Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) = D\,\Delta\rho(\underline{r},t)$$

Diffusionskonstante $(D>0)$

Teilchendichte am Ort $\underline{r}$ zur Zeit t

(folgt aus Kontinuitätsgleichung

Gesamtzahl der Teilchen bleibt erhalten

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) = -\nabla\cdot j_N(\underline{r},t)$$

Teilchenstromdichte

hier: $j_N(\underline{r},t) = -D\nabla\rho(\underline{r},t)$)

Fick'sche Gesetz

Wahrscheinlichkeitstheoretische Begründung der Diffusionsgleichung

Wir betrachten ein System nicht wechselwirkender Teilchen (Kolloide!)

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

Wahrscheinlichkeitsdichte

Zusammenhang $P \Leftrightarrow \rho$
$\int d\underline{r}\,\rho(\underline{r},t) = N$
$\int d\underline{r}\,P(\underline{r},t) = 1$

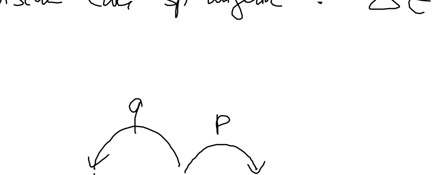
Gesucht: Bewegungsgleichung für $P(\underline{r},t)$

Der Einfachheit halber ~~bet~~ betrachte wir 1 Dimension, z.B. Bewegung auf x-Achse

$\rightarrow$ suche Gleichung für $P(x,t)$

Annahmen

- Teilchen kann (nur) entlang der x-Achse hüpfen (diskrete Bewegung!)
  und zwar mit Wahrsch. p nach rechts
  und " " q nach links $(q = 1-p)$
- Sprungweite: h
- Zeitabstand zwischen zwei Sprüngen: Δt (diskrete Zeit!)



- Sprünge statistisch unabhängig! (mathematisch: Markov-Prozess)

Anfangsbedingung:

Zur Zeit $t=0$ sei die Dichte $P(x,t=0)$ am Ort $x=0$ lokalisiert

Nehme an: (Beispiel)

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

Position zur Zeit t:

$$\Rightarrow x(t) = \underbrace{mh}_{\text{Sprünge nach rechts}} + \underbrace{(n-m)(-h)}_{\text{Sprünge nach links}} = h(2m-n)$$

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

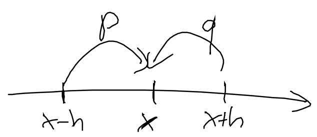
Antwort

$$P(x, t+\Delta t) = \underbrace{p\, P(x-h, t)}_{} + \underbrace{q\, P(x+h, t)}_{}$$

Wahrscheinl. dichte, zur Zeit t am Ort $x-h$ zu sein und dann mit der Wahrscheinlichkeit p nach rechts zu springen

entsprechend für Sprung ausgehend vom Ort $x+h$ nach links

Summation über 2 Beiträge! (zwei Möglichkeiten, die Dichte am Ort x zu verändern)



Beachte: Auf der rechten Seite werden kleinere Zeiten $(t' < t)$ betrachtet
$\hat{=}$ Verhalten zur Zeit $t + \Delta t$ ist nur durch die Zeit t bestimmt $\Leftrightarrow$ Markov-Prozess

Betrachte nun:

$$P(x, t+\Delta t) - P(x,t) = p\, P(x-h, t) + q\, P(x+h, t) - P(x,t) \underbrace{- p\, P(x,t) + \overbrace{p}^{1-q}\, P(x,t)}_{\text{Null}}$$

$$= p\big(P(x-h,t) - P(x,t)\big) + q\big(P(x+h,t) - P(x,t)\big)$$

Nehme an, dass Δt und h beide klein werden und dass wir eine Taylorentwicklung von $P(x,t)$ in x und t vornehmen können

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

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

Zusammenfassen:

(*)
$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}P(x,t)\,\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) = -(p-q)\,h\frac{\partial}{\partial x}P(x,t) + \frac{h^2}{2}\overbrace{(p+q)}^{1}\frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x,t) + \mathcal{O}(h^3)}$$

Beachte:
- Der erste Term auf der rechten Seite ist Null im Falle $p=q$ (symmetr. Fall)

  $p\neq q$: nicht-verschwindende Drift
- Der zweite Term ist unabhängig von p,q (da $p+q=1$)

Dividiere (*) durch Δt, lasse Term $\mathcal{O}((\Delta t)^2)$ und $\mathcal{O}(h^3)$ weg und definiere die folgenden Größen:

- $v^D = \frac{(p-q)h}{\Delta t}$ (h – Länge, Δt – Zeit) „Driftgeschwindigkeit"

  $v^D \neq 0$: es gibt eine Vorzugsrichtung

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

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

- Diese Gleichung entspricht gerade der phänomenologisch hergeleiteten Diffusionsgleichung (in einer Dimension) falls gilt:

$$v^D = 0$$

(und $P(x,t) \sim \rho(x,t)$)

- Die Gleichung (**) und ihre Herleitung illustrieren den engen Zusammenhang zwischen Diffusion und einer Zufallsbewegung!

