Czas pierwszego przejścia

Zagadnienie: jak długo cząstka, znajdująca się w chwili *t*=0 w pewnym punkcie przedziału <*a,b*>, pozostanie w tym przedziale (przypadek jednowymiarowy)

Dwie bariery pochłaniające

Cząstka opuszcza przedział po dotarciu do jednego z krańców i już nie wraca do przedziału

Niech w chwili *t*=0 cząstka znajduje się w punkcie *x*, $a<x<b$.
Prawdopodobieństwo, że po czasie *t* cząstka jest w przedziale <*a,b*> (nie opuściła przedziału)

$$\int_a^b p(x',t|x,0)\,dx' \equiv G(x,t)$$

T- czas, po którym cząstka opuszcza przedział <*a,b*>

$$\boxed{\Pr(T \geq t) = \int_a^b p(x',t|x,0)\,dx' = G(x,t)}$$

Niech parametry układu nie zmieniają się w czasie $\Rightarrow p(x',t|x,0) = p(x',0|x,-t)$

Spełnione jest więc wsteczne równanie Fokkera-Plancka

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x',t|x,0) = A(x)\frac{\partial}{\partial x} p(x',t|x,0) + \frac{1}{2}B(x)\frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x',t|x,0) \qquad \Big/ \int_a^b \ldots dx'$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t} G(x,t) = A(x)\frac{\partial}{\partial x} G(x,t) + \frac{1}{2}B(x)\frac{\partial^2}{\partial x^2} G(x,t)}$$

Równanie na funkcję *G*

$$\frac{\partial}{\partial t}G(x,t)=A(x)\frac{\partial}{\partial x}G(x,t)+\frac{1}{2}B(x)\frac{\partial^2}{\partial x^2}G(x,t)$$

Warunek początkowy

$$p(x',0|x,0)=\delta(x-x')\Rightarrow G(x,0)=\begin{cases}1 & x\in(a,b)\\ 0 & x\notin(a,b)\end{cases}$$

Warunki brzegowe

$$\forall t \quad x(t)=a\vee x(t)=b\Rightarrow \Pr(T\geq t)=0\Rightarrow G(a,t)=G(b,t)=0$$

$G(x,t)$ - prawdopodobieństwo, że cząstka nie opuściła przedziału <*a,b*> do chwili *t*

$-dG(x,t)$ - prawdopodobieństwo, że cząstka opuściła przedział <*a,b*> w czasie do *t* do *t+dt*

Gęstość prawdopodobieństwa dla czasu pierwszego przejścia

$$w(x,T)=-\frac{dG(x,T)}{dT}=-\int_a^b\frac{d}{dT}p(x',T|x,0)dx'$$

Średni czas pierwszego przejścia

$$T(x)=\langle T\rangle=\int_0^\infty tw(x,t)dt=-\int_0^\infty t\frac{dG(x,t)}{dt}dt=\int_0^\infty G(x,t)dt$$

Uwaga $G(x,\infty)=0$ - prawdopodobieństwo, że cząstka w ogóle nie opuściła przedziału <*a,b*>

$G(x,0)=1$ - prawdopodobieństwo, że cząstka kiedykolwiek opuściła przedział <*a,b*>

Podobnie $T_n(x)=\langle T^n\rangle=\int_0^\infty t^n w(x,t)dt=\int_0^\infty t^{n-1}G(x,t)dt$

Scałkujmy obustronnie po czasie równanie na G

$$\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial t} G(x,t)dt = A(x)\frac{\partial}{\partial x}\int_0^\infty G(x,t)dt + \frac{1}{2}B(x)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\int_0^\infty G(x,t)dt$$

$$\boxed{\Rightarrow A(x)\frac{dT(x)}{dx} + \frac{1}{2}B(x)\frac{d^2T(x)}{dx^2} = -1; \qquad T(a) = T(b) = 0}$$

Podobnie $$A(x)\frac{dT_n(x)}{dx} + \frac{1}{2}B(x)\frac{d^2T_n(x)}{dx^2} = -nT_{n-1}(x)$$

