Wh:
Brown'sche Bewegung

Beschreibung via Diffusionsgleichung

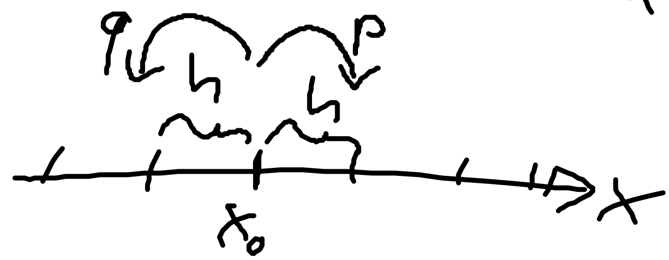
$$\frac{\partial}{\partial t} n(\underline{r},t) = D \nabla^2 n(\underline{r},t)$$

Diffusionskonstante

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\underline{r},t) + \nabla \cdot \underline{j}_N(\underline{r},t) = 0 \quad , \quad \underline{j}_N = -D \nabla n(\underline{r},t)$$

Diff.gleichung kann auch wahrscheinlichkeitstheoretisch hergeleitet werden

aus Zufallsbewegung ("Random walk")



p: Wahrsch., nach rechts zu springen

q: " " links " "

(p+q = 1) (Sprungweite h)

betrachte $P(x,t)$, nach der Zeit t ~~aus~~ an einem bestimmten Ort x zu sein

Übung

Diff.-gleichung in 1 Dimension

$$p=q \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t)$$

$$p \neq q \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \overbrace{- \underbrace{v}_{\text{Driftgeschwindigkeit}} \frac{\partial}{\partial x} P(x,t)}^{\text{„Driftterm"}} + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t)$$

beachte:

Die Diffusionsgleichung ist nichts anderes als eine Fokker-Planck-Gleichung für ein überdämpftes ~~Teilc~~ System ohne Wechselwirkungen

---

Zusammenhang zwischen Diffusion und Reibung (Dissipation)

Betrachte Teilchen in einem Bad mit Viskosität η

Vorstellung:

Ziehe dieses Teilchen, bzw. lasse es absenken, als Folge der Gravitation (Sedimentation)

Annahme:

Gravitationspotential

$$\underline{F} = -\nabla U(r)$$

$$\underline{F} + \underline{F}^{\text{Reibung}} = 0$$

Teilchenradius

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

Stoke'sche Reibungskraft

Betrachte $\underline{v}$ als „Driftgeschwindigkeit" $\underline{v}^D$

Stromdichte

Ansatz:

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

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

Fick'sches Gesetz

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

Kräftegleichgewicht

Driftstrom

erweiterte Kontinuitätsgleichung

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

Im thermischen Gleichgewicht

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

Gravitationspotential

barometrische Höhenformel

$$\Leftrightarrow \nabla \cdot \underline{j} = 0 \quad \text{(wg. Kontinuitätsgl.)}$$

hier $\underline{j}(\underline{r},t) = 0$

$$\underline{j} = 0$$

totaler Strom verschwindet

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

$$\boxed{\underline{F} = -\nabla U(\underline{r})}$$

$$-D\, n(\underline{r})(-\nabla U(\underline{r})\beta)$$

$$\boxed{n(\underline{r}) \sim e^{-\beta U(\underline{r})}}$$

$$-\frac{n(r)}{6\pi\eta R}\nabla U(R) = 0$$

$$\boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}}$$

$$n(\underline{r})\nabla U(\underline{r})\left[\frac{D}{k_B T} - \frac{1}{6\pi\eta R}\right] = 0$$

Temperatur

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

Radius

im thermischen Gleichgewicht!

Viskosität

Diffusionskonstante

Beispiel eines Fluktuations-Dissipationstheorems

Erinnerung:

mittleres Verschiebungsquadrat

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

allg. (nicht-überdämpfte, wechselwirkende System)

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

D ist also Fluktuationsgröße

η repräsentiert Reibung $\Leftrightarrow$ Dissipation

I.5.2 Alternativer Zugang zur Brown'schen Bewegung: Langevin-Gleichung

Motivation

Betrachte ein Teilchen (Radius R, Masse m)
(im Bad mit Viskosität η)

Newton-Dynamik

$$m\dot{\underline{v}} = \underline{F} = -6\pi R \eta \underline{v}$$

es liegt nur Reibung vor

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

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

$\Rightarrow$ Anfangsgeschw. klingt exponentiell mit der Zeit ab

auf der Zeitskala

$$\tau = \frac{1}{\gamma}$$ „Relaxationszeit"

$\lightning$ zur Brown'schen Beobachtung!

zufällige Bewegung, die bestehen bleibt in der Zeit!

$\Rightarrow$ Ansatz von Langevin:

$$\boxed{\dot{\underline{v}}(t) = \underbrace{-\gamma\,\underline{v}(t)}_{\text{Reibung}} + \underbrace{\underline{f}(t)}_{\text{Stochastische Kraft}}}$$

Langevin-Gl.

