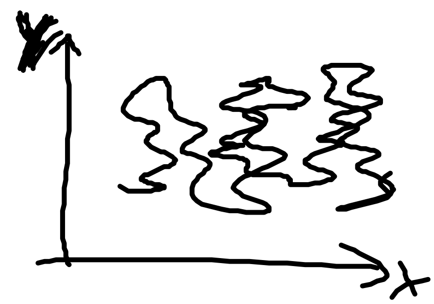
I.5. Brown'sche Bewegung

⇒ Wichtiges methodisches und konzeptionelles Beispiel für die Ausarbeitung der Theorie stochastischer Prozesse

Geschichte

1827 : Botaniker Robert Brown entdeckt (mittels Mikroskop) die ungeordnete, durch Wärme verursachte Bewegung von Pollen in Wasser

unregelmäßige Bewegung :



1905 : Deutung der Brown'schen Bewegung durch Einstein

⇒ ~~Irregulär~~ Irreguläre Bewegung der Pollen resultiert aus Stößen dieser Pollen gegen die (im Mikroskop unsichtbaren) Wasserteilchen

„Kolloid"

„Lösungsmittelteilchen"

$\Rightarrow$ Kolloidteilchen vollführen Zufallsbewegung
(„~~...~~ random walk")

Zeitskala $\sim 10^{-9}$ s $\gg 10^{-14}$ s
Zeitskala der Teilchen im Lösungsmittel

1906: Parallele Beschreibung durch M. Smoluchowsky

~~19~~ 1908: Alternative Theorie der Brown'schen Bewegung durch Paul Langevin
$\longrightarrow$ Stochastische Differentialgleichung

1923: Genauere Mathematische Beschreibung durch N. Wiener

I.5.1. Brown'sche Bewegung und Diffusion

Ausgangspunkt: Phänomenologische Theorie

Betrachte Behälter mit Kolloidsuspension

es sei $n(\underline{r},t)\,d\underline{r}$: ~~Zahl~~ der Kolloidteilchen im Volumenelement $d\underline{r}$ $(=dV)$ zur Zeit t
(Teilchen-Dichte)

(es gilt: $\int\limits_{\text{ganzen Raum}} d\underline{r}\; n(\underline{r},t) = N$)

N: Gesamtzahl der Kolloidteilchen

Es gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{d}{dt}\int\limits_{\tilde{V}} d\underline{r}\; n(\underline{r},t) = -\int\limits_{O_{\tilde{V}}} d\underline{O}\cdot j_N(\underline{r},t)$$

j_N: Teilchenstromdichte

$\tilde{V}$: Subvolumen

$O_{\tilde{V}}$: Oberfläche von $\tilde{V}$

d.h. Zeitl. Änderung der Zahl der Teilchen in $\tilde{V}$ $\Longleftrightarrow$ Zahl der Teilchen, die durch die Oberfläche von $\tilde{V}$ fließen

Differentielle Form:

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

Kombiniere das mit dem Fick'schen Gesetz

$$j_N(\underline{r},t) = -D\,\nabla n(\underline{r},t)$$

D: Diffusionskoeffizient

d.h. Dichtegradient führt zu einem Teilchenstrom

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

Diffusionsgleichung

<u>Wahrscheinlichkeitstheoretische Betrachtung</u>

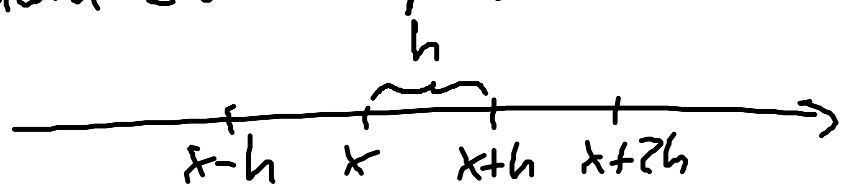
es sei $P(\underline{r},t)\,d\underline{r}$: Wahrsch., dass sich ein Teilchen im Volumenelement $d\underline{r}$ zur Zeit t aufhält

Frage: Zeitabhängigkeit?