Poszukujemy rozwiązania równania

$$A(x)\frac{dT}{dx} + \frac{1}{2}B(x)\frac{d^2T}{dx^2} = -1 \tag{1}$$

metodą uzmiennienia stałej. Definiujemy

$$u(x) \equiv \frac{dT}{dx} \Rightarrow A(x)u + \frac{1}{2}B(x)\frac{du}{dx} = -1. \tag{2}$$

- Poszukujemy rozwiązania równania jednorodnego

$$A(x)u + \frac{1}{2}B(x)\frac{du}{dx} = 0 \Rightarrow \frac{du}{dx} = -\frac{2A(x)}{B(x)}u. \tag{3}$$

Rozwiązaniem równania jednorodnego jest

$$u(x) = C\exp\left[-\int_a^x \frac{2A(x')}{B(x')}dx'\right], \quad C = \text{const.} \tag{4}$$

- Uzmienniamy stałą, $C \to C(x)$ i postulujemy rozwiązanie równania niejednorodnego (1) w postaci

$$u(x) = C(x) \exp\left[-\int_a^x \frac{2A(x')}{B(x')} dx'\right]. \tag{5}$$

Wprowadzamy oznaczenia

$$u_0(x) \equiv \exp\left[-\int_a^x \frac{2A(x')}{B(x')} dx'\right], \quad \psi(x) \equiv \frac{1}{u_0(x)} = \exp\left[\int_a^x \frac{2A(x')}{B(x')} dx'\right] \Rightarrow u(x) = C(x) u_0(x) = \frac{C(x)}{\psi(x)}, \tag{6}$$

przy czym $u_0(x)$ jest szczególnym rozwiązaniem równania jednorodnego (3) w postaci (4) z $C = 1$. Wstawiamy postulowane rozwiązanie (5), (6) do równania niejednorodnego (1) i uzyskujemy równania na $C(x)$,

$$C(x) \underbrace{\left[A(x) u_0 + \frac{1}{2} B(x) \frac{du_0}{dx}\right]}_{=0} + \frac{1}{2} B(x) \frac{dC}{dx} u_0 = -1 \Rightarrow \frac{dC}{dx} = -\frac{2}{B(x)} \frac{1}{u_0(x)} = -\frac{2}{B(x)} \psi(x). \tag{7}$$

Rozwiązaniem równania (7) jest

$$C(x) = -\int_a^x \frac{2}{B(x')} \psi(x') dx' + C(a), \tag{8}$$

więc rozwiązaniem równania niejednorodnego (1) w postaci (5) jest

$$u(x) \overset{(2)}{=} \frac{dT(x)}{dx} \overset{(8)}{=} \frac{1}{\psi(x)} \left[-\int_a^x \frac{2}{B(x')} \psi(x') dx' + C(a)\right]. \tag{9}$$

- Całkując równanie (9) uzyskujemy rozwiązanie na $T(x)$ (uwaga: w poniższym równaniu całka jest w granicach od x do b, ponieważ z założenia $a < x < b$, zamiast od b do x, stąd minus przed całką)

$$T(x) = -\int_x^b \frac{dy'}{\psi(y')} \left[-\int_a^{y'} \frac{2}{B(z)} \psi(z) dz + C(a)\right] + \underbrace{T(b)}_{=0}, \tag{10}$$

przy czym skorzystaliśmy z warunku brzegowego $T(b) = 0$.

- Korzystamy z warunku brzegowego $T(a)=0$ w celu wyznaczenia stałej $C(a)$,

$$T(a)=0 \overset{(10)}{\Rightarrow} \int_a^b \frac{dy'}{\psi(y')}\left[-\int_a^{y'}\frac{2\psi(z)}{B(z)}dz+C(a)\right] \Rightarrow C(a)=2\left[\int_a^b \frac{dy'}{\psi(y')}\right]^{-1}\int_a^b \frac{dy'}{\psi(y')}\int_a^{y'} dz\frac{2\psi(z)}{B(z)}. \tag{11}$$

Zauważmy, że całka w nawiasie kwadratowym jest po prostu liczbą, więc mozemy ją wyciagać przed wszystkie inne całki w poniższych równaniach. Żeby uniknąć kolizji oznaczeń, w dalszym ciągu <u>w tej właśnie całce w nawiasie kwadratowym zmieniamy oznaczenie zmiennej całkowania $y' \to y$)</u>.

