Diffusionsgleichung

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

$P(\underline{r},t) \sim \varrho(\underline{r},t)$

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

$$\langle \underline{r}(t) \rangle = \langle \underline{r}_0 \rangle = \text{const}$$

$$\langle (\underline{r}(t) - \underbrace{\underline{r}(t=0)}_{\underline{r}_0})^2 \rangle = 6 D t$$

Diff.-Konstante

mittleres Verschiebungsquadrat

Zusammenhang zw. Diffusionskonstante und Reibung

Lösungsmittel hat Viskosität η

Annahme: Kräftegleichgewicht

$$(*) \quad \underline{F} = -\nabla \overset{\text{Gravitation}}{U(\underline{r})} = -\underline{F}^{\text{Reibung}}$$

$$= -(-6\pi\eta \overset{\text{Radius}}{R}\, \underline{v})$$

Stokes'sche Reibung

Kontinuitätsgleichung

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

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

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

$$\text{mit } (*) \Rightarrow\; = -D\nabla\rho(\underline{r},t) + \frac{1}{6\pi\eta R}\rho(\underline{r},t)\,\underline{F}$$

Spezialisiere jetzt auf thermisches Gleichgewicht

Folgerungen

$$(1)\quad \frac{\partial \rho(\underline{r},t)}{\partial t} = 0, \qquad (2)\quad \rho(\underline{r}) \sim e^{-\beta U^{\text{Grav}}(\underline{r})}$$

aus (1)

$\Rightarrow$ totaler Strom ist Null

$$\frac{\rho(\underline{r})}{6\pi\eta R}\underline{F} - D\nabla\rho(\underline{r}) = 0$$

benutze $\underline{F} \overset{(*)}{=} -\nabla U^{\text{Grav}}(\underline{r})$

und (2)

$$-\frac{\rho(\underline{r})}{6\pi\eta R}\nabla U^{\text{Grav}}(\underline{r}) = D\,\rho(\underline{r})\left(-\nabla U^{\text{Grav}}(\underline{r})\right)\beta$$

vergleiche Vorfaktoren: $\boxed{D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}}$ im thermischen Gleichgewicht!

Beispiel eines Fluktuations-Dissipations-theorems!

Denn: D kann als Fluktuationsgröße betrachtet werden

$$D = \underbrace{\frac{\langle(\Delta\underline{r}(t))^2\rangle}{6t}}_{\text{Fluktuation der Position}}$$

andererseits ist η eine typ. dissipative Größe, denn

$\underline{F}^{\text{Reibung}} = -6\pi\eta R\underline{v}$ ist dissipative Kraft

IV.2. Langevin-Gleichung: Alternativer Zugang zur Brown'schen Bewegung

$\rightarrow$ Teilchen-Ebene statt Feld-Ebene
($\rho(\underline{r},t)$, $P(\underline{r},t)$)

· Betrachte Kolloidteilchen mit Geschw. $\underline{v}$

Newton: $m\dot{\underline{v}} = \underline{F}$ Was ist $\underline{F}$?

Auf jedes Teil wirkt eine Reibungskraft

$$\underline{F}^{\text{Reibung}} = -6\pi R\eta \underline{v}$$

(zugrundeliegende Annahme
· kugelförmige Teilchen)

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

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

mit $\gamma = \dfrac{6\pi R\eta}{m}$

impliziert exponentielles Abklingen der Anfangsgeschwindigkeit

aber: Dies beobachtet man nur im <u>Mittel</u>

~~aber n~~

mikroskopisch sieht man eine andauernde ungeordnete Bewegung, verursacht durch Stöße mit Lösungsmittelteilchen!

Ansatz von Langevin:

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

stochastische Kraft
(Langevin-Kraft)

⊛ $$\boxed{\dot{\underline{v}}(t) = -\gamma\, \underline{v}(t) + \underline{f}(t)}$$ Langevin-Gleichung

Bemerkungen:

a) ⊛ ist eine stochastische Differentialgleichung, da $\underline{f}(t)$ Zufallsvektor!

$\rightarrow$ Folgerung: auch $\underline{v}(t)$ und $\underline{r}(t)$ sind Zufallsvariable

$(\dot{\underline{r}}(t) = \underline{v}(t))$

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

$$\underbrace{\langle \underline{f} \rangle}_{\text{stochast. Mittelwert}} = \underbrace{\int df_x \int df_y \int df_z}_{\int d\underline{f}} \; \underline{f} \; \underbrace{P(\underline{f})}_{\text{Wahrsch. verteilung für } \underline{f}\,!}$$

c) Korrelationen:

zweizeitige Wahrsch.

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

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

Bedeutung:

- verschiedene Komponente $(\alpha \neq \beta)$ der stochast. Kraft sind unkorreliert, d.h. statistisch unabhängig
- Die Zufallskraft ändert sich so schnell, daß ihre Werte zu versch. Zeiten ebenfalls unkorreliert sind

$\Rightarrow$ **Markov-Annahme!**

Physikal. Idee:
Die Lösungsmittelteilchen stossen so schnell (10^{21}/Sekunde), daß die Bewegung des Kolloidteilchen auf der Zeitskala des Kolloids ~~als~~ unkorreliert ist.

