

Wn: Fokker-Planck-Gl. für 1 Variable

"Kontinuitätsgl." (Erhaltung der Wahrsch.)

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

Strom dichte

$$\int dx P(x,t) = 1 \quad t \in \mathbb{R}$$

Wahrsch. dichte

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

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

$$\frac{\partial}{\partial t} P = \mathcal{L}_{FP} P$$

Fokker-Planck-Operator

$$\text{mit } \mathcal{L}_{FP} = \left( - \frac{\partial}{\partial x} v^{(1)}(x,t) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} v^{(2)}(x,t) \right) P(x,t)$$

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

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

In beide Fälle wird P zeitunabhängig!

Speziell:

Gleichgewichts-Lösung in 1 Dimension

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

$$v^{(2)}(x) P^{eq}(x) = \alpha e^{\int dx' \frac{v^{(1)}(x')}{v^{(2)}(x')}} \quad \text{equilibrium}$$

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

$\int dx' \frac{v^{(1)}(x')}{v^{(2)}(x')}$  Integrationskonstante

$$\text{mit } \phi(x) = \ln v^{(2)}(x) - \int_C^x \frac{v^{(1)}(x')}{v^{(2)}(x')} dx'$$

(verallgemeinertes Potential)

man sieht:  $v^{(2)}(x)$  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 drei Teil:  $x \rightarrow v$

$$\langle f(x) f(x') \rangle = \frac{\Gamma}{2} \delta(x-x')$$

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

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

$$\Rightarrow P^{eq}(v) = \mathcal{N} e^{-\phi(v)}$$

mit  $\phi(v) = \underbrace{\ln \frac{\Gamma}{2m^2}}_{>0} - \int_0^v \frac{(-\gamma v')}{\frac{\Gamma}{2m^2}} dv'$

= const +  $\frac{\gamma m^2}{\Gamma} v^2$  - Betrag unter Integrationsgrenzen

benutze  $\frac{\Gamma}{2} \stackrel{FDI}{=} \gamma k_B T m$

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

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

entspricht genau dem Ergebnis der Maxwell-Boltzmann-Statistik!

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

"Diffusion über eine Barriere" (Kramers-Problem)

Zentrales Problem in unterschiedlichen Kontexten!

z.B. Transport über <sup>topologisch</sup> strukturelle Oberflächen oder in komplexer Potentiallandschaft,  
chemische Reaktionen!

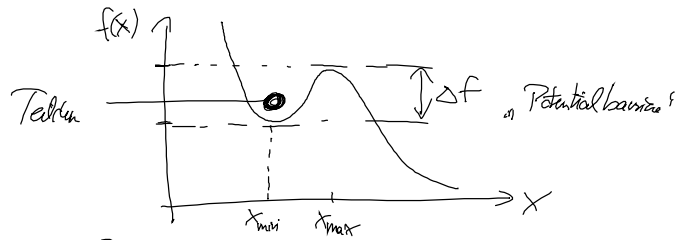
Kontext: betrachte überdämpftes Brown'sches Teilchen in einem Potential  $f(x)$

betrachte folgende FP-Gl.

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

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

Differenzierbarkeit



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

Damit verbunden: Was ist die "Ausbruchrate"

"Kramers'sche Ausbruchrate"

Definition:  $\frac{\text{Ausbruchrate}}{\text{Dimension inverse Zeit}}$

$p \cdot V = j$  (Stromdichte über die Barriere)

(totale Wahrsch., das Teilchen in der Nähe des Minimums zu finden)

Das ist (plausibler) Ansatz !!

(Analogie: Teilchenstrom in 1D)

$$j = \frac{N}{A \cdot t} = \frac{N}{V} \frac{\Delta x}{t} \quad (V = A \cdot \Delta x)$$

(Teilchen)  
Fläche

Stromdichte:  $j = \frac{N}{\Delta x} = \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{t}$

Berechne zunächst die relative Stromdichte  $j$

Ausgangspunkt:

FP-Stromdichte  $\rightarrow j(x,t) = \left( -f'(x) - D \frac{\partial}{\partial x} \right) P(x,t)$

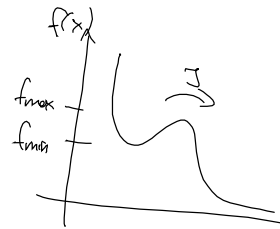
Kann man auch schreiben:

$$(*) \quad J(x,t) = -D e^{-f(x)/D} \frac{\partial}{\partial x} \left( e^{f(x)/D} P(x,t) \right) \quad \left( \begin{array}{l} \text{Z. zeigen} \\ \text{durch} \\ \text{Ableitung!} \end{array} \right)$$

Wir nehmen nun an:

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

(hohe Barriere, aber nicht  $\infty$  hoch!)



