Motivation:

Kann man klass. DFT auch benutzen, um dynamische Vorgänge zu untersuchen?

↓

z.B. a) Relaxationsdynamik ins Gleichgewicht
(z.B. nach kurzzeitigem Anschalten eines externen Feldes oder während der Phasenseparation im Rahmen eines 1.-Ordnung-Phasenübergangs)

Größen sind zeitabhängig, aber werden zeitunabhängig für $t \to \infty$
(Strukturfaktor)

b) Getriebene Systeme
(permanenter Einfluss einer äußeren treibenden Kraft, z.B. Scherkraft)

Man kann DFT auf die überdämpfte Dynamik von Kolloidsuspension erweitern

Vorgehensweise:

Fokker-Planck-Gleichung für die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte

⇒ Bewegungsgleichung für die Einteilchendichte

⇒ Näherung ⇒ Dynamische Dichtefunktionaltheorie (DDFT) (Ende der 1990er Jahre)

(erweiterte Diffusionsgleichung!)

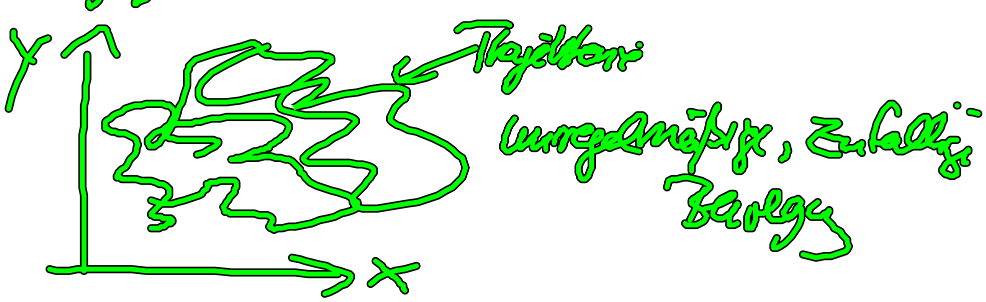
III. Brown'sche Bewegung

⇒ Wesentliches Charakteristikum kolloidaler Systeme

⇒ wichtiges Beispiel für stochastische Prozesse

Geschichte

1827: Robert Brown (Botaniker) entdeckte mittels Mikroskops die ungeordnete, durch Wärme verursachte Bewegung von Pollen in Wasser



1905: Deutung der Brown'schen Bewegung durch Einstein

$\Rightarrow$ Irreguläre Bewegung resultiert aus Stößen der (im Mikroskop unsichtbaren) Wassermoleküle mit den größeren, sichtbaren Pollenteilchen!

genauer: Die Wasserteilchen („Lösungsmittel") stossen ca. 10^{21} mal pro Sekunde mit einem Pollenteilchen („Kolloid") zusammen

$\Rightarrow$ Zufallsbewegung der Pollen „random walk"

Vergleich typischer Relaxationszeiten

Wasser: 10^{-14} s (Zeit, bis ein Wasserteilchen nach Stoß zur Ruhe kommt)

Kolloide: 10^{-9} s (ns) $- 10^{-6}$ s (µs)

also: <u>Separation der Zeitskalen</u> !!

⇒ Zufallsbewegung der Kolloide (Pollen) ist näherungsweise unkorreliert!

1906: Parallele Beschreibung durch Marian Smoluchowski
(zentrales Element: Wahrscheinlichkeitsdichte)

1908: Alternative Theorie der Brown'schen Bewegung durch P. Langevin
→ Stochastische Differentialgleichung

1923: Wahrscheinlichkeitstheoretische Beschreibung durch Norbert Wiener (Mathematiker)
⇒ „Wiener Prozess"

III.1. Diffusionsgleichung

Ausgangspunkt: Phänomenologische Theorie

betrachte Behälter mit Kolloidsuspension es sei $\rho(\underline{r},t)\,d\underline{r}$: Zahl der Kolloidteilchen im Volumenelement $d\underline{r}$ $(=dV)$ zur Zeit t

$$\int d\underline{r}\,\rho(\underline{r},t) = N$$

N: Gesamtzahl der Kolloide (konstant!) „Erhaltungsgröße"

$\Rightarrow$ Es gilt die Kontinuitätsgleichung (integrierte Form)

$$\underbrace{\frac{d}{dt}\int_{\tilde V} d\underline{r}\,\rho(\underline{r},t)}_{\text{Zeitliche Änderung der Zahl der Teilchen im Subvolumen } \tilde V} = \underbrace{-\int_{O_{\tilde V}} d\underline{O}\cdot j_N(\underline{r},t)}_{\text{Zahl der Teilchen, die durch die Oberfläche } O_{\tilde V} \text{ nach außen strömen}}$$

j_N: Teilchenstromdichte

Differentielle Form)

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) + \underbrace{\nabla\cdot j_N(\underline{r},t)}_{\text{Divergenz}} = 0}$$