Formale Bemerkung

$\underline{f}$ ist stochastische Kraft

$\Leftrightarrow$ Die Komponenten sind Zufallsvariable

$\Rightarrow$ Langevin-Gl. ist Stochastische Differentialgleichung

Annahmen zur Stochast. Kraft

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

Mittelung über die Wahrsch.-verteilung von f

$$\langle \underline{f} \rangle = \int d\underline{f}' \, \underline{f}' \, P(\underline{f}', t)$$

b) Korrelation

$$\langle f_\alpha(t) f_\beta(t') \rangle = \int d\underline{f} \int d\underline{f}' \, f_\alpha \, f_\beta' \, P_2(\underline{f}, t; \underline{f}', t')$$
$$\overset{!}{=} \Gamma \, \delta_{\alpha\beta} \, \delta(t-t')$$

Interpretation

- verschiedene Komponenten $(\alpha \neq \beta)$ der stochast. Kraft sind statistisch unabhängig

- Die stochast. Kraft ändert sich so schnell, dass ihre Werte zu verschiedenen Zeiten unkorreliert sind
„Korrelationszeit Null"

Physikalische Idee :

Die Bad-Teilchen stossen so schnell (10^{21} mal pro Sekunde) gegen das große Teilchen, dass die resultierende Kraft auf der Zeitskala des großen Teilchens unkorreliert ist!

Wichtig also: <u>Zeitskalenseparation</u>

Damit folgt:

$$\dot{\underline{v}}(t) = -\gamma \underline{v}(t) + \underline{f}(t)$$

(unabhängig von der Vergangenheit!! (wg. Deltakorrelation)

$\Longrightarrow$ Der Zufallsig.-stochast. Prozeß ist ein Markov-Prozeß !!

Beachte:

Die Annahme der Delta-artigen Korrelation ist idealisiert real kommt es bei den Stößen zu einem Impulsübertrag zurück auf die Lösungsmittelteilchen

$\Longrightarrow$ Feedback-Effekt

zugehöriges Leistungsspektrum

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

setze ein:

$$\langle f_\alpha(0) f_\beta(\tau) \rangle = \Gamma \delta_{\alpha\beta} \delta(\tau)$$

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

unabhängig von ω $\Longrightarrow$ weißes Rauschen

(Alle Frequenzen treten mit der gleichen Häufigkeit auf)

Lösung der Langevin-Gl.

$$\underset{\sim}{\dot{v}}(t) = -\gamma \underset{\sim}{v}(t) + \underbrace{\underset{\sim}{f}(t)}^{\text{Inhomogenität}}$$

stochast., inhomogene, lineare, 1. Ordnung in der Zeit DGL

allg. Lösung: ergibt sich additiv aus Lösung der homogen Gl. + spezielle Lösung der inhomogen

$$\underset{\sim}{v}(t) = \underset{\sim}{v}(t_0) e^{-\gamma(t-t_0)} + \underset{\sim}{g}(t)$$

$\underset{\sim}{g}(t)$ durch Variation der Konstanten

$$\underset{\sim}{\dot{g}}(t) \overset{!}{=} -\gamma \underset{\sim}{g} + \underset{\sim}{f}$$

Ansatz $\underset{\sim}{g}(t) = \underset{\sim}{u}(t) e^{-\gamma(t-t_0)}$

einsetzen

$$\rightarrow \underset{\sim}{u}(t) = \int_{t_0}^{t} dt' e^{\gamma(t'-t_0)} \underset{\sim}{f}(t')$$

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

Lösung für eine bestimmte Realisierung der Zufallskraft

Folgerungen für Mittelwerte?

betrachte

$\langle \underline{v}(t) \rangle_0$ $\hat{=}$ Mittelwert über die stochast. Kraft mit der Anfangsbedingung

$$\langle \underline{v}(t=0) \rangle_0 = \underline{v}_0$$

Mittelung von (*)

$$\langle \underline{v}(t) \rangle_0$$

$$= \langle \underline{v}_0 \rangle_0 \, e^{-\gamma(t-t_0)} + e^{-\gamma(t-t_0)} \int_{t_0}^{t} dt' \, e^{\gamma(t'-t_0)} \underbrace{\langle \underline{f}(t') \rangle_0}_{\text{Null!}}$$

benutze

$$\langle \underline{f}(t) \rangle_0 = \langle \underline{f}(t) \rangle = 0$$

Die stochastische Kraft und die Anfangsbeding. sind unabhängig (entspricht der Idee der delta-korrelierten Zufallskraft)

$$\langle \underline{v}_0 \rangle_0 = \underline{v}_0$$

keine Zufallsvariable

$$\Rightarrow \langle \underline{v}(t) \rangle_0 = \underline{v}_0 \, e^{-\gamma(t-t_0)}$$

mikroskopisch findet fortwährend Teilchenbewegung statt!

Mittelwert klingt exponentiell ab der Geschw.

$\Longleftrightarrow$ Im Mittel strebt das Teilchen einem ruhenden Zustand zu (da keine äußere Kraft ~~Kraft~~ da ist)