Wh: Lösung der Differentialgleichung (ohne Drift)

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\underline{r},t) = D\,\nabla^2 P(\underline{r},t)$$

$$P(\underline{r},t \mid \underline{r}_0,0) = \frac{1}{(4\pi D t)^{3/2}}\, e^{-\frac{(\underline{r}-\underline{r}_0)^2}{4Dt}}$$

2. Moment $\langle (\underline{r}(t)-\underline{r}_0)^2 \rangle = 6\,D\,t$

mittleres Verschiebungsquadrat

Diffusionskoeffizient

„Brown'sches Verhalten"

„Einstein-artigem Verhalten"

Lineare Zeitabhängigkeit erwartet man auch in wechselwirkenden Systemen im Limes großer Zeiten!

<u>Zusammenhang</u> zwischen Diffusionskoeffizienten und der Reibung

(Einstein!)

- Betrachte nun ein Kolloidteilchen in einem Lösungsmittel mit Viskosität η
- „ziehe" dieses Teilchen, bzw. lasse es absinken infolge der Gravitation („Sedimentation")

Reibungskraft: $\underline{F}^R = -6\pi\eta R\,\underline{v}$ Teilchengeschwindigkeit

Stoke'sche Reibungskraft

Teilchenradius

makroskopischer (Teilchen-)strom:

$$\underline{j}(\underline{r},t) = \underline{j}^{Diff}(\underline{r},t) + \underline{j}^{Drift}(\underline{r},t)$$

Diffusionsstrom Driftstrom

$$= -D\nabla n(\underline{r},t) + n(\underline{r},t)\,\underline{v}^D(\underline{r},t)$$

Fick'sches Gesetz

Driftgeschwindigkeit

Annahme: $\underline{v}^D = \underbrace{\dfrac{\underline{F}^R}{6\pi\eta R}}_{\text{Driftstrom}} = \text{Const}$

$$\underline{j}(\underline{r},t) = -D\nabla n(\underline{r},t) + \frac{1}{6\pi\eta R}\,n(\underline{r},t)\,\underline{F}^R$$

Setze dies in die Kontinuitätsgleichung ein:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\underline{r},t) + \nabla \underline{j}(\underline{r},t) = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} n(\underline{r},t) + \nabla\left(\left(\frac{\underline{F}^R}{6\pi\eta R} - D\nabla\right) n(\underline{r},t)\right) = 0$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\underline{r},t) = 0$$

und $n(\underline{r},t) \sim e^{-\beta U(\underline{r})}$ Gravitationspotential

„barometrische Höhenformel"

$\Rightarrow$ Der totale Strom verschwindet im thermischen Gleichgewicht

$$\frac{n(\underline{r})\underline{F}^R}{} - D\nabla n(\underline{r}) = 0$$

$6\pi\eta R$

Gravitationspotential

benutze noch: $\underline{F}^R = -\nabla U(\underline{r})$

Reibungskraft und Gravitationskraft balancieren sich gegenseitig aus

$$-\frac{n(\underline{r})}{6\pi\eta R}\nabla U(\underline{r}) = D\left(-\nabla U(\underline{r})\right)\cdot\beta\cdot n(\underline{r}) \qquad \boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}}$$

Vergleiche die Vorfaktoren:

$$\boxed{D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}}$$

Einstein-Relation

Sie gilt im thermischen Gleichgewicht

Beispiel des <u>Fluktuations-Dissipationstheorems</u>! (FDT)

Denn: Es wird eine typische Größe für Fluktuationen

(nämlich $D = \frac{\langle(\Delta\underline{r}(t))^2\rangle}{6t} = \frac{\langle(\underline{r}(t)-\underline{r}_0)^2\rangle}{6t}$)

mit einer „dissipativen" Größe, nämlich $\underbrace{\eta}_{\text{Reibungskonstante}}$ verknüpft.

allg. verknüpft eine derartige Relation eine Flukutationsgröße mit einem „Transport koeffizienten", der die die „Antwort" des Systems auf eine äußere Kraft mißt

(hier: $\underline{F} = -6\pi\eta R \underline{v}$)

I.5.2. Langevin-Gleichung: Alternativer Zugang zur Brown'schen Bewegung

Betrachte wieder ein Kolloidteilchen mit Radius R, Masse m, Geschwindigkeit $\underline{v}$, im Lösungsmittel mit Viskosität η

Suche nun die Bewegungsgleichung

1. Ansatz:

$$m\dot{\underline{v}} = \underline{F}^R = -6\pi R\eta \underline{v}$$

Lösung: $\underline{v}(t) = \underline{v}(t_0)\, e^{-\gamma(t-t_0)}$

$\Rightarrow$ exponentielles Abklingen der Geschwindigkeit

$$\gamma = \frac{6\pi R \eta}{m}$$

widerspricht unserer Vorstellung von Braun'sche Bewegung!

$\rightarrow$ andauernde, ungeordnete Bewegung durch Stöße mit den Lösungsmittelteilchen!

(Bem.: Wir werden später sehen, dass die Gleichung dann richtig wird, wenn man die <u>mittlere</u> Geschwindigkeit betrachtet)

$\rightarrow$ 2. Ansatz (Langevin)

$$\boxed{\underline{\dot{v}}(t) = \frac{1}{m}\underline{F}^R + \underline{f}(t)}$$

Langevin-Gleichung

$\downarrow$

(für 1 Kolloidteilchen ohne Wechselwirkung mit anderen Kolloidteilchen!)

$$\boxed{\underline{\dot{v}}(t) = \underbrace{-\gamma\,\underline{v}(t)}_{\substack{\text{Reibung}\\\text{(deterministisch)}}} + \underbrace{\underline{f}(t)}_{\substack{\text{stochastische}\\\text{Kraft}\\\text{(Langevin-Kraft)}}}}$$

Bem.: Die Langevin-Gleichung ist mathematisch gesehen eine sogenannte stochastische Differential-Gleichung.