In jedem Subvolumen $\tilde V$

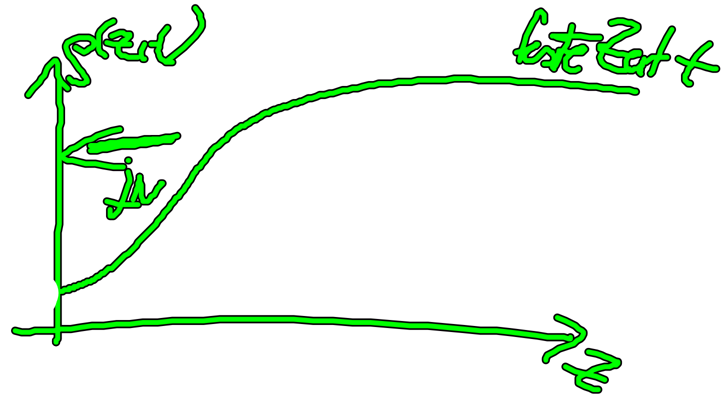
Kombiniere das mit dem Fick'schen Gesetz

$$j_N(\underline{r},t) = -D\,\nabla\rho(\underline{r},t)$$

Diffusions-koeffizient

Dichtegradient

eindimensional



Diffusionsgleichung

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

Wahrscheinlichkeitstheoretische Ableitung

Wir betrachten ein System nicht-wechselwirkender Teilchen (Kolloide,

es sei $P(\underline{r},t)\,d\underline{r}$: Wahrsch., dass sich ein Teilchen im Volumenelement $d\underline{r}$ zur Zeit t aufhält!

gesucht:

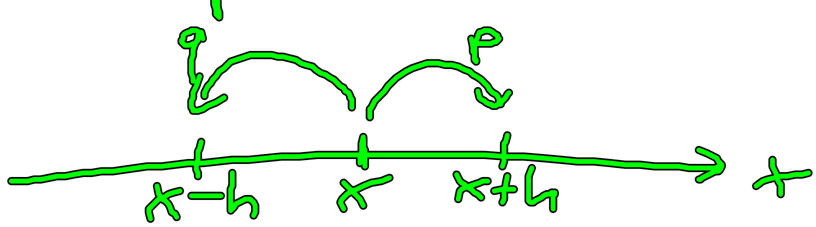
Bewegungsgleichung für $P(\vec{r},t)$

der Einfachheit halber: 1 Dimension

betrachte $P(x,t)\,dx$

Annahmen:

- Teilchen können entlang der x-Achse hüpfen
  mit Wahrsch. p nach rechts
  " " $q = 1-p$ nach links
- ~~Z~~ Sprungweite: h
- Zeitabstand zw. den Sprüngen: Δt
- Die Sprünge sind statistisch unabhängig
  (plausibel in einem System ohne Wechselwirkung)



Anfangsbedingung:

$$P(x, t=0) = \delta_{x,0}$$

nehme an

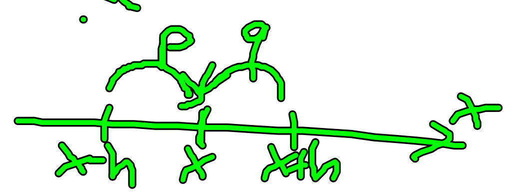
nach n Schritten (d.h. zur Zeit $t = n \cdot \Delta t$)
ist das Teilchen m-mal nach rechts
und $(n-m)$-mal nach links

Position zur Zeit t:

$$\Rightarrow x(t) = \underbrace{m}_{\text{Sprünge nach rechts}} h + \underbrace{(n-m)}_{\text{Sprünge nach links}}(-h) = h(2m-n)$$

Sprünge sind verteilt nach der Binomialverteilung

Frage: Was ist $P(x, t+\Delta t)$??



Antwort:

$$P(x, t+\Delta t) = p\, P(x-h, t) + q\, P(x+h, t)$$

Summation über 2 Beiträge

- Wahrsch., zur Zeit t bei $x-h$ zu sein und mit der "Übergangswahrsch." p nach rechts zu springen
- entsprechend für Sprung von $x+h$ aus

Beachte:

Auf der rechten ~~Seite~~ Seite werden
keine Zeiten $t' < t$ betrachtet

$\Longleftrightarrow$ Verhalten bei der Zeit $t+\Delta t$ ist nur
durch die Zeit t bestimmt

$\Longrightarrow$ Markov-Prozess

Betrachte nun

$$P(x, t+\Delta t) - P(x,t) = p\,P(x-h,t) + q\,P(x+h,t) - P(x,t) - p\,P(x,t) + \underbrace{p}_{=1-q}\,P(x,t)$$

$$\Rightarrow P(x, t+\Delta t) - P(x,t) = p\big(P(x-h,t) - P(x,t)\big) + q\big(P(x+h,t) - P(x,t)\big)$$

Nehme nun an, dass
Δt, h beide sehr klein werden

und dass wir eine Taylorentwicklung von $P(x,t)$ in x und t vornehmen können!

