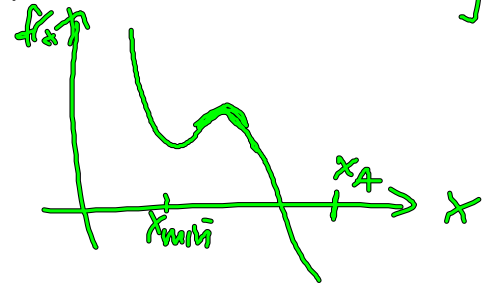
$\rightarrow J \approx \text{const}$

↑ Strom

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

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

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



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

Weitere Annahme: $P(x_A,t) \approx 0$ (da das Teilchen hier fast nie hinkommt!)

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

① Ansatz für den Strom

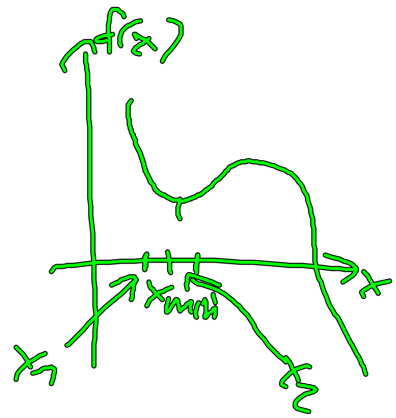
Nächster Schritt: Ansatz für die Wahrscheinlichkeit in der Nähe des Minimums

Idee: Für $\Delta f / D$ sehr große wird $P(x,t)$ in der Nähe von x_{min} im wesentlichen stationär!

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

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

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



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

ebenso in der Nähe von x_{min}:

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

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

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

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:

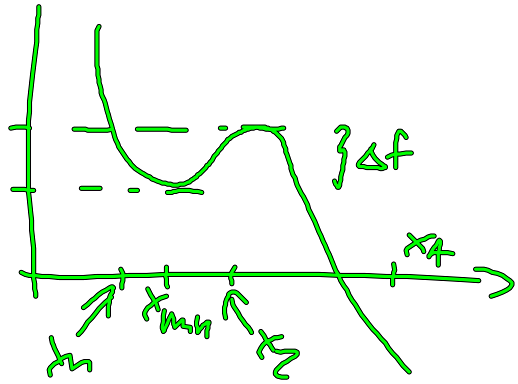
$$p \cdot \nu = J \Longrightarrow \nu = J/p \Longleftrightarrow \nu^{-1} = \frac{p}{J}$$

Einsetzen:

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

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

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{D} \int_{x_1}^{x_2} e^{-f(x)/D}\, dx \int_{x_{min}}^{x_4} e^{f(x')/D}\, dx'$$



1. Integral: Beiträge dazu kommen (wg. der e-Funktion und dem Term von $f(x)$) im wesentlich von $x \approx x_{min}$

$\Rightarrow$ Entwickle:

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

Erweitere außerdem die Integrationsgrenze

nach $x_1 \to -\infty$

$x_2 \to +\infty$

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

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

2. Integral: Analoges Vorgehen, Beiträge kommen im wesentlichen von x_{max}!

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

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

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

Einsetzen:

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

⟹ Ausdrucksrate:

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

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

Erinnerung: $D = \frac{k_B T}{\gamma m}$ ⟹ $\frac{\Delta f}{D} \hat{=} \frac{\text{Barrierenhöhe}}{\text{Anregungsenergie}}$

Man nennt $\sim e^{-\Delta f/D}$ „Arrhenius-Verhalten"

„thermisch aktivierten Prozess"