# BROWNSCHE BEWEGUNG, LANGEVIN- & DIFFUSIONSGLEICHUNG.

1758 Jan Ingenhousz: Zitterbewegung von Kohlestaub auf Alkoholoberfläche.

1827 Robert Brown: Zickzackbewegung von mikroskopischen Körnchen in Pollen.

Beide kontrollierten, dass die Bewegung nicht 'lebendig', also biologischen Ursprungs ist. Ingenhousz durch $CO_2$-Exposition, Brown durch Vergleich mit sicher leblosen Proben, z. Bsp. zerhauener Steinbrocken der ägyptischen Sphinx.

1905+ Beschreibung durch Einstein, Smoluchowski, Sutherland, Langevin. Random Walk Idee von Karl Pearson

1908 Experimente von Jean Perrin

1914 Einzeltrajektorien auf bewegtem Film von Ivar Nordlund

1935 Ultimative Experimente von Eugen Kappler

## (1.) Zugang durch Diffusionsgleichung (Fick)

(a.) Kontinuitätsgleichung: gegeben Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\underline{r},t)$:

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} P(\underline{r},t)\, dV = 1$$

, und Wahrscheinlichkeitsfluss $\underline{S}(\underline{r},t)$:

$$\oiint_{\delta V} \underline{S}'(\underline{r},t)\, d\underline{A} = -\frac{d}{dt}\iiint_V P(\underline{r},t)\, dV = -\frac{d}{dt}\mathcal{S}(t)$$

mit der Überlebenswahrscheinlichkeit $\mathcal{S}(t)$.

Mit Gauss'schem Theorem

$$\oiint_{\delta V} \underline{S}(\underline{r},t)\, dA = \iiint_V \nabla\cdot\underline{S}(\underline{r},t)\, dV \Rightarrow$$

$$\iiint_V \nabla\cdot\underline{S}(\underline{r},t)\, dV = -\iiint \frac{\partial P(\underline{r},t)}{\partial t}\, dV \quad \text{gültig } \forall\ (V,\delta V) \Rightarrow$$

Kontinuitätsgleichung: $\underline{\frac{\partial}{\partial t} P(\underline{r},t) = -\nabla\cdot \underline{S}(\underline{r},t).}$

(b.) Konstitutive Gleichung (Fickscher 1. Gesetz)

$\underline{S}(\underline{r},t) = -D\,\nabla P(\underline{r},t)$ Fluss proportional zum Gradienten von $P$
$D$ ist Proportionalitätskoeffizient (sog. Diffusionskonstante)

$\Rightarrow$ Diffusionsgleichung: $\underline{\underline{\frac{\partial}{\partial t} P(\underline{r},t) = D\,\nabla^2 P(\underline{r},t).}}$

(Vgl.: Wellengleichung $\frac{\partial^2}{\partial t^2} P = c\nabla^2 P$)

Lösung im eindimensionalen Fall mit Anfangsbedingung $P(x,0)=\delta(x)$ und Randwertbedingung $\lim_{|x|\to\infty} P(x,t)=0$:

Laplacetransformation: $P(x,u) = \int_0^\infty P(x,t)\,e^{-ut}\,dt = \mathcal{L}\{P(x,t)\}$

Fouriertransformation: $P(k,t) = \int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)\,e^{ikx}\,dx = \mathcal{F}\{P(x,t)\}$

$$\Rightarrow \mathcal{L}\left\{\frac{\partial}{\partial t}P(x,t)\right\} = \int_0^\infty P_t(x,t)\,e^{-ut}\,dt = \left[P(x,t)\,e^{-ut}\right]_0^\infty + \int_0^\infty uP(x,t)\,e^{-ut}\,dt$$

$$= uP(x,u) - P(x,t=0)$$

$$\mathcal{F}\left\{\frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x,t)\right\} = -k^2 P(k,u)\,;\quad \mathcal{F}\{\delta(x)\} = 1.$$

$$\Rightarrow uP(k,u) - 1 = -Dk^2 P(k,u)$$

$$\Rightarrow P(k,u) = \frac{1}{u+Dk^2}$$

$$\Rightarrow \mathcal{L}^{-1}:\quad P(k,t) = \exp(-Dk^2 t)$$

$$\Rightarrow \mathcal{F}^{-1}:\quad P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$ Greensche Funktion

2. Moment?: aus Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} x^2 P(x,t) = D x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t) \quad \Big| \int_{-\infty}^{\infty} dx$$

$$\frac{d}{dt}\langle x^2(t)\rangle = D \underbrace{\left[x^2 \frac{\partial}{\partial x} P(x,t)\right]_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - 2D \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x} P(x,t)\, dx$$

$$= -2D \underbrace{\left[x P(x,t)\right]_{-\infty}^{\infty}}_{=0} + 2D \int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)\, dx = 2D$$

$$\Rightarrow \langle x^2(t)\rangle = \underbrace{\langle x^2(t=0)\rangle}_{=0} + 2Dt$$

$\langle x^2(t)\rangle = 2Dt$ Diffusionsgesetz

ähnlich: $\langle x(t)\rangle = 0$ (Symmetrie).