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{P(x,t+\Delta t) - P(x,t)}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} P(x,t) = \lim_{h \to 0} \frac{P(x+h,t) - P(x,t)}{h}$$

Einsetzen:

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial t} P(x,t)\, \Delta t + O(\Delta t^2)$$
$$= -p\, h \frac{\partial}{\partial x} P(x,t) + p \frac{1}{2} h^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t) + O(h^3)$$
$$+ q\, h \frac{\partial}{\partial x} P(x,t) + q \frac{1}{2} h^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t) + O(h^3)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} P(x,t)\, \Delta t + O(\Delta t^2)$$
$$= -(p-q)\, h \frac{\partial}{\partial x} P(x,t)$$

$\boxed{\text{Translation: } p+q=1}$

(*) $$+ \frac{h^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x,t) + O(h^3)$$

Beachte:
1. Term auf der rechten Seite ist Null für $p=q=\frac{1}{2}$ (Standardfall)

Der 2. Term ist notwendig, um dann dennoch eine Bewegung zu erhalten!

Dividiere (*) durch Δt, lasse Terme $O(\Delta t^2)$ und $O(h^3)$ weg und definiere:

$$v^D = \frac{\overbrace{(p-q)\cdot h}^{\text{Länge}}}{\underbrace{\Delta t}_{\text{Zeit}}}$$ „Driftgeschwindigkeit"

($v^D \neq 0 \hat{=}$ es gibt eine Vorzugsrichtung im Raum)

außerdem: $$\frac{h^2}{2\Delta t} = \underbrace{D}_{\text{Diffusionskoeffizient}}$$

$\Rightarrow$ aus (*):

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = - v^D \frac{\partial}{\partial x} P(x,t) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t)} \qquad (**)$$

in einer Dimension

Das entspricht gerade der phänomenologisch hergeleiteten Diffusionsgleichung, falls gilt

- $v^D = 0$ $\quad (p=q)$
- $P(x,t) \sim \rho(x,t)$ $\quad$ (konkret $\rho(x,t) = N\, P(x,t)$)

Die Gleichung (**) und ihre Herleitung illustrieren den engen Zusammenhang zwischen Diffusion und Zufallsbewegung !

<u>Lösung der Diffusionsgleichung (ohne Drift)</u>

3-dim. Fall

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

Partielle Differentialgleichung:

Mathemat. Lösen durch Fouriertransformation

Lösung zur Anfangsbedingung

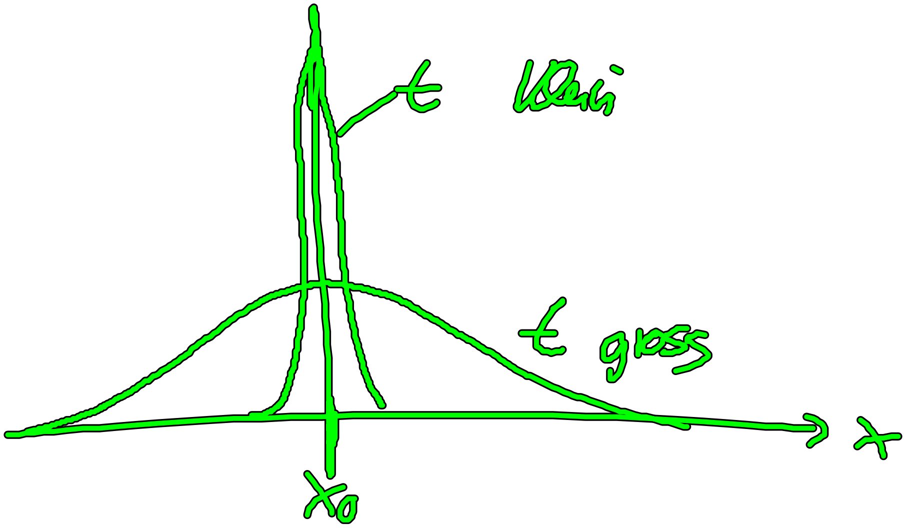
$$P(\underline{r}, t=0) = \delta(\underline{r} - \underline{r}_0)$$

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

Bedingte Wahrsch., zur Zeit t am Ort $\underline{r}$ zu sein unter der gewählten Anfangsbedingung

normierte Gaussverteilung

$$\int d\underline{r}\, P(\underline{r},t \,|\, \underline{r}_0, 0) = 1 \quad \forall\, t \geq 0$$



Folgerungen:

Mittelwert über die Wahrscheinlichkeit P

Mittelwert

- $$\langle \underline{r}(t) \rangle = \int d\underline{r}\; \underline{r}\; P(\underline{r},t / \underline{r}_0,0)$$
$$= \underline{r}_0 = \text{Const}$$

Mittlere Schwankung (mittleres Verschiebungsquadrat)

$$\langle (\underline{r}(t) - \underline{r}_0)^2 \rangle$$

$$= \langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle$$

$$= \int d\underline{r}\, (\underline{r} - \underline{r}_0)^2\, P(\underline{r},t / \underline{r}_0,0)$$

$$\langle(\Delta r(t))^2\rangle = \underbrace{3}_{\text{aus der Raumdimension}} \cdot 2Dt = 6Dt$$

aus der Raumdimension

Die lineare Zeitabhängigkeit ist charakteristisch für Diffusion und Brown'sche Bewegung!