- Wstawiamy tak wzynaczone $C(a)$ (11) do (10) w celu wyznaczenia ostatecznej postaci rozwiązania $T(x)$,

$$T(x)=-2\left[\int_a^b \frac{dy}{\psi(y)}\right]^{-1}\underbrace{\int_x^b \frac{dy'}{\psi(y')}\left[\int_a^b \frac{dy'}{\psi(y')}\int_a^{y'} dz\frac{\psi(z)}{B(z)}-\int_a^b \frac{dy}{\psi(y)}\int_a^{y'} dz\frac{\psi(z)}{B(z)}\right]}_{=J} \tag{12}$$

- Aby uprościć całki potrójne w J, zauważmy że

$$\int_x^b \frac{dy'}{\psi(y')}\int_a^b \frac{dy'}{\psi(y')}\int_a^{y'} dz\frac{\psi(z)}{B(z)}=\left[\int_x^b \frac{dy}{\psi(y)}\right]\int_a^b \frac{dy'}{\psi(y')}\int_a^{y'} dz\frac{\psi(z)}{B(z)},$$

ponieważ dwie ostatnie całki po lewej stronie powyższego równania dają liczbę, a nie funkcję zależną od y', więc w pierwszej całce możemy zmienić oznaczenie zmiennej całkowania $y' \to y$;

$$\int_x^b \frac{dy'}{\psi(y')}\int_a^b \frac{dy}{\psi(y)}\int_a^{y'} dz\frac{\psi(z)}{B(z)}=\left[\int_a^b \frac{dy}{\psi(y)}\right]\int_x^b \frac{dy'}{\psi(y')}\int_a^{y'} dz\frac{\psi(z)}{B(z)},$$

ponieważ druga całka po lewej stronie powyższego równania jest po prostu liczbą i możemy ją wyciągnąć przed całkę podwójną.

$$
\begin{aligned}
J &= \left[\int_x^b \frac{dy}{\psi(y)}\right] \int_a^b \frac{dy'}{\psi(y')} \int_a^{y'} dz \frac{\psi(z)}{B(z)} - \left[\int_a^b \frac{dy}{\psi(y)}\right] \int_x^b \frac{dy'}{\psi(y')} \int_a^{y'} dz \frac{\psi(z)}{B(z)} \\
&= \left[\int_x^b \frac{dy}{\psi(y)}\right] \left[\int_a^x \frac{dy'}{\psi(y')} \int_a^{y'} dz \frac{\psi(z)}{B(z)} + \int_x^b \frac{dy'}{\psi(y')} \int_a^{y'} dz \frac{\psi(z)}{B(z)}\right] \\
&- \left[\int_a^x \frac{dy}{\psi(y)}\right] \int_x^b \frac{dy'}{\psi(y')} \int_a^{y'} dz \frac{\psi(z)}{B(z)} - \left[\int_x^b \frac{dy}{\psi(y)}\right] \int_x^b \frac{dy'}{\psi(y')} \int_a^{y'} dz \frac{\psi(z)}{B(z)} \\
&= -\left[\int_a^x \frac{dy}{\psi(y)}\right] \int_x^b \frac{dy'}{\psi(y')} \int_a^{y'} dz \frac{\psi(z)}{B(z)} + \left[\int_x^b \frac{dy}{\psi(y)}\right] \int_a^x \frac{dy'}{\psi(y')} \int_a^{y'} dz \frac{\psi(z)}{B(z)} \qquad (13)
\end{aligned}
$$

Wstawiając (13) do (12), otrzymujemy

$$
T(x) = \frac{2\left[\left(\int\limits_a^x \frac{dy}{\psi(y)}\right) \int\limits_x^b \frac{dy'}{\psi(y')} \int\limits_a^{y'} \frac{\psi(z)}{B(z)}dz - \left(\int\limits_x^b \frac{dy}{\psi(y)}\right) \int\limits_a^x \frac{dy'}{\psi(y')} \int\limits_a^{y'} \frac{\psi(z)}{B(z)}dz\right]}{\int\limits_a^b \frac{dy}{\psi(y)}},
$$

$$
\psi(x) \equiv \exp\left[\int\limits_a^x \frac{2A(x')}{B(x')}dx'\right]
$$

Bariera odbijająca w *x=a*, bariera pochłaniająca w *x=b, a<b*

Warunki brzegowe $$G(b,t)=0,\ \frac{\partial}{\partial x}G(x,t)\Big|_{x=a}=0 \Rightarrow T(b)=0,\ \frac{\partial}{\partial x}T(x)\Big|_{x=a}=0$$

