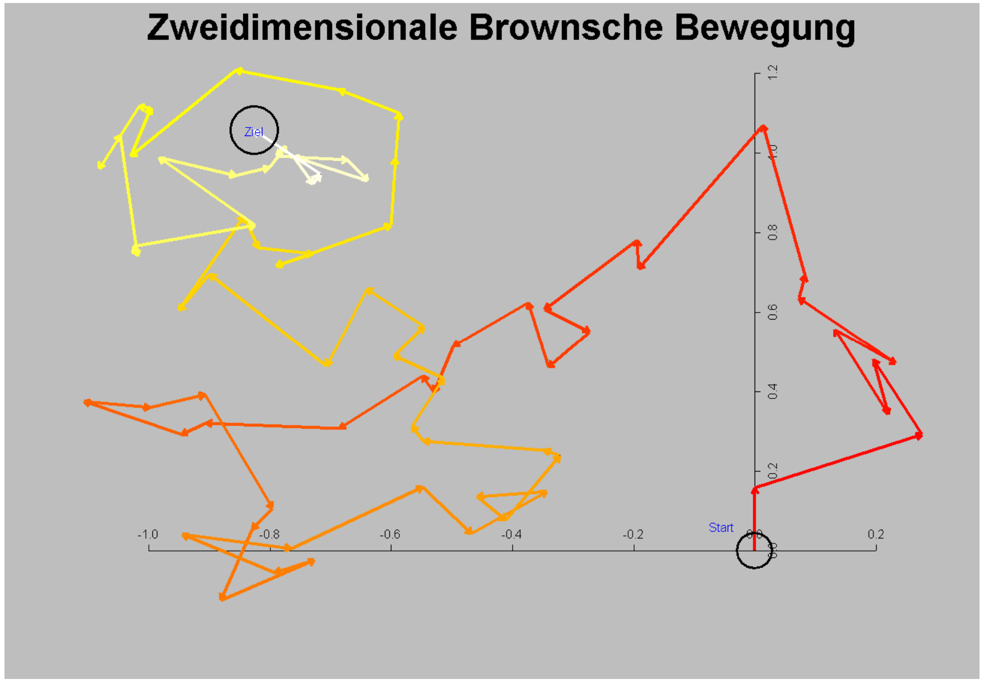
Grundlagen der Diffusion
Ein kurzes Tutorial

