

Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} g(x,t) = D \Delta g(x,t)$$

Teilchendichte am Ort x zu Zeit t

Diffusionskonstante ($D > 0$)

(folgt aus Kontinuitätsgleichung)

$$\frac{\partial}{\partial t} g(x,t) = -\nabla \cdot j(x,t)$$

Teilchenstromdichte

(Gesamtzahl der Teilchen bleibt erhalten)

hier: $j(x,t) = -D \nabla g(x,t)$

Fick'sche Gesetze

Wahrscheinlichkeitstheoretische Begründung der Diffusionsgleichung

Wir betrachten ein System nicht wechselwirkender Teilchen (Kolloide!)

es sei $P(x,t) dx$: Wahrsch., dass sich ein Teilchen im Volumenelement dx zur Zeit t aufhält

↳ Wahrscheinlichkeitsdichte

Gesucht: Bewegungsgleichung für $P(x,t)$

Zusammenhang $P \Leftrightarrow g$

$$\int dx g(x,t) = N$$

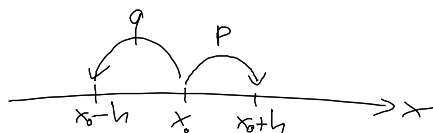
$$\int dx P(x,t) = 1$$

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

→ suche Gleichung für $P(x,t)$

Annahmen

- Teilchen kann (nur) entgeg 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! (markov'scher 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. zu Zeit $t = n \cdot \Delta t$)

ist das Teilchen (ein Teilchen aus dem System) m -mal nach rechts
 um $(n-m)$ mal nach links gelaufen

Position zu Zeit t :

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

$\begin{matrix} \text{Sprünge} & \text{Sprünge nach} \\ \text{nach rechts} & \text{links} \end{matrix}$

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

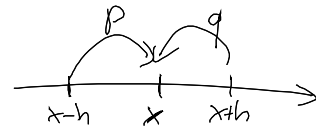
Antwort

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

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

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

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



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

Betrachte nun:

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

$$\underbrace{-p P(x, t) + p P(x, t)}_{\text{Null}} \quad 1-q$$

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

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

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

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

Ersetzen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x,t) \Delta t + o(\Delta t)^2 &= -p h \frac{\partial}{\partial x} P(x,t) + p \frac{1}{2} h^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t) + o(h^3) \\ &+ q h \frac{\partial}{\partial x} P(x,t) + q \frac{1}{2} h^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t) + o(h^3) \end{aligned}$$

Zusammenfassen:

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

Beachte: Da erste Term auf der rechten Seite ist Null im Falle $p=q$ (symmetrischer Fall)

$p \neq q$: nicht-verschwindende Drift

• Der zweite Term ist unabhängig von p, q (da $p+q=1$)

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

$$\bullet \quad v^D = \frac{(p-q)h}{\Delta t} \quad \begin{array}{l} \text{Länge} \\ \text{Zeit} \end{array} \quad \text{"Driftgeschwindigkeit"}$$

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

• $D = \frac{h^2}{2\lambda t}$ „Diffusionskoeffizient“

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

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

$$vD = 0$$

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

• Die Gleichung $\textcircled{**}$ und ihre Herleitung illustrieren den engen Zusammenhang zwischen Diffusion und einer Zufallsbewegung!

Zurück zur makroskopischen Diffusionsgleichung: $\frac{\partial}{\partial t} p(x,t) = D \Delta p(x,t)$

Zusammenhang Diffusionskoeffizient und Reibung

- betrachtete kolloidale Teilchen in einem Lösungsmittel mit Viskosität η
- Lasse das Teilchen ^{langsam} absinken infolge der Gravitation (Sedimentation)

Annahme: Kräftegleichgewicht

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

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

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

\swarrow Radius des Teilchens
 \swarrow Viskosität
 \swarrow Teilchengeschw.

Berechne \underline{v} im Folgenden als Diffusionsgeschwindigkeit

Verbindung zum Diffusionsgleichung

Sedimentationssituation: Ergänze den durchin vorhandenen Teilkestrom durch Drift-Strom

$$\Rightarrow \text{totaler Strom (Standard!) } \hat{j}(r,t) = \overset{\text{normale Teilkestrom}}{\hat{j}_N(r,t)} + \hat{j}^{\text{Drift}}(r,t)$$

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

Fick'sches Gesetz

↑ mischer Ansatz für Standard! diese nach Geschw., wie in der E-Dynamik!

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

Setze die totale Standarddichte in die Kontinuitätsgleichung ein:

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

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

Diffusionsgleichung mit Drift !!
(durch Sedimentation)

Forderung nun: Thermisches Gleichgewicht.

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

(es folgt sofort $\nabla \rho = 0$)

In diesem Fall (Ausgleichsgleichgewicht) gilt: $\rho(r,t) \rightarrow \rho^{\text{eq}}(r) \sim e^{-\beta U^{\text{Gravitation}}(r)}$

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

Folgerung aus $\hat{j} = 0$

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

Kanonische Verteilung!

benutze nun noch: $-\vec{F}^{\text{Rohls}} = \vec{F}^{\text{Gradient}} = -\nabla U^{\text{Gradient}}(r)$
 und $\rho^{\text{eq}}(r) \sim e^{-\beta U^{\text{Gradient}}(r)}$

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

Benutze nun noch: $\beta = \frac{1}{k_B T}$
 Dividiere durch $\rho^{\text{eq}}(r)$ und $\nabla U^{\text{Gradient}}(r)$

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

Ergebnis für Diffusionskoeffizient
 im thermischen Gleichgewicht!

„Einstein-Relation“

IV.3. Langevin-Gleichung

bisher: Beschreibung der Brownschen Bewegung (bzw. Diffusion) auf Basis
 der Teilchendichte $\rho(r,t)$

(entspricht einem Mittelwert über viele Teilchen!)

Gewünscht:

Beschreibung auf Basis der Trajektorien der einzelnen Teilchen?

→ Langevin-Gleichung

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

Newton: $m \ddot{r}_i = m \dot{v}_i = \vec{F}_i^{\text{Teilchen}} = -6\pi\eta R \eta v_i$

↑
Stokes'sche Reibung

Lösung (für den wechselwirkungsfreien Fall):
 $-\gamma(t-t_0)$

Geschw. $\underline{v}_i(t) = \underline{v}_i(t_0) e^{-\gamma(t-t_0)}$

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

Katzynskoeffizient

Interpretation: Die Geschwindigkeit des Teilchens
 kñnf also exponentiell 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 Brownschen Bewegung!

Dort sieht man ~~eine~~ eine andauernde, unregelmäßige Bewegung des Teilchens
 infolge der Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen!

Ansatz von Langevin

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

Newton

"stochastische Kraft"
 Zufallsvariable !

Damit die Bewegungsgleichung zu einer stochastischen Differentialgleichung!