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

Diffusionsgleichung

- phänomenologisch

  Kombination aus Kontinuitätsgleichung (Erhaltung von N) und Fick'schen Gesetz $\underline{j} = -D\nabla\rho$

- statistisch (Einstein)

  betrachte "random walk" auf diskretem Gitter, dann Kontinuumslimes

Lösung: Gaussfunktion

$$\langle(\underline{r}(t)-\underline{r}(0))^2\rangle = 6Dt$$ „normale Diffusion"

mittleres Verschiebungsquadrat

„anomale" Diffusion

$$\langle(\underline{r}_i(t)-\underline{r}_i(0))^2\rangle \sim t^{\alpha}$$

$$\alpha \neq 1$$

$\alpha < 1$: subdiffusiv — z.B. Gläser, Polymernetzwerke, Transport auf rauen Oberflächen

$\alpha > 1$: superdiffusiv — „aktive“ Teilchen

$\alpha = 2$: ballistisch

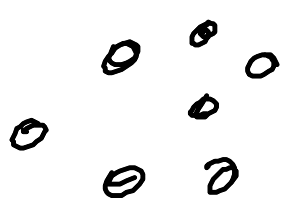
Bemerkung:

ideales kräftefreies Teilchen, das der Newton-Gleich. unterliegt $\underline{r}(t) = \underline{v} \cdot t$ mit $\underline{v} = \text{const}$

$$\Rightarrow \langle (\underline{r}(t) - \underline{r}(0))^2 \rangle = \underline{v}^2 t^2 \quad (\text{mit } \underline{r}(0) = 0)$$

- Ballistische Zeitabhängigkeit findet man auch in wechselwirkenden Systemen für sehr kleine Zeiten

Grund: hier sind die Wechselwirkungen mit Nachbarteilchen vernachlässigt



• „Für lange Zeiten findet man dagegen diffusives Verhalten, da viele (zufällige) Stöße mit Nachbarn!

Zusammenhang Diffusion und Reibung

• betrachte ein Kolloidteilchen in einem Lösungsmittel mit Viskosität η

• „Ziehe" dieses Teilchen bzw. lasse es absinken infolge der Gravitation (Sedimentation)

Annahme: Kräftegleichgewicht

$$\underline{F}^{\text{Gravitation}} = -\nabla \underbrace{U(\underline{r})}_{\text{Gravitationspotential}} = -\underline{F}^{\text{Reibung}} = -\underbrace{(-6\pi\eta R\underline{v})}_{\text{Stoke'sche Reibungskraft}}$$

Teilchen Radius

Geschw.

Reibungskraft wirkt gegen die Gewichtskraft so, dass diese Kräfte ausbalanciert werden

bezeichne $\underline{v}$ im Folgenden als „Driftgeschwindigkeit" $\underline{v}_D$!

Verbindung zur Diffusionsgleichung:

$$\underset{\text{totaler Strom}}{j(\underline{r},t)} = \underbrace{j^{\text{Diffusion}}(\underline{r},t)}_{} + \underbrace{j^{\text{Drift}}(\underline{r},t)}_{}$$

$$= \underbrace{-D\nabla\rho(\underline{r},t)}_{\text{Fick'sches Gesetz}} + \rho(\underline{r},t)\underline{v}^{D}(\underline{r},t) \quad \text{Ansatz!}$$

$$= \underbrace{-D\nabla\rho(\underline{r},t)}_{\text{Diffusionsstrom}} + \underbrace{\rho(\underline{r},t)\frac{F^{\text{Reibung}}}{6\pi\eta R}(-1)}_{\text{Driftstrom}}$$

Setze den totalen Strom in die Kontinuitätsgl. ein

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

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

Im thermischen Gleichgewicht:

- $\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) = 0$ und $\rho^{eq}(\underline{r}) \sim e^{-\beta U^{grav}(\underline{r})}$ (Gravitationspotential)
- $\nabla \cdot \underline{j} = 0$ (Stationarität) und sogar (wg. Gleichgewicht) $\boxed{\underline{j} = 0}$

Benutze $\underline{j} = 0$ Thermisches Gleichgewicht!

$$\Leftrightarrow \frac{-\underline{F}^{Reibung}\rho^{eq}(\underline{r})}{6\pi\eta R} - D\nabla\rho^{eq}(\underline{r}) \overset{!}{=} 0$$

Benutze nun noch: $-\underline{F}^{Reibung} = \underline{F}^{Gravitation} = -\nabla U^{grav}(\underline{r})$

$$\rho^{eq}(\underline{r}) \sim e^{-\beta U^{grav}(\underline{r})}$$

$$\Rightarrow \frac{-\rho^{eq}(\underline{r})\nabla U^{grav}(\underline{r})}{6\pi\eta R} - D\rho^{eq}(\underline{r})\left(-\beta\nabla U^{grav}(\underline{r})\right) \overset{!}{=} 0$$

Dividiere durch $\rho^{eq}(\underline{r})$, $\nabla U^{Grav}(\underline{r})$
und benutze $\beta = \frac{1}{k_B T}$

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

im thermischen Gleichgewicht

(implizit Kräftegleichgewicht

Beispiel des Fluktuations-Dissipationstheorems!