(2.) Die Langevingleichung: Newton plus Zufall:

Kleines Teilchen in Flüssigkeit $\Rightarrow$ Reibungskraft. Die einfachste Form ist das Stokesche Gesetz $F_r = -\alpha v$ $\qquad \alpha = 6\pi \eta a$ Viskosität, Teilchenradius

$\Rightarrow$ Newtongleichung, wenn keine anderen Kräfte anwesend sind:

$m\dot{v} + \alpha v = 0$ oder $\dot{v} + \gamma v = 0$ : $\gamma = \frac{\alpha}{m} = \frac{1}{\tau}$ Relaxationszeit

$\Rightarrow v(t) = v_0 e^{-t/\tau} = v_0 e^{-\gamma t}$ jede Anfangsgeschwindigkeit verschwindet exponentiell. Experiment zeigt aber kontinuierliche Bewegung. Diese wird durch zufällige Stösse umgebender Teilchen verursacht. Langevin beschreibt dies durch die Zufallskraft $F(t)$:

$m\dot{v} + \gamma v = F(t)$ Langevingleichung

Annahme für $F(t)$: (i) $F(t)$ unabhängig von $x$
(ii) $F(t)$ variiert viel schneller als $x(t)$
(iii) $F(t)$ ist symmetrisch, also $\overline{F(t)} = 0$

$\overline{\cdot}$ statistisches Mittel

(ii) heisst, dass auf der Zeitskala von $x(t)$ die Stösse instantan sind,

$$\overline{F(t)F(t')} = 2\gamma k_B T\, \delta(t-t')$$ es bestehen keine Korrelationen zwischen Stössen zu verschiedenen Zeiten. Die Amplitude von $F$ wird als gaussverteilt angenommen: weisses Gaussches Rauschen $F(t)$.
Der Faktor $\gamma k_B T$ ist die Rauschintensität (nach Einstein).

Berechnung von Momenten:

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} = F(t) \quad | \cdot x$$

$$m x\ddot{x} + \gamma x\dot{x} = F(t)x$$

$$\dot{x}x = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}x^2 \; ; \; \ddot{x}x = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\left(\cancel{\dot{x}^2}\ \frac{dx^2}{dt}\right) - \dot{x}^2$$

$$\Rightarrow \frac{m}{2}\frac{d}{dt}\left(\frac{dx^2}{dt}\right) - m\dot{x}^2 = -\frac{\gamma}{2}\frac{dx^2}{dt} + F(t)x$$

Mittelung über ein Ensemble von Teilchen:

$$\frac{m}{2}\frac{d}{dt}\left(\frac{d}{dt}\overline{x^2}\right) - m\overline{\dot{x}^2} = -\frac{\gamma}{2}\frac{d\overline{x^2}}{dt} + \overline{F(t)x}$$

$F$ & $x$ sind dekorreliert & $\overline{F} = 0 \Rightarrow$ Term verschwindet

Thermodynamisches Äquipartitionsprinzip: $\frac{1}{2}m\overline{\dot{x}^2} = \frac{1}{2}k_B T$

$$\Rightarrow \frac{m}{2}\frac{d}{dt}\left(\frac{d}{dt}\overline{x^2}\right) + \frac{\gamma}{2}\frac{d}{dt}\overline{x^2} = k_B T$$

mit $u = \frac{d}{dt}\overline{x^2} \Rightarrow \frac{m}{2}\frac{du}{dt} + \frac{\gamma}{2}u = k_B T \Rightarrow$

$$\Rightarrow u = \frac{2k_BT}{\gamma} + \underbrace{C e^{-\gamma t/m}}$$

$\longrightarrow 0$ für $t \gg m/\gamma$ (exptl.: $\approx 10^{-8}$ sec.!)

$$\Rightarrow u = \frac{d\overline{x^2}}{dt} = \frac{2k_BT}{\gamma}$$

$$\Rightarrow \quad \overline{x^2} = \frac{2k_BT}{\gamma} t \stackrel{\text{Fick}}{=\!=} 2Dt$$

$$\Rightarrow D = \frac{k_BT}{\gamma}$$ Einstein-Smoluchowski-Sutherland-Relation

Bem.: $D = \frac{k_B T}{\gamma} = \frac{RT}{\gamma N_A}$ erlaubt die Berechnung der Avogadrozahl $N_A$ aus Diffusionsmessungen $\Rightarrow$ Perrin, Nordlund, Kappler