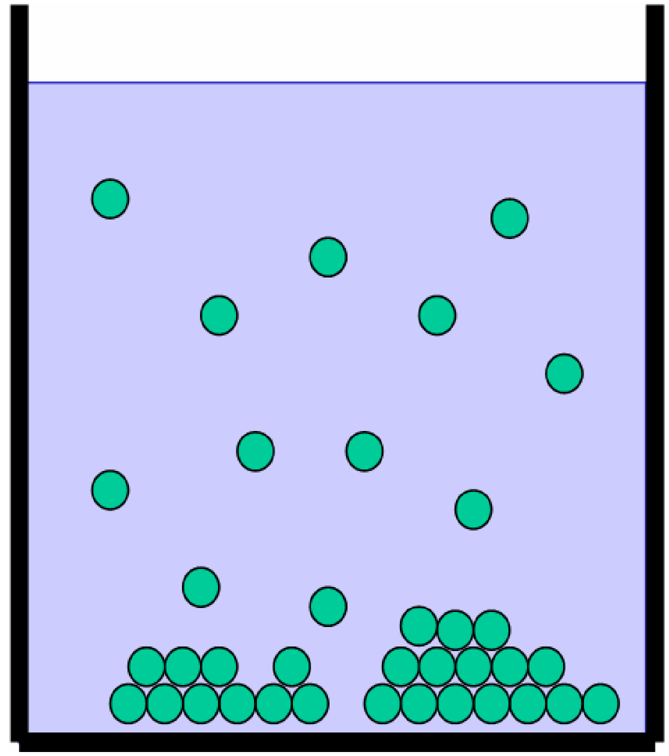
basierend auf Unterlagen von

Peter Stüber, Felix Roosen-Runge und Frank Schreiber



Begriffserklärung: Kolloide

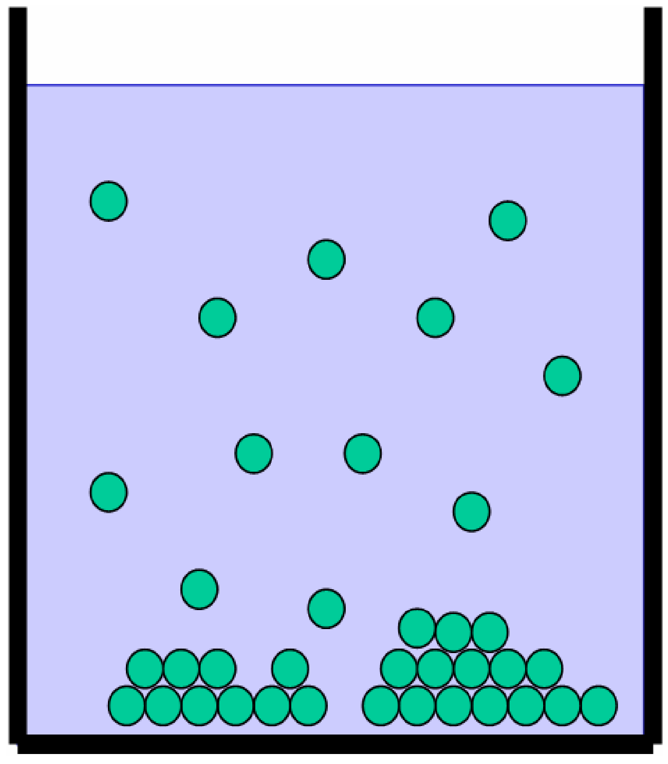
- In Lösungsmittel gelöste Teilchen (1nm-1µm)
- Klein genug um Brown‘sche Bewegung zu zeigen
- die viel kleineren Lösungsmittelteilchen können als „strukturloses Kontinuum“ angesehen werden
- Die thermische Bewegung der Lösungsmittelmoleküle dient als „thermischer Motor“



Begriffserklärung: Kolloide

Anwendungen/Alltag:

- Nahrungsmittel
- Kosmetika
- Baustoffe
- Grundlagenforschung
- Speziell:
  - photonische Kristalle
  - große Gitterkonstanten
  - besondere Eigenschaften (optisch, thermisch)
- Gold-Nanopartikel in Lösung