Ogólna postać rozwiązania dana jest ponownie równaniem (9).
Korzystamy z warunku brzegowego $\frac{dT}{dx}\big|_a = u(a) = 0$

$$u(a) = \frac{1}{\psi(a)}C(a) = 0 \Rightarrow C(a) = 0 \Rightarrow u(x) = \frac{dT}{dx} = \frac{1}{\psi(x)}\left[-\int_a^x \frac{2}{B(x')}\psi(x')dx'\right]. \tag{14}$$

$$\Rightarrow T(x) = -\int_x^b \frac{dy}{\psi(y)}\left[-\int_a^x \frac{2}{B(x')}\psi(x')dx'\right] + \underbrace{T(b)}_{=0}, \tag{15}$$

gdzie skorzystaliśmy z warunku brzegowego $T(b)=0$. Stąd

$$\boxed{T(x) = 2\int_x^b \frac{dy}{\psi(y)}\int_a^y \frac{\psi(z)}{B(z)}dz} \quad (\spadesuit)$$

Bariera odbijająca w *x=b*, bariera pochłaniająca w *x=a, a<b*

Warunki brzegowe $$G(a,t)=0,\ \frac{\partial}{\partial x}G(x,t)\Big|_{x=b}=0 \Rightarrow T(a)=0,\ \frac{\partial}{\partial x}T(x)\Big|_{x=b}=0$$

$$\boxed{T(x) = 2\int_a^x \frac{dy}{\psi(y)}\int_y^b \frac{\psi(z)}{B(z)}dz}$$

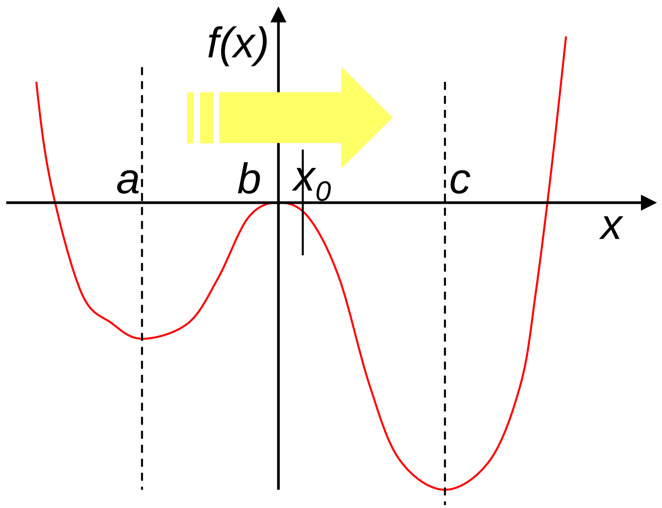
Przejście nad barierą potencjału

Rozpatrujemy potencjał $\Phi(x) = \frac{f(x)}{D} = \frac{D}{D}\ln D - \frac{1}{D}\int_0^x D^{(1)}(x')dx' \Rightarrow D^{(1)}(x) = -f'(x)$

$f(x)$ - funkcja bistabilna, niekoniecznie symetryczna

Równanie Fokkera-Plancka $\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[f'(x)p(x,t)\right] + D\frac{\partial^2}{\partial x^2}p(x,t) \Rightarrow A(x) = -f'(x),\ B(x) = 2D$