Zurück zur makroskopischen Diffusionsgleichung: $\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) = D\,\Delta\rho(\underline{r},t)$

Zusammenhang Diffusionskoeffizient und Reibung

- betrachte kolloidales Teilchen in einem Lösungsmittel mit Viskosität η
- Lasse das Teilchen langsam absinken infolge der Gravitation (Sedimentation)

Annahme: Kräftegleichgewicht

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

Reibungskraft wirkt gegen die Gewichtskraft so, dass sich die Kräfte ausbalancieren

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

Radius des Teilchens

Viskosität

Teilchengeschw.

Bezeichne $\underline{v}$ im Folgenden als Driftgeschwindigkeit

Verbindung zur Diffusionsgleichung

Sedimentations-Simulation: Ergänze den ohnehin vorhandenen Teilchenstrom durch Drift-Strom

normaler Teilchenstrom

$$\Rightarrow \text{totaler Strom: } \underline{j}(\underline{r},t) = \underline{j}_N(\underline{r},t) + \underline{j}^{Drift}(\underline{r},t)$$

(Stromdichte!)

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

Fick'sches Gesetz

typischer Ansatz für Stromdichte: Dichte mal Geschw., wie in der E-Dynamik!

benutze: $\underline{v}_D = \underline{v} = \frac{\underline{F}^{Reibung}}{6\pi\eta R}(-1)$

Setze die totale Stromdichte in die Kontinuitätsgleichung ein:

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

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

Diffusionsgleichung mit Drift!! (durch Sedimentation)

Fordere nun: Thermisches Gleichgewicht.

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) = 0 \quad \text{und} \quad \underline{j} = 0$$

(es folgt sofort $\nabla\cdot\underline{j} = 0$)

equilibrium

In diesem Fall (therm. Gleichgewicht) gilt: $\rho(\underline{r},t) \to \rho^{eq}(\underline{r}) \sim e^{-\beta U^{Gravitation}(\underline{r})}$

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

Kanonische Verteilung!

Folgerung aus $\underline{j} \overset{!}{=} 0$

$$\Rightarrow \underbrace{-\frac{\underline{F}^{Reibung}}{6\pi\eta R}\rho^{eq}(\underline{r}) - D\nabla\rho^{eq}(\underline{r})}_{\underline{j}^{eq}} \overset{!}{=} 0$$

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

und $\varrho^{eq}(\underline{r}) \sim e^{-\beta U^{\text{Gravitation}}(\underline{r})}$

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

Benutze nun noch: $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Dividiere durch $\varrho^{eq}(\underline{r})$ und $\nabla U^{\text{Gravitation}}(\underline{r})$

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

Ergebnis für Diffusionskoeffizient im thermischen Gleichgewicht!

„Einstein-Relation"

IV.3. Langevin-Gleichung

bisher: Beschreibung der Brown'sche Bewegung (bzw. Diffusion) auf Basis der Teilchendichte $\varrho(\underline{r},t)$

(entspricht einem Mittelwert über viele Teilchen!)

Gesucht:
Beschreibung auf Basis der Trajektorien der einzelnen Teilchen?

$\rightarrow$ Langevin-Gleichung

Betrachte wieder kolloidales Teilchen i mit Masse m, Radius R, im Lösungsmittel der Viskosität η

Newton: $m\ddot{\underline{r}}_i = m\dot{\underline{v}}_i = \underline{F}_i^{\text{Reibung}} = -6\pi R\eta\underline{v}_i$ Stoke'sche Reibung

Lösung (für den wechselwirkungsfreien Fall):

$$\underline{v}_i(t) = \underline{v}_i(\underbrace{t=0}_{t_0})\, e^{-\gamma(t-\overset{t_0}{0})} \qquad \text{mit } \gamma = \frac{6\pi R\eta}{m}$$

Geschw.

Reibungskoeffizient

Interpretation: Die Geschwindigkeit des Teilchens <u>klingt also exponentiell</u> ab

mit Relaxationszeit $\tau = \frac{1}{\gamma} = \frac{m}{6\pi R\eta}$

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

$\Rightarrow$ Teilchen „bleibt stehen" !

Das steht im Gegensatz zur Beobachtung bei der Brown'schen Bewegung! Dort sieht man ~~ein~~ eine andauernde, ungeordnete Bewegung des Teilchens infolge der Stöße mit den Lösungsmittelteilchen!

<u>Ansatz von Langevin:</u>

$$\underbrace{\dot{\underline{v}}_i(t) = -\gamma\, \underline{v}_i(t)}_{\text{Newton}} + \underline{f}_i(t)$$

„stochastische Kraft"
Zufallsvariable!

Damit die Bewegungsgleichung zu einer stochastischen Differentialgleichung!