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

$$\rightarrow J(x,t) \approx \text{const} = J \quad \text{„quasi-stationärer Zustand“}$$

Steady state

Kombiniere mit (\*)

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

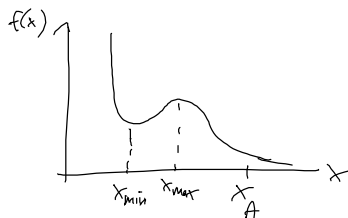
? P ist unabhängig von t

Standfelle ist konstant

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  $P(x_A) = 0$   
(vorher: siehe Barriere im Vergleich zu  $P(x_{\min})$ )

$$\Rightarrow J = D e^{f(x_{\min})/D} P(x_{\min}) \cdot \left( \int_{x_{\min}}^{x_1} dx e^{f(x)/D} \right)^{-1}$$

① Strahldichte über die Barriere!

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

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

Wahrsch. dichte mit  $\phi(x) = \frac{f(x)}{D}$

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

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

für jede Part. + im Potential "tal"

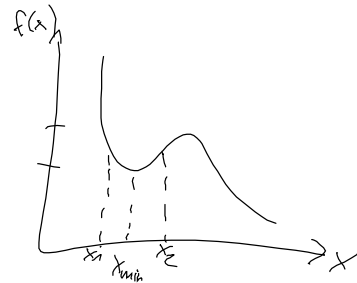
totale Wahrsch.:

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

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

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

②



Variablen ① und ②

Erinnerung:  $p \cdot N =$  Standardabweichung

Höhe Verteilung
Ausbreitungsrate

$$\frac{1}{N} = \frac{p}{J} = \frac{\text{②}}{\text{①}} = \frac{1}{D} \left( \int_{x_1}^{x_2} e^{-f(x)/D} dx \right) \left( \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} dx e^{f(x)/D} \right)$$

Produkt

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

- 1. Integral: Wert-Behänge kommen nur von der Umkehr der Krümmung
- 2. Integral: " " " " " " " " des Maximums

Wir entwickeln also jeweils um  $x_{\min}$  bzw.  $x_{\max}$  bis zur 2. Ordnung in  $x$   
(hierfür Gaussintegral!)

Man erhält:

$$N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} e^{-\Delta f/D} dx$$

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

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

Man sieht:

- $N$  hängt exponentiell von der Höhe der Barriere ab

typisch für ein aktiviertes Prozess  
(Arrhenius Gesetz)

- $N$  hängt auf ab von der <sup>lokalen</sup> Krümmung des Potentials

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

(Einstein'scher Teilchen)

⇒ Ausbreitungsrate ist temperaturabhängig

IV.7. FP-Gleichung für <sup>viele</sup> wechselwirkende überdämpfte Teilchen  
(Smoluchowski-Gleichung)

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

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

mit  $\gamma = \frac{6\pi\eta R}{m}$  (nehme an, dass alle Teilchen dieselbe Masse  $m$  und denselben Radius  $R$  haben)

$$\underline{F}_i = -\nabla_i U(\underline{r}^N, t)$$

potenzieller Anteil der Hamiltonfunktion  
(Wechselwirkungen plus (falls vorhanden) externes Potential)

$$\underline{r}^N = \underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N$$

$$\langle f_i(t) f_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t-t') \frac{\Gamma_i}{2}$$

mit  $\Gamma_i = \Gamma \quad \forall i$  (FDT)  
mit  $\frac{\Gamma}{2} = \gamma \frac{1}{2} T m$

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

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

Kramers-Moyal-Koeffizienten:

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

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

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

⇒ FP-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\underline{x}^N, t) = \left[ - \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} v_i^{\omega}(\underline{x}^N, t) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \underbrace{v_{ij}^{\beta}}_{\substack{D_i D_j}} \right] P(\underline{x}^N, t)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \hat{=} D_i$$

Einsetzen von  $v_i^{\omega}$  und  $v_{ij}^{\beta}$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} P(\underline{x}^N, t) = D \sum_{i=1}^N D_i \left( \underbrace{D_i}_{\text{Diffusion}} + \beta \underbrace{D_i \vec{u}(\underline{x}^N, t)}_{\text{Drift (aus Überpotential Kraft)}} \right) P(\underline{x}^N, t)$$

Wellenfunktion-  
Wahrsch. dichte

Smoluchowski-Gleichung

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

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