Korzystamy ze wzoru na czas pierwszego przejścia dla przypadku bariery odbijającej w *x*=-∞, bariery pochłaniającej w $x_0>b$ (dowolny punkt w prawej studni potencjału), w chwili początkowej cząstka znajduje się w $x=a$ (dno lewej studni potencjału)



$$T(a) = \frac{1}{D}\int_a^{x_0}\frac{dy}{\psi(y)}\int_{-\infty}^{y}\psi(z)dz \quad (♠)$$

$$\psi(y) = \lim_{a'\to-\infty}\exp\left(-\frac{1}{D}\int_{a'}^{y} f'(x')dx'\right) = \lim_{a'\to-\infty}\exp\left(-\frac{f(y)-f(a')}{D}\right)$$

$$\boxed{T(a) = \frac{1}{D}\int_a^{x_0} dy\exp\left(\frac{f(y)}{D}\right)\int_{-\infty}^{y}\exp\left(-\frac{f(z)}{D}\right)dz}$$

Średni czas, po jakim cząstka, znajdująca się w chwili początkowej w punkcie $x=a$, opuści przedział $(-\infty, x_0)$, przechodząc przez punkt x_0 i spadając do drugiej studni potencjału.

$$f(b)=\max \Rightarrow \exp\left(-\frac{f(y)}{D}\right)\underset{y\to b}{\longrightarrow} 0$$

Wiadomo że $y\in(a,x_0)$; w okolicy *y=b*, *y=x*$_0$ funkcja f(y) ma maksimum, więc całka obok słabo zależy od *y* w okolicach *y=b,* można więc przybliżyć

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{y}\exp\left(-\frac{f(z)}{D}\right)dz$$

Zauważmy, że skomplikowana całka podwójna zmieniła się dzięki temu przybliżeniu w iloczyn całek

$$\int_{-\infty}^{y}\exp\left(-\frac{f(z)}{D}\right)dz \approx \int_{-\infty}^{b}\exp\left(-\frac{f(z)}{D}\right)dz \Rightarrow T(a)\approx\frac{1}{D}\int_{-\infty}^{b}\exp\left(-\frac{f(z)}{D}\right)dz\int_{a}^{x_0}\exp\left(\frac{f(y)}{D}\right)dy$$

Rozwińmy *f(x)* w szereg wokół *x=a, x=b*

$$f(x)\approx f(b)-\frac{1}{2}\left(\frac{x-b}{\delta}\right)^2,\quad \delta\equiv\left(\left|f''(b)\right|\right)^{-1/2};\quad f(x)\approx f(a)+\frac{1}{2}\left(\frac{x-a}{\alpha}\right)^2,\quad \alpha\equiv\left(f''(a)\right)^{-1/2}$$

Całka obejmująca okolicę *x=a:*

$$\int_{-\infty}^{b}\exp\left(-\frac{f(z)}{D}\right)dz\approx\int_{-\infty}^{\infty}dz\exp\left(-\frac{f(a)}{D}\right)\boxed{\exp\left(-\frac{(z-a)^2}{2D\alpha^2}\right)}=\alpha\sqrt{2\pi D}\exp\left(-\frac{f(a)}{D}\right)$$

Z górną granicą całki można dokonać zamiany $b\to\infty$, ponieważ funkcja wykładnicza pod całką szybko maleje przy oddalaniu się od *x=a* i taka zamiana nie zmienia istotnie wartości całki.

Całka obejmująca okolicę *x=b:*

$$\int_{a}^{x_0}\exp\left(\frac{f(y)}{D}\right)dy\approx\int_{-\infty}^{\infty}dy\exp\left(\frac{f(b)}{D}\right)\boxed{\exp\left(-\frac{(y-b)^2}{2D\delta^2}\right)}=\delta\sqrt{2\pi D}\exp\left(\frac{f(b)}{D}\right)$$

Wzór Arrheniusa

Z górną i dolną granicą całki można przejść do nieskończoności, podobnie jak w poprzedniej całce.

$$\Rightarrow\boxed{T(a)\approx 2\pi\alpha\delta\exp\left(\frac{f(b)-f(a)}{D}\right)}$$

(prawdziwy np. w teorii reakcji chemicznych i in.)

Wzór Kramersa

Prawdopodobieństwo przejścia nad barierą potencjału na jednostkę czasu

$$\boxed{r_K = T^{-1}(a) = \frac{1}{2\pi}\sqrt{f''(x_{\min})\left|f''(x_{\max})\right|}\exp\left[-\frac{f(x_{\max}) - f(x_{\min})}{D}\right]}$$