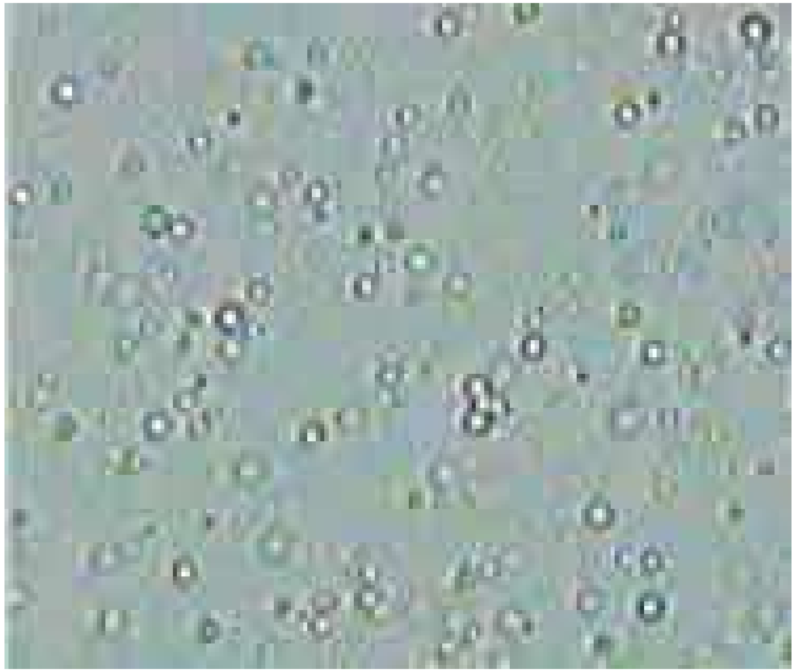


Was ist Diffusion

- 1827 beobachtet der schottische Botaniker Robert Brown eine „Schwarm-“Bewegung beim Mikroskopieren von Pollenkörnern -> Brown‘sche Bewegung
- Nicht die „Lebenskraft“ sondern das ständige Zusammenstoßen mit den Lösungsmittelmoleküle führt zur Bewegung der Teilchen

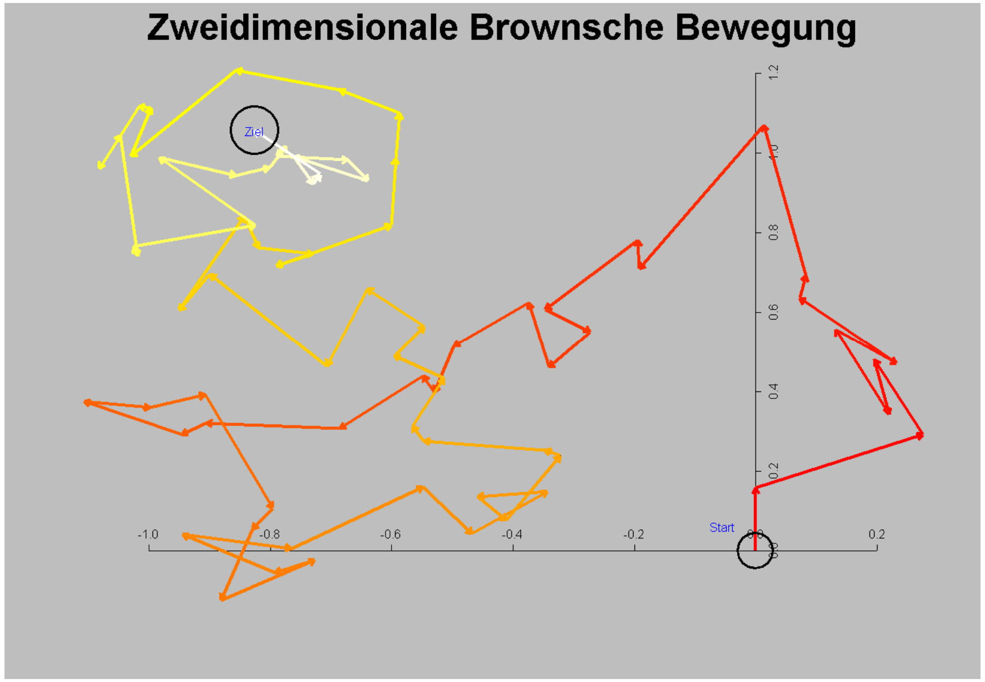
$$\frac{1}{2} m < \overrightarrow{v(t)}^2 >= \frac{3}{2} k_B T$$

- Ein Teilchen mit einem Radius von ca. 100 nm stößt pro Sekunde mit 10^{21} Lösungsmittelmolekülen zusammen



Was ist Diffusion

- Diffusion ist der allgegenwärtige Prozess der unregelmäßigen Bewegung von Atomen und Molekülen in Materie
- Verallgemeinert kann jede Art einer stochastisch zufälligen Bewegung als Diffusion bezeichnet werden
- „Random walk“



http://de.wikipedia.org/wiki/Brownsche_Bewegung

Bemerkungen zur Historie

1785 Jan Ingenhousz: Holzkohlestäubchen auf Alkohol

1827 Beobachtungen von Brown am Mikroskop

Thomas Graham
1830 systematische Diffusionsexperimente
1854 Dialyse – Diffusion durch Membran

