~~Frage~~ klass. DFT → Strukturen,
Phasenübergänge
Zeitunabhängig!

Fragen: • Zeitabhängige externe Felder
→ Zeitabhängige Dichteprofile!
• Relaxation ins Gleichgewicht
→ Zeitabhängige Dichteverteilung

Generell: Kolloidsysteme im Nichtgleichgewicht
→ Zeitabhängige Phänomene!

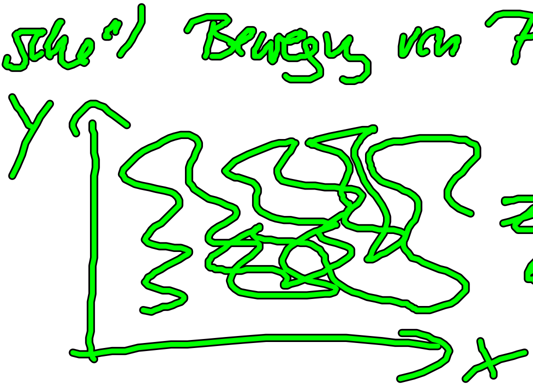
Theorie dafür?

Können wir die DFT entsprechend verallgemeinern?

IV. Brown'sche Bewegung

Geschichte:

1827 Robert Brown (Botaniker) entdeckte die ungeordnete ("thermische") Bewegung von Pollen-Teilchen in Wasser (durch Mikroskop)



zufällige Trajektorie ~~des~~ eines Pollenteilchens

1905: Deutung der Brown'schen Bewegung durch Einstein
(→ Beschreibung über Wahrscheinlichkeitsdichte)

→ Irreguläre Bewegung resultiert aus Stößen der Wassermoleküle gegen die relativ dazu großen Pollenteilchen!

→ Pollenteilchen vollführt Zufallsbewegung
'Kolloid' („random walk")

genauer: Wasserteilchen stoßen ca 10^{21} mal / Sekunde gegen die Pollen

- typ. Relaxationszeit der Pollen: 10^{-9} s
- " " " Wassermoleküle: 10^{-14} s

⇒ Separation der Zeitskalen

1906: Parallele Beschreibung durch Marian Smoluchowsky

1908: Alternative Theorie durch Paul Langevin
→ stochastische Differentialgleichung

1923: Weitere mathematische Beschreibung durch Norbert Wiener (Mathematiker)
⟹ 'Wiener Prozess'

IV.1. Brown'sche Bewegung und Diffusion (Einstein)

phänomenologische Beschreibung:

betrachte Behälter mit Kolloidsuspension

$\underbrace{\rho(\underline{r},t)}_{\text{Teilchendichte}}\, d\underline{r}$: Zahl der Kolloidteilchen im Volumenelement $d\underline{r}$ zur Zeit t

(statistisch: $\rho(\underline{r},t) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i(t))$)

$$\int_V d\underline{r}\, \rho(\underline{r},t) = \underbrace{N}_{\text{Gesamtzahl der Kolloidteilchen}} \quad \text{für alle } t$$

Erhaltungssatz!

→ es gilt eine Kontinuitätsgleichung

integrale Form

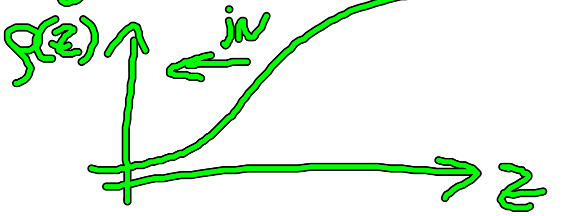
$$\frac{d}{dt} \underbrace{\int_{\tilde{V}} d\underline{r}\, \rho(\underline{r},t)}_{\text{Zeitl. Änderung der Zahl der Teilchen im Subvolumen } \tilde{V}} = - \int_{O_{\tilde{V}}} d\underline{O} \cdot \overset{\text{(Teilchenstromdichte}}{j_N(\underline{r},t)}$$

Oberflächenintegral (wird mittels Gauß'schen Satz in Integral über $\tilde{V}$ umgewandelt)

differentielle Form:
$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r},t) + \nabla \cdot j_N(\underline{r},t) = 0}$$

Kombiniere das mit Fick'schem Gesetz: (makroskop. Gesetz)

$$\boxed{\vec{j}_N(\underline{r},t) = -\underbrace{D}_{\text{Diffusionskoeffizient}} \underbrace{\nabla \rho(\underline{r},t)}_{\text{Dichtegradient}}}$$



Kombiniere:

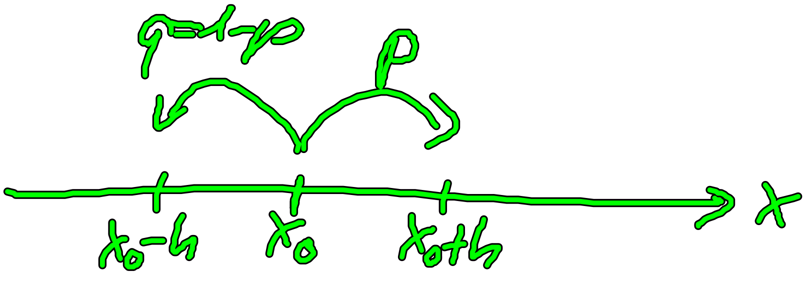
$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) = D\nabla^2 \rho(\underline{r},t)}$$ Diffusionsgleichung

Einstein:

Wahrscheinlichkeitstheoretische Ableitung der Diffusionsgleichung

in 1 Dim

betrachte Zufallsprozess



Teilchen können entlang der x-Achse hüpfen (nach rechts mit Wahrsch. p, nach links mit Wahrsch. $q = 1-p$

Sprünge statistisch unabhängig (Markov-Prozess

betrachte die Wahrsch.-Dichte $\underline{p(x,t)\,dx}$

Wahrsch., daß sich das Teilchen bei x aufhält zur Zeit t

man findet:

Driftgeschwindigkeit

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

$$v^D \sim \underbrace{p-q}_{\text{keine Vorzugsrichtung}} \quad \left(\text{verschwindet für } p=q=\frac{1}{2}\right)$$

nimmt man jetzt noch an, daß

$P(x,t) \sim \rho(x,t)$ (Vernachlässigung von Korrelationen in einem Vielteilchensystem)

dann folgt die (1-dim.) Diffusionsgleichung!

Folgerung:

Diffusion kann ~~ma~~ mikroskopisch als stochastischer Prozess ohne Vorzugsrichtung und Gedächtnis (Markov-Annahme) betrachtet werden!

~~Lösung der~~ (Falls man doch eine Vorzugsrichtung hat und daher $v^D \neq 0$
→ „Drift-Diffusionsgleichung")

Lösung der Diffusionsgleichung ($v^D = 0$)

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

unkorrelliertes System.

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

Partielle Diff. gleichung

$$\int d\underline{r}\, P(\underline{r},t) = 1$$

→ Lösung durch Fouriertransformation

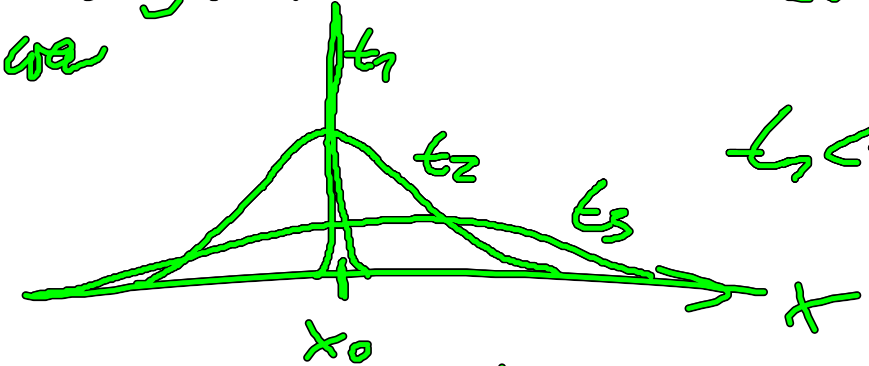
$$P(\underline{r},t=0) = \delta(\underline{r}-\underline{r}_0)$$

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

bedingte Wahrsch.keit, normierte Gaussverteilung

daß ~~das Te~~ ein Teilchen bei $\underline{r}$ ist zur Zeit t, unter der Bedingung, daß es sicher bei $\underline{r}_0$ zur Zeit $t=0$ war

Illustration in 1 Dim.



$t_1 < t_2 < t_3$

symmetr. Ausbreitung!

Folgerungen:

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

Mittelwert über den "Zufall"

- $$\underbrace{\langle (\underline{r}(t) - \underline{r}_0)^2 \rangle}_{\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle} = \int d\underline{r}\, (\underline{r} - \underline{r}_0)^2 P(\underline{r},t|\underline{r}_0,0)$$

Raumdim.

mittleres Verschiebungsquadrat

$$= 3 \cdot 2Dt$$
$$= 6Dt$$

Zeit

Bemerkung:
- Lineare Zeitabhängigkeit
- Vorfaktor ist bestimmt durch D und Raumdimension

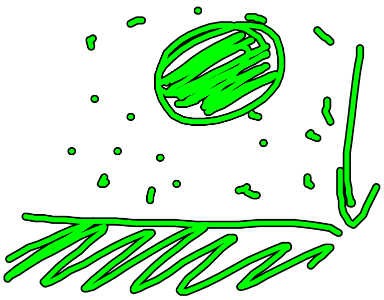
charakteristisch für Diffusionsprozesse und für Brown'sche Bewegung!

NB:
In korrelierten Systemen findet man die lineare Zeitabhängigkeit typischerweise erst für große Zeiten!

← erst dann sind Korrelationseffekte ~~abgeklungen~~ abgeklungen!

Zusammenhang zwischen Diffusion und Reibung

- betrachte Diffusion eines Kolloidteilchens in einem Lösungsmittel mit Viskosität (Zähigkeit) η
- Teilchen sinkt infolge der Gravitation ab (Sedimentation)



Annahme: Es stellt sich Kräftegleichgewicht ein

$$\underbrace{\underline{F}^{\text{Gravitation}}} = \underline{F}^{\text{Reibung}}$$

$$⊛ \quad -\nabla U^{\text{grav}}(\underline{r}) = -6\pi\eta R \underline{v}$$

Kolloidradius

Geschwindigkeit des Kolloidteilchens

Stoke'sche Reibungskraft

hier wäre also $\underline{v}$ die Driftgeschwindigkeit

makroskopische Teilchenstromdichte:

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

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

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

Einsetzen in die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) + \nabla\underbrace{\left(-D\nabla - \frac{\underline{F}}{6\pi\eta R}\right)\rho(\underline{r},t)}_{\underline{j}(\underline{r},t)} = 0$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt:

Boltzmannfaktor

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

kanon. Gleichgewicht

$(V, N, T$

$\rightarrow \beta \rightarrow \frac{1}{k_B T})$