Diffusionsgleichung

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

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

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

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

Diff.-Konstante

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

mittleres Verschiebungsquadrat

Zusammenhang zw. Diffusionskonstante und Reibung

Lösungsmittel hat Viskosität η

Annahme: Kräftegleichgewicht

Gravitation

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

Radius

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

Stokes'sche Reibung

Kontinuitätsgleichung

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

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

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

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

Spezialisiere jetzt auf thermisches Gleichgewicht

Folgerungen

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

aus (1)

$\Rightarrow$ totaler Strom ist Null

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

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

und (2)

$$-\frac{\varrho(\underline{r})}{6\pi\eta R}\,\nabla U^{\mathrm{Grav}}(\underline{r}) = D\,\varrho(\underline{r})\,(-\nabla U^{\mathrm{Grav}}(\underline{r}))\,\beta$$

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

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

andererseits ist η eine typ. dissipative Größe, denn

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

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

(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 Mittel

~~aber~~ 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)

$$(*) \quad \boxed{\dot{\underline{v}}(t) = -\gamma\,\underline{v}(t) + \underline{f}(t)}$$

Langevin-Gleichung

Bemerkungen:

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

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

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

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

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

c) Korrelationen:

$$\langle f_\alpha(t) f_\beta(t') \rangle = \int d\underline{f} \int d\underline{f}' \, f_\alpha f'_\beta \, \underbrace{P(\underline{f}, t; \underline{f}', t')}_{\text{zweizeitige Wahrsch.}}$$

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

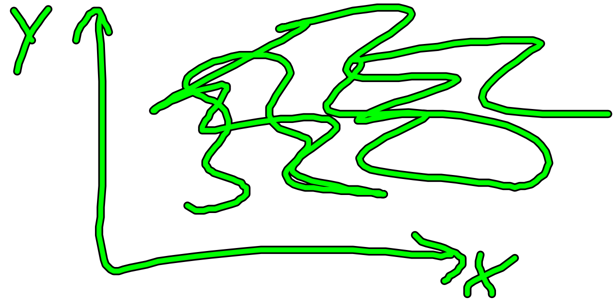
Bedeutung:

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

$\Rightarrow$ $\boxed{\text{Markov-Annahme!}}$

Physikal. Idee:

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



Zugehöriges Leistungsspektrum

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

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

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

$\Rightarrow$ „Weißes Rauschen"
alle Frequenzen treten mit gleicher Häufigkeit auf!

Lösung der Langevin-Gleichung

lehren

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

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

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

Folgerungen

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

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

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

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 $t_1 = t_2 = t$

$\alpha = \beta$

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

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

Betrachte den Limes $t \to \infty$

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!

→ 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

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

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

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

im therm. Gleichgewicht

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

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

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

Verschiebungskorrelation

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

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

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

Einsetzen der Lösung der Langevin-Gl.

habe schon ~~Annahme~~ benutzt

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

speziell $\Leftrightarrow$

kleine Zeiten t:

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

mittleres Verschiebungsquadrat

"ballistisch"

große Zeiten

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

benutze noch Zusammenhang zw γ und der Diffusionskonstante D

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