Grund: $\underline{f}(t)$ ist Zufallsvariable

$\Rightarrow$ $\underline{v}(t)$ wird ebenfalls als Zufallsvariable betrachtet!

Annahmen zur stochastischen Kraft

a) $\langle f_\alpha(t)\rangle = 0$, $\alpha = x, y, z$

Für jede Komponente der Zufallskraft verschwindet der Mittelwert (zufällige Stöße mit Lösungsmittelteilchen!)

Hier: $\langle \ldots \rangle$ ist eine Mittelung über die Wahrscheinlichkeitsverteilung von $\underline{f}$

d.h. $\langle \underline{f}\rangle = \int d\underline{f}'\, \underline{f}'\, P(\underline{f}', t)$

b) $\langle f_\alpha(t)\, f_\beta(t')\rangle$ $\qquad \alpha, \beta = x, y, z$

$$= \int d\underline{f} \int d\underline{f}'\, f_\alpha\, f_\beta'\, P_2(\underline{f}, t; \underline{f}', t')$$

$$\stackrel{!}{=} \delta_{\alpha\beta} \Gamma \delta(t-t')$$

d.h. – verschiedene Komponenten ($\alpha \neq \beta$) der stochast. Kraft sind unkorreliert

– Die Werte der stochast. Kraft zu versch. Zeiten sind ebenfalls unkorreliert!

Dies ist eine idealisierte Annahme!

Real kommt es bei den Stößen zu einem Impulsübertrag auf die Lösungsmittelteilchen → dieser Effekt kann sich zu einem späteren Zeitpunkt auch wieder auf das Kolloid auswirken.

Dieser „Feedback"-Effekt wird vernachlässigt

Grund: Zeitskala der Kolloidbewegung $\gg$ Zeitskala der Lösungsmittelteilch.

Zugehöriges Leistungsspektrum

$$S_{\alpha\beta}(\omega) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Wiener-} \\ \text{Chinchin}}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \, e^{-i\omega\tau} \underbrace{\langle f_\alpha(0) f_\beta(\tau) \rangle}_{\text{Autokorrelationsfunktion der stochast. Kraft}}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \, e^{-i\omega\tau} \, \Gamma \, \delta_{\alpha\beta} \, \delta(\tau)$$

$$= \Gamma \, \delta_{\alpha\beta}$$ unabhängig von ω!

$\Rightarrow$ Man nennt solche stochast. „Kräfte" mit frequenz-unabhängigen Spektrum „Weißes Rauschen"

Lösung der Langevin-Gleichung

$$\dot{\underline{v}}(t) = -\gamma \, \underline{v}(t) + \underbrace{\underline{f}(t)}_{\text{Inhomogenität}}$$

Inhomogene, lineare Differentialgleichung für $\underline{v}(t)$ (1. Ordnung in der Zeit)

Strategie: (→ Mathemat. Methoden)

Lösung setzt sich additiv zusammen aus der allg. Lösung des homogenen Problems ($\underline{f}=0$) plus spezielle Lösung des inhomogenen Problems!

Anfangsbed.: $\underline{v}(t=t_0)=\underline{v}_0$

$$\Rightarrow \underline{v}(t) = \underline{v}_0 \, e^{-\gamma(t-t_0)}$$

$$+ \, \underline{g}(t)$$

mit $\dot{\underline{g}}(t) = -\gamma \underline{g} + \underline{f}$

Variation der Konstanten

Ansatz: $\underline{g}(t) = \underline{u}(t)\, e^{-\gamma(t-t_0)}$

einsetzen $\Rightarrow \dfrac{d\underline{u}}{dt} = e^{\gamma(t-t_0)}\, \underline{f}(t)$

$$\Rightarrow \underline{u}(t) = \int_{t_0}^{t} dt' \, e^{\gamma(t'-t_0)}\, \underline{f}(t')$$

Lösung der Langevin-Gleichung!

$$(*) \Rightarrow \boxed{\underline{v}(t) = \underline{v}_0 \, e^{-\gamma(t-t_0)} + e^{-\gamma(t-t_0)} \int_{t_0}^{t} dt' \, e^{\gamma(t'-t_0)}\, \underline{f}(t')}$$

Ergebnis für eine spezielle Realisierung der Zufallskraft

Folgerung für Mittelwerte

betrachte $\langle \dots \rangle_0$ $\hat{=}$ Mittelwert über die stochastische Kraft mit der Anfangsbedingung, dass $\langle \underline{v}(t=0)\rangle_0 \doteq \underline{v}_0$! $= \mathrm{const}$

Aus ⊛

$$\langle \underline{v}(t)\rangle_0 = \underline{v}_0 e^{-\gamma(t-t_0)} + e^{-\gamma(t-t_0)} \int_{t_0}^{t} dt' e^{\gamma(t'-t_0)} \langle \underline{f}(t')\rangle_0$$

benutze: $\langle \underline{f}(t)\rangle_0 = \langle \underline{f}(t)\rangle = 0$

Mittelung über den Annahme: Stochast. Kraft ist unabhängig von der Anfangsbedingung!

$$\Longrightarrow \langle \underline{v}(t)\rangle_0 = \underline{v}_0 e^{-\gamma(t-t_0)}$$

Die Geschwindigkeit $\underline{v}_0 = \underline{v}(t_0)$ wird exponentiell abgebaut. Das Teilchen strebt in einen Zustand, in dem es nicht

$\hat{=}$ thermischen Gleichgewicht