D : Fluktuationsgröße : $D = \frac{\langle(\underline{r}(t) - \underline{r}(0))^2\rangle}{6t}$

η : dissipative Größe : mißt Antwort des Systems auf äußere Kraft

III.2. Langevin-Gleichung:

Alternative Beschreibung Brown'scher Bewegung

bisher: Beschreibung auf Basis der Teilchendichte $\rho(\underline{r},t)$

$\left(\rho^{eq}(\underline{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \right\rangle \right.$ statist. Mittelwert über viele Teilchen)

Frage: Beschreibung auf der Ebene einzelner Teilchen?

Betrachte: Betrachte einzelne Brownsche (kolloidale) Teilchen mit Radius R, ~~Masse~~ Masse m, im Lösungsmittel mit Viskosität η

Annahme: Teilchen hat Geschw. $\underline{v}_i$

$(i = 1, \dots, N)$

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

nach:
Newton

$$m\dot{\underline{v}}_i = m\ddot{\underline{r}}_i = \underline{F}_i^{\text{Reibung}} = -6\pi R\eta\underline{v}_i$$

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

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

Interpretation:

Geschwindigkeit klingt exponentiell ab für jedes Teilchen i !!

mit Relaxationszeit $\tau = \frac{1}{\gamma} = \frac{m}{6\pi R \eta}$

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

steht im Gegensatz zur Brown'schen Bewegung!
man beobachtet eine andauernde ungeordnete Bewegung der Kolloidteilchens aufgrund vielzähliger Stöße mit Lösungsmittelteilch.!

(Letzteren hat thermischen Ursprung!)

$\Rightarrow$ Ansatz von Langevin

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

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

Langevin-Gleichung

Beachte:
Die Langevin-Gl. ist mathematisch gesehen eine „stochastische Differentialgleichung"

Grund für "stochastisch":

$\underline{f}_i(t)$ ist Zufallsvariable

$\Rightarrow \underline{v}_i(t)$ und $\underline{r}_i(t)$ sind ebenfalls Zufallsvariable!

lasse im Folgenden Teilchenindex i weg

Annahme über stochastische Kraft

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

Für jede kartes. Komponente verschwindet der Mittelwert!

$\langle \underline{f}(t)\rangle = \int df_x \int df_y \int df_z \, \underline{f} \, \overline{P(\underline{f}, t)}$ z.B. Gauss

b) Korrelation

$\langle f_\alpha(t) f_\beta(t')\rangle$

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

Zweizeitige Wahrscheinl.

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

„Rauschstärke"

Bedeutung:

- Verschiedene Komponente $\alpha \neq \beta$ der Stochast. Kraft sind unkorreliert!
- Die Werte der stochastische Kraft (für $\alpha = \beta$) zu verschiedene Zeiten $t \neq t'$ sind ebenfalls unkorreliert

Physikal. Idee dahinter:

Die Lösungsmittelteilchen stossen so schnell (10^{21} mal pro Sekunde) gegen die Kolloide, dass die resultierende Kraft $\underline{f}$ auf der Zeitskala der Kolloide unkorreliert ist!

Idealisierte Annahme:

Real kommt es bei den Stößen zu Impulsübertragung, die rückkoppelt auf das Lösungsmittel ("Feedback")

Durch die Annahme $\langle f_\alpha(t) f_\alpha(t') \rangle = \Gamma \delta(t-t')$ beschreibt die Langevin-Gl. einen <u>Markov-Prozess</u>

Zugehöriges „Leistungsspektrum" der stochast. Kraft

$$S_{\alpha\beta}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \, e^{-i\omega t'} \underbrace{\langle f_\alpha(0) f_\beta(t') \rangle}_{\Gamma \delta_{\alpha\beta} \delta(t'-0)}$$ Fourier-Transformat.

$$\Rightarrow S_{\alpha\beta}(\omega) = \Gamma \delta_{\alpha\beta}$$

$= \text{Const}$, unabhängig von ω!

„weißes Rauschen"

alle Frequenzen treten mit der gleichen Häufigkeit auf