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

Diffusionsgleichung

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

- statistisch (Einstein)
  betrachte "random walk" auf diskreten Gitter,
  dann Kontinuumslimes

Lösung: Gaussfunktion

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

„normale Diffusion"

mittleres Verschiebungsquadrat

"anormale" Diffusion

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

$$\alpha \neq 1$$

$\alpha < 1$: Subdiffusion

$\alpha > 1$: superdiffusiv

$\alpha = 2$: ballistisch

z.B. Gläser, Polymernetze, lokaler Transport auf Längen der Zelle

„aktive" Teilchen

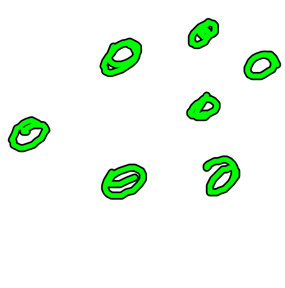
Bemerkung:

ideales, kräftefreies Teilchen, das der Newton-Gleichung 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 Wechselwirkung 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

$$\underline{F}^{\text{Gravitation}} = -\nabla \underset{\text{Gravitationspotential}}{U}(\underline{r}) = -\underline{F}^{\text{Reibung}} = -\Big(\underbrace{-6\pi\eta \overset{\text{Teilchen Radius}}{R}\, \underset{\text{Geschw.}}{\underline{v}}}_{\text{Stokes'sche Reibungskraft}}\Big)$$

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

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

Verbindung zur Diffusionsgleichung:

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

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

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

Setze den totalen Strom in die

Kontinuitätsgleichung ein

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

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

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!

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

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

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

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

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 bereits vorausgesetzt)

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 äußeren Kraft

II.2. Langevin-Gleichung:

Alternative Beschreibung Brown'scher Bewegung

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

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

Frage: Beschreibung auf der Ebene einzelner Teilchen?

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

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

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

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

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

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

Interpretation:

Geschwindigkeit klingt exponentiell ab
bei jedem 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 Kolloidteilchen aufgrund vielzähliger Stöße mit Lösungsmittelteilchen!

(Letztere hat thermischen Ursprung!)

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

Für jede kartes. Komponente verschwindet der Mittelwert!

$$\langle \underline{f}(t) \rangle = \int df_x \int df_y \int df_z \, \underline{f} \, P(\underline{f}, t)$$

z.B. Gauss

b) Korrelationen

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

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

zweizeitige Wahrscheinl.

$$\overset{!}{=} \underbrace{\Gamma}_{\text{„Rauschstärke"}} \, \delta_{\alpha\beta} \, \delta(t-t')$$

Bedeutung:

- Verschiedene Komponenten $\alpha \neq \beta$ der stochast. Kraft sind unkorreliert!
- Die Werte der stochastischen Kraft (für $\alpha = \beta$) zu verschiedenen Zeiten $t \neq t'$ sind ebenfalls unkorreliert

Physikalische 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 Impulsüberträgen, die rückkoppeln auf das Lösungsmittel ("Feedback")

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

---

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-Transformierte

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

$= \text{const}$, unabhängig von ω!

„weißes Rauschen"

alle Frequenzen treten mit der gleichen Häufigkeit auf