Wir arbeiten der Einfachheit halber in 1 Dimension

Annahmen:

- Teilchen können entlang der x-Achse „hüpfen": mit Wahrsch. p nach rechts und Wahrsch. $q = 1-p$ nach links
- Sprungweite: h
- Zeitabstand zw. den Sprüngen: Δt



– Die Sprünge seien statistisch unabhängig!

(für ein Vielteilchensystem impliziert diese Annahme, dass es keinerlei (attraktive oder repulsive) Wechselwirkung gibt!

Anfangsbedingung:

$$P(x, t=0) = \delta_{x,0}$$

Nach n Schritten (d.h. zur Zeit $t = n \cdot \Delta t$) ist das Teilchen m-mal nach rechts und $(n-m)$-mal nach links gehüpft

$$\Rightarrow x(t) = m \cdot h + (n-m)(-h) = h(2m-n)$$

und

$$P(x,t) = \binom{n}{m} p^m q^{n-m} = \frac{n!}{m!\,(n-m)!} p^m q^{n-m}$$

Frage: Was ist $P(x, t+\Delta t)$?

Antwort:

$$P(x, t+\Delta t) = p\,P(x-h, t) + q\,P(x+h, t) \quad (*)$$

plausibel!

(oder: Benutze die allg. Formel)

$$P(x,t) = \int dx' \, P(x',t' ; x,t) \qquad t'<t$$

Verbundwahrsch.

Integral über die ~~Aus~~ Ausgangszustände x'

$$\Rightarrow P(x,t) = \int dx' \, P(x,t \,|\, x',t') \cdot p(x',t')$$

das ist analog zu ⊛

denn: $\int dx' \Longrightarrow$ Summation über 2 Zustände

Zurück zu ⊛:

Betrachte

$$\begin{aligned} P(x,t+\Delta t) - P(x,t) &= p\,P(x-h,t) - p\,P(x,t) \\ &\quad + q\,P(x+h,t) + \underbrace{p}_{1-q}\,P(x,t) \\ &\quad - P(x,t) \\ &= p\big(P(x-h,t) - P(x,t)\big) \\ &\quad + q\big(P(x+h,t) - P(x,t)\big) \end{aligned}$$

Definieren:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{P(x,t+\Delta t) - P(x,t)}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial x} = \lim_{h \to 0} \frac{P(x+h,t) - P(x,t)}{h}$$

Einsetzen:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t)\,\Delta t + \mathcal{O}((\Delta t)^2)$$

$$= -ph \frac{\partial}{\partial x} P(x,t) + qh \frac{\partial}{\partial x} P(x,t)$$

$$+ p \frac{1}{2} h^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t) + q \frac{1}{2} h^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t) + \mathcal{O}(h^3)$$

$$= -(p-q) h \frac{\partial}{\partial x} P(x,t)$$

$$+ \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t) + \mathcal{O}(h^3)$$

Definiere:

$$v^D = \frac{(p-q) \cdot h}{\Delta t}$$ „Driftgeschwindigkeit"

$$D = \frac{h^2}{2\Delta t}$$ Diffusionskoeffizient

Danach $\Delta t \to 0$, $h \to 0$

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

Das entspricht gerade der Diffusionsgleichung, falls

a) $v^D = 0$ (also $p = q = \frac{1}{2}$)

b) $P(x,t) \sim n(x,t)$

Klarheit: $n(x,t) = N\, P(x,t)$

gewährleistet im wechselwirkungsfreien Fall (falls sich die Teilchen statistisch unabhängig bewegen!

Die Betrachtung illustriert:

Es gibt einen engen Zusammenhang zw. Diffusion und Zufallsbewegung

Lösung der Gleichung (für $\underline{v}^D = 0$)

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

Mathemat. Lösung durch Fouriertransformation

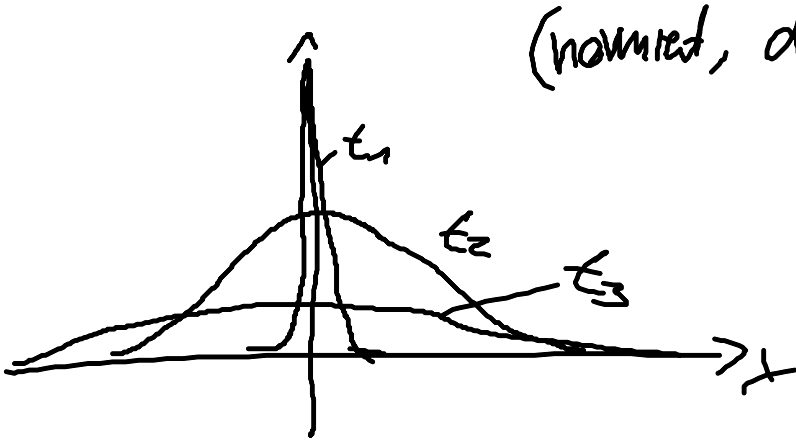
mit Anfangsbedingung:

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

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

Gaussverteilung

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



$t_3 > t_2 > t_1$

Folgerungen:

- $\langle \underline{r}(t) \rangle = \int d\underline{r} \;\; \underline{r} \;\; P(\underline{r}, t)$

$$= \underline{r}_0 = \text{const}$$

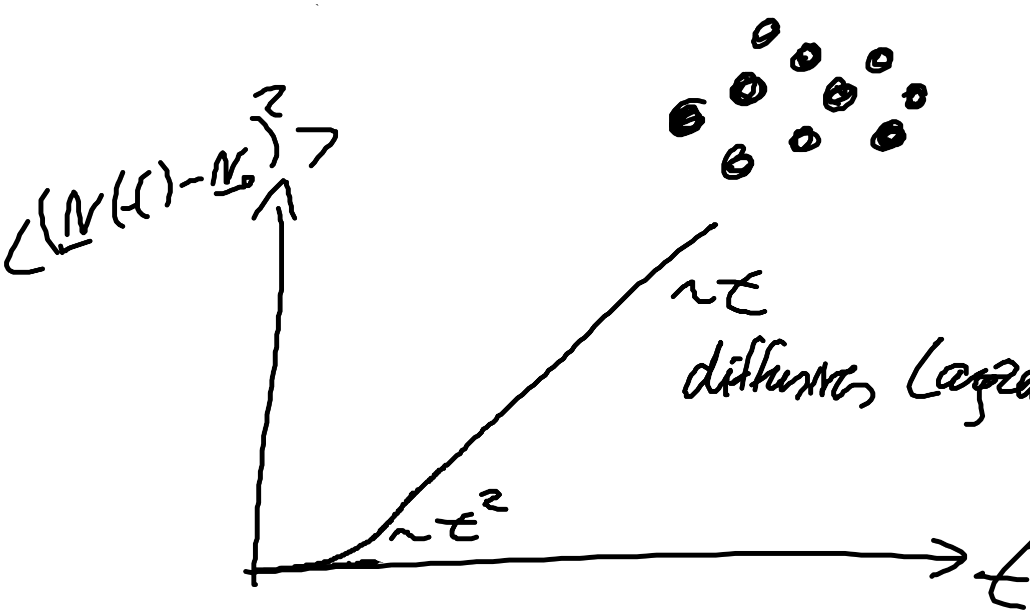
• $$\underbrace{\langle (\underline{r}(t) - \underline{r}_0)^2 \rangle}_{\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle} = \int d\underline{r}\, (\underline{r} - \underline{r}_0)^2\, P(\underline{r}, t) = 3 \cdot 2Dt = 6Dt$$

mittleres Verschiebungsquadrat

wg. 3 Raumdimensionen

charakteristische lineare Zeitabhängigkeit für Brown'sche Bewegung bzw. Diffusion

Beispiel: Fluid aus wechselwirkenden Atomen



diffusives Langzeitverhalten (nach Abklingen von Korrelationseffekten!)

Hintergrund für die t^2-Abhängigkeit bei kleinen Zeiten

Newton'sche Dynamik: $m \ddot{\underline{r}}_i = \underline{F}_i = -\sum_{j \neq i} \nabla U(r_{ij})$

Sehr kurze Zeiten: $\underline{F}_i$ vernachlässigbar $\Rightarrow$ $\underline{r}_i = \underline{v}_i \cdot t$ mit $\underline{v}_i = \text{const}$

$$\Rightarrow \langle (\underline{r}_i(t) - \underline{r}_{i,0})^2 \rangle = \langle \dot{\underline{r}}_i^2 \rangle \cdot t^2$$

Atom in einem Polymermolekül.