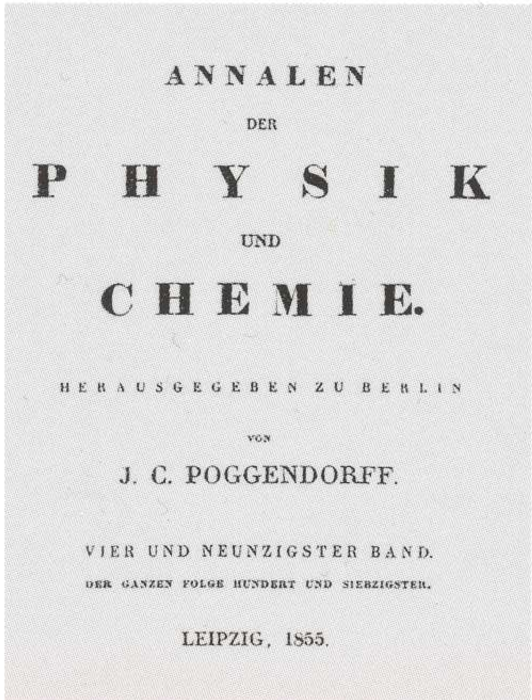
1855 Adolf Fick findet Gesetzmäßigkeiten zwischen Teilchendichte und Fluss

1905/06
Einstein-Smoluchowski

Norbert Wiener, Paul Lévy

Adolf Fick

„Vor einigen Jahren veröffentlichte Graham umfangreiche Untersuchungen zur Diffusion von Salzen in Wasser, in denen er speziell die „Diffusivität“ verschiedener Salze verglich. Ich finde es allerdings bedauerlich, dass es bei solch außergewöhlich wertvollen und umfangreichen Untersuchungen unterlassen wurde, dass grundlegende Gesetz für die Wirkung der Diffusion in einem Raumelement herauszufinden. Deshalb habe ich versucht, das damals Versäumte nachzuholen“


ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.
HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN
VON
J. C. POGGENDORFF.
VIER UND NEUNZIGSTER BAND.
DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND SIEBZIGSTER.
LEIPZIG, 1855.

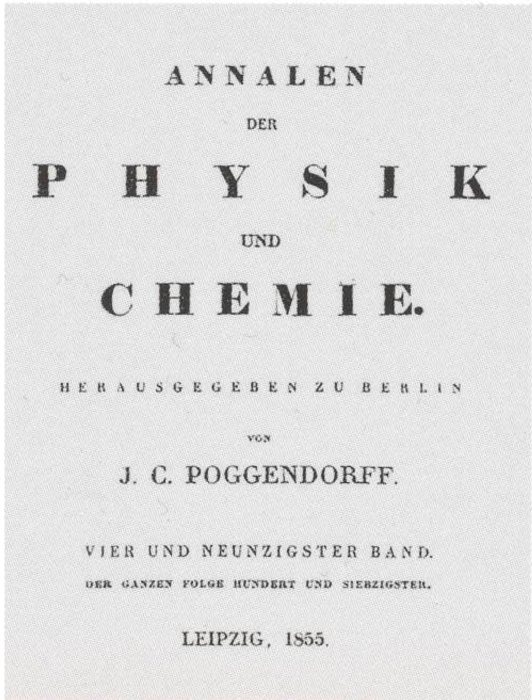
Jörg Kräger; Leipzig, Einstein, Diffusion; 2007

Adolf Fick

1855 stellte er auf empirischer Basis die beiden Grundgesetze der Diffusion auf

1. Fick‘sches G. $\vec{j} = -D\,\vec{\nabla} c$

2. Fick‘sches G. $\dfrac{\partial c}{\partial t} = D\,\vec{\nabla}^2 c$


ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.
HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN
VON
J. C. POGGENDORFF.
VIER UND NEUNZIGSTER BAND.
DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND SIEBZIGSTER.
LEIPZIG, 1855.