Zugehöriges Leistungsspektrum

$$S_{\alpha\beta}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau\, e^{-i\omega\tau} \langle f_\alpha(0)\, f_\beta(\tau) \rangle$$

$$\overset{(*)}{=} \Gamma\, \delta_{\alpha\beta} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau\, e^{-i\omega\tau}\, \delta(\tau = 0)$$

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

$\Rightarrow$ "Weißes Rauschen"

alle Frequenzen treten mit gleicher Häufigkeit auf!

Lösung der Langevin-Gleichung

linear

$$\dot{\underline{v}}(t) = -\gamma\, \underline{v}(t) + \underline{f}(t)$$ inhomogene stochast. DGL (1. Ordnung)

Lösung: Lösung der homogenen Gl. + spezielle Lsg. des inhomogenen Problems (Variation der Konstanten)

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

<u>Folgerungen</u>

a) "mittlere" Geschwindigkeit (Mittelwert über die stochast. Kraft mit der Anfangsbedingung $\langle \underline{v}(t=t_0)\rangle \overset{!}{=} \underline{v}_0$)

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

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

Die mittlere Geschw. nimmt exponentiell ab solange bis der Mittelwert null (dies entspräche aus der Situation des therm. Gleichgewichts, falls keine weiteren Kräfte vorhanden!!

Führe die Relaxationszeit $\tau = \frac{1}{\gamma}$ ein

$$\text{d.h.} \quad \tau = \frac{m}{6\pi\eta R}$$

$$\langle \underline{v}(t) \rangle = \underline{v}_0 \, e^{-(t-t_0)/\tau}$$

b) Korrelationsfunktion der Geschwindigkeit

$$\langle v_\alpha(t_1) v_\beta(t_2) \rangle = v_{\alpha,0} v_{\beta,0} e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \delta_{\alpha\beta} \frac{\Gamma}{2\gamma} \left(e^{-\gamma(|t_2-t_1|)} - e^{-\gamma(t_1+t_2)} \right)$$

Betrachte speziell $t_1 = t_2 = t$
$\alpha = \beta$

$$\rightarrow \langle v_\alpha^2(t) \rangle = v_{\alpha,0}^2 e^{-2\gamma t} + \frac{\Gamma}{2\gamma} \left(1 - e^{-2\gamma t} \right)$$

Betrachte den Limes $t \to \infty$

Erinnerung
$\langle f_\alpha(t) f_\beta(t') \rangle = \Gamma \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t')$

① $\langle v_\alpha^2(t) \rangle \xrightarrow{t\to\infty} \frac{\Gamma}{2\gamma} = \text{const}$

Annahme:
Für $t \to \infty$ und in Abwesenheit äußerer Kräfte stellt sich therm. Gleichgewicht ein!

$\Rightarrow$ es gilt der Gleichverteilungssatz!

Jeder Freiheitsgrad, der quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht, liefert Beitrag $\frac{k_B T}{2}$ zur Energie

② $\frac{m}{2} \langle v_\alpha^2 \rangle_{eq} = \frac{k_B T}{2}$, $\frac{m}{2} \langle v_\alpha v_\beta \rangle_{eq} = \delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{2}$

Mittelwert über Ensemble z.B. kanonisch

Kombiniere ① und ②

$$\delta_{\alpha\beta} \frac{\Gamma}{2\gamma} \overset{!}{=} \delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{m}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m}}$$

im therm. Gleichgewicht

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

Stärke der

Die stochast. Kraft Γ wird durch die Viskosität und die Temperatur bestimmt

Interpretation

Die zufällige Stöße der Lösungsmittelteilchen müssen die Reibung "ausbalancieren" "!!

Korrelation der stochast. Kraft

$$\to \langle f_\alpha(t) f_\beta(t') \rangle = \Gamma \, \delta_{\alpha\beta} \, \delta(t-t')$$

$$= \frac{2\gamma k_B T}{m} \delta_{\alpha\beta} \, \delta(t-t')$$

Verschiebungskorrelation

$$\Delta N_\alpha(t) = N_\alpha(t) - N_\alpha(t_0)$$

$$\boxed{\langle \Delta N_\alpha(t) \, \Delta N_\beta(t) \rangle = \delta_{\alpha\beta} \, 2 \frac{k_B T}{m\gamma} \left(1 - \frac{1}{\gamma}\left(1 - e^{-\gamma t}\right)\right)}$$

$$\Delta N_\alpha(t) = \int_0^t dt' \, v_\alpha(t')$$

Einsetzen der Lösung der Langevin-Gl.

habe schon ~~Annahme~~ benutzt

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

speziell $\alpha = \beta$

kleine Zeiten t:

$$\langle (\Delta \underline{v}(t))^2 \rangle = 3 \frac{k_B T}{m} t^2 + O(t^3)$$

mittleres Verschiebungsquadrat

"ballistisch"

große Zeiten

$$\langle (\Delta \underline{v}(t))^2 \rangle \xrightarrow[t \to \infty]{} 2 \cdot 3 \frac{k_B T}{m\gamma} t$$

benutze noch Zusammenh. zw. γ und der Diffusionskonstante D

$$\langle (\Delta \underline{v}(t))^2 \rangle \xrightarrow{t \to \infty} 6 D t$$