Jörg Kräger; Leipzig, Einstein, Diffusion; 2007

Diffusionsgleichung (Gradientendiffusion)

Gesamtteilchenzahl $\int d\vec{r}c(r) = const$ Teilchenstrom $\vec{j} = c\frac{d\vec{r}}{dt}$

Kontinuitätsgleichung $\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla}\vec{j} = 0$

Diffusionsgleichung (Gradientendiffusion)

Gesamtteilchenzahl $\int d\vec{r}\,c(r) = const$ Teilchenstrom $\vec{j} = c\,\frac{d\vec{r}}{dt}$

1. Fick'sches Gesetz: $\vec{j} = -D\,\vec{\nabla}c$ Kontinuitätsgleichung $\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla}\vec{j} = 0$

Diffusionsgleichung $\frac{\partial c}{\partial t} = D\,\vec{\nabla}^2 c$

Die Proportionalitätskonstante ist der Diffusionskoeffizienten D ($m^2\,s^{-1}$).

Diffusionsgleichung (Gradientendiffusion)

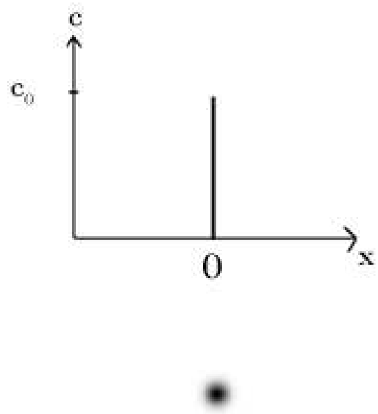
Diffusionsgleichung $\frac{\partial c}{\partial t} = D\,\vec{\nabla}^2 c$

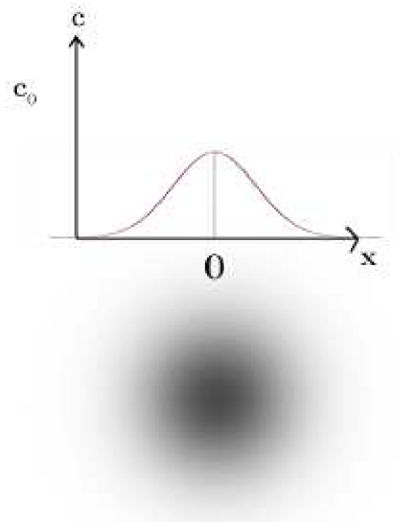
Beispiele für Lösungen in einem einfachen Fall:

Anfangsbedingung:

$$c(x, t = 0) = c_0 \delta(x - 0)$$

$$c(x,t) = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$





Diffusionsgleichung

Die Diffusionsgleichung ist eine sehr allgemeine Form, die eine „Stoff –“ Konzentration zu dem „Stoff-“Fluß in Relation setzt

Fick erkannte schon dass sein Diffusionsgesetz auch für den Transport von Wärme gelten muss. Durch die Arbeiten von Jean Baptiste Joseph Fourier von 1822 zur Wärmeleitung schloss Fick auf seine Gesetzte:

„ Die Verbreitung eines gelösten Körpers im Lösungsmittel geht, wofern sie ungestört unter dem ausschließlichen Einfluß der Molecularkräfte stattfindet, nach demselben Gesetze vor sich, welches Fourier für die Verbreitung der Wärme in einem Leiter aufgestellt hat…“

Diffusionsgleichung

Ersetz man die Teilchendichte mit der Temperatur und passt die Proportionalitätskonstante an folgt daraus die Differentialgleichung für die räumliche und zeitliche Verteilung der Temperatur $T(\mathbf{x},t)$ in einem Körper:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho * c} \vec{\nabla}^2 \mathrm{T}$$

λ *Wärmeleitfähigkeit* $\quad$ ρ *Dichte* $\quad$ c *spezifischen Wärmekapazität*

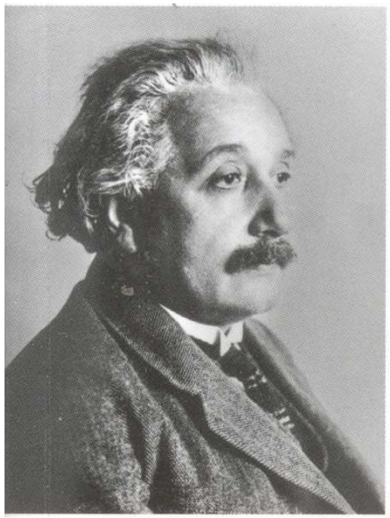
Arten der Diffusion

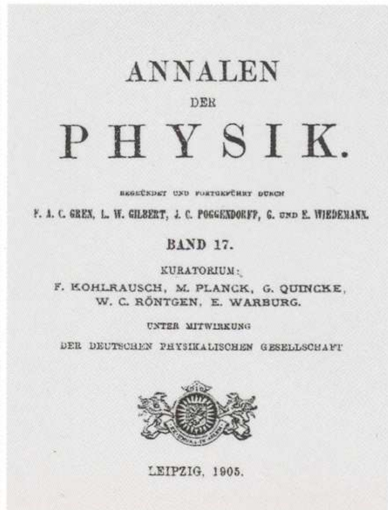
- Selbstdiffusion
- Tracerdiffusion
- Klassische Fick‘sche Diffusion/ Gradientendiffusion
- Gegendiffusion

Werden alle durch die Fick‘sche Diffusionsgleichung beschrieben, wobei sich die einzelnen Diffusionskoeffizienten unterscheiden.

Random Walk & Diffusion

- Eine erste mathematische Theorie für die Brown'sche Bewegung liefert Albert Einstein 1905
- Im Gegensatz zu vielen Wissenschaftlern seiner Zeit erkannte Albert Einstein erster, dass die grundlegende Größe bei der Diffusion bzw. dem „random walk" der Teilchen nicht die *mittlere Teilchengeschwindigkeit* ist sondern **der Mittelwert $\langle X(t)^2 \rangle$ des Quadrats der Teilchenverschiebung $X(t)$** nach gegebener Zeit t





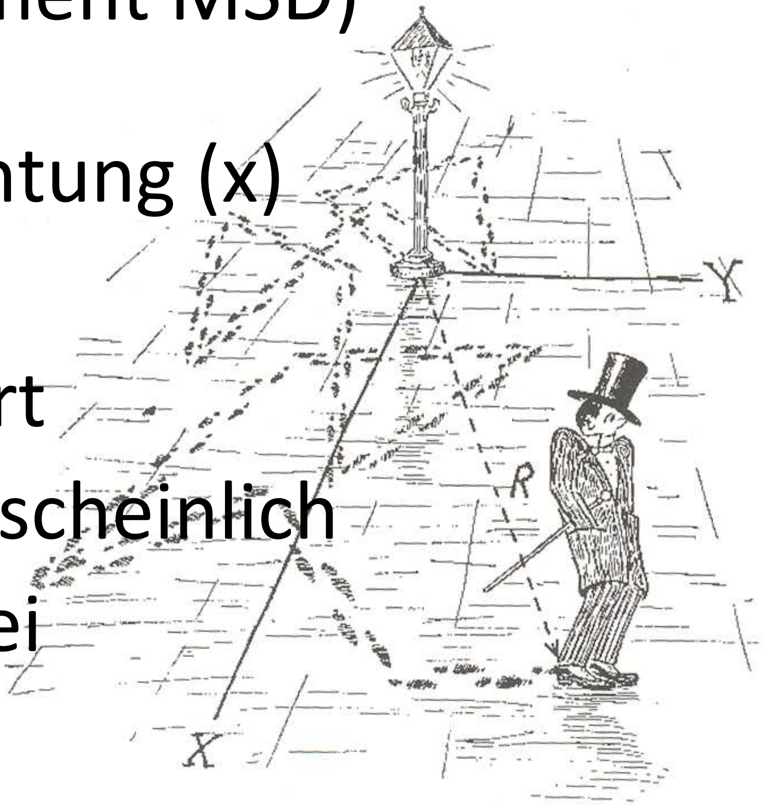
ANNALEN
DER
PHYSIK.
BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.
BAND 17.
KURATORIUM:
F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE, W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.
UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT.
LEIPZIG, 1905.

Jörg Kräger; Leipzig, Einstein, Diffusion; 2007

Mittlere quadratische Teilchenverschiebung (mean square displacement MSD)

Annahmen:

- Bewegung nur in eine Richtung (x)
- Konstante Schrittlänge l
- Jedes Ereigniss unkorreliert
- Jede Richtung gleich wahrscheinlich
- Mittlere Zeit zwischen zwei Ereignissen sei τ
- $t = N * \tau$



Jörg Kräger; Leipzig, Einstein, Diffusion; 2007

Mittlere quadratische Teilchenverschiebung
(mean square displacement MSD)

Berechnung der Wahrscheinlichkeit den „random walker" an der Stelle x anzutreffen

Nach N Schritten:

n_+ Schritte nach rechts

n_- Schritte nach links

$n_+ + n_- = N$

Zurückgelegte Strecke

$d = l * (n_+ - n_-) \equiv l*s \quad s = (n_+ - n_-)$

Mittlere quadratische Teilchenverschiebung (mean square displacement MSD)

Zurückgelegte Strecke

$d = l * (n_+ - n_-) \equiv l*s \quad s = (n_+ - n_-) \quad N = n_+ + n_-$

Die Möglichkeiten nach N Schritten n_+ nach rechts gemacht zu haben liefert der Binominalkoeffizient:

$$P(n_+) = \binom{N}{n_+} = \frac{N!}{n_+!\,(N-n_+)!} = \frac{N!}{n_+!\,n_-!}$$

$$= \frac{N!}{\left[\frac{N+s}{2}\right]!\left[\frac{N-s}{2}\right]!}$$

Mittlere quadratische Teilchenverschiebung (mean square displacement MSD)

Für große N gilt die Stirling-Formel: $lnN! \cong N\,lnN - N$

P(s) = P(n_+)

$$P(s) = \frac{N!}{\left[\frac{N+s}{2}\right]!\left[\frac{N-s}{2}\right]!}$$

$$\cong N ln2 - \frac{1}{2}(N+S)\ln\left(1+\frac{S}{N}\right) - \frac{1}{2}(N+S)\ln\left(1+\frac{S}{N}\right)$$

Taylor-Entwicklung von ln(x) um 1:

$$\ln(1+x) \cong x - \frac{1}{2}x^2 + \cdots$$

Mittlere quadratische Teilchenverschiebung (mean square displacement MSD)

$$lnP(s) \cong Nln2 - \frac{s^2}{2N} + \mathcal{O}(\frac{s^3}{N^3} * s)$$

$$P(s) \cong 2^N e^{-\frac{s^2}{2N}}$$

Variablentransformation x = l*s und Normierung $k\int_{-\infty}^{\infty} dx\, P(x) = 1$

um aus den Anzahl Möglichkeiten eine Wahrscheinlichkeitsverteilung zu erhalten

Mittlere quadratische Teilchenverschiebung (mean square displacement MSD)

$$P(x) = \frac{1}{l\sqrt{2N\pi}} e^{-\frac{x^2}{2Nl^2}}$$

Und dargestellt in den Einheiten $N = \frac{t}{\tau}$

$$P(x) = \sqrt{\frac{\tau}{2l^2\pi t}} e^{-\frac{x^2\tau}{2l^2 t}}$$

Fasst man nun die charakteristischen Eigenschaften des „random walkers“

in der Konstante $D = \frac{l^2}{2\tau}$ zusammen ergibt :

Mittlere quadratische Teilchenverschiebung (mean square displacement MSD)

$$P(x) = \sqrt{\frac{1}{4D\pi t}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

Normalverteilung mit Erwartungswert null

$$< x(t)^2 > = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, x^2 P(x) \equiv Var(x) = 2\mathrm{Dt}$$

$$< R(t)^2 > = 2 * d * D * t$$

d = Dimension des Systems

Mittlere quadratische Teilchenverschiebung (mean square displacement MSD) alternativ

$$< x(t)^2 > = < x(t = n\tau)^2 > = < (x_1 + x_2 + \cdots + x_n)^2 > =$$

$$< \underbrace{x_1{}^2 + x_2{}^2 + x_3{}^2 + \cdots + + x_n{}^2}_{n * l^2} + \underbrace{2x_1 x_2 + 2x_1 x_3 + \cdots + 2x_{n-1} x_n}_{0} >$$

Für ein festes x_i sind genau so viele x_j
+l oder –l
Im Mittel also genauso oft +ll wie -ll

$$< x(t)^2 > = n * l^2 = 2t \frac{l^2}{2\tau} = 2\mathrm{Dt}$$

Einstein-Smoluchowski-Beziehung

Albert Einstein konnte 1905 und Marian Smoluchowski 1906 konnten unabhängig von einander eine Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Temperatur T, der Viskosität des Lösungsmittels und dem „effektiven“ Radius der gelösten Teilchen herleiten

http://www.iara.org/newsfolder/pioneers/pictures/1AerosolPioneerEditedAugMarian_v_Smoluchowski.bmp

Marian Smoluchowski

Einstein-Smoluchowski-Beziehung

Bewegungsgleichung eines Teilchens der Masse m in einer Flüssigkeit

$$\vec{F} = ma(t) = m\frac{dv}{dt} = \overrightarrow{F_{Reibung}} + \overrightarrow{F_{stoch}} = -\alpha * \vec{v} + \overrightarrow{F_{stoch}}$$

Reibungskraft nach dem Gesetz von Stokes beschreibt die Kraft auf sphärische Körper in einer Flüssigkeit in Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Körpers v, der Viskosität der Flüssikkeit η und dem Radius r des Körpers

$$\overrightarrow{F_{Reibung}} = -6\pi r\eta\vec{v}$$

$$\Longrightarrow\ m\frac{dv}{dt} = -6\pi r\eta\vec{v} + \overrightarrow{F_{stoch}}$$

Einstein-Smoluchowski-Beziehung

$$m\frac{dv}{dt} = -6\pi r\eta\vec{v} + \overrightarrow{F_{stoch}}$$

Die fluktuierende Kraft stellt das Stoßen der Lösungsmittelteilchen dar. Im

zeitlichen Mittel soll diese verschwinden: $< \overrightarrow{F_{stoch}(t)} > = 0$

Des weitern ist das Produkt der der stochastischen Kraft zu zwei verschiedenen Zeitpunkten im Mittel gleich null. Zu gleichen Zeitpunkten soll es ungleich

$$< \overrightarrow{F_{stoch}(t)}\overrightarrow{F_{stoch}(t')} > = K * \delta(t - t')$$

Null sein.

Einstein-Smoluchowski-Beziehung

$$m\frac{dv}{dt} = -6\pi r\eta\vec{v} + \overrightarrow{F_{stoch}}$$

Stellt man die Randbedingung, dass sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet gilt: $\frac{1}{2}m < \overrightarrow{v(t)}^2 >= \frac{3}{2}k_B T$

k_B die Boltzmann-Konstante, T Temperatur

$$< \overrightarrow{F_{stoch}(t)}\overrightarrow{F_{stoch}(t')} > = K * \delta(t - t') = 6\frac{k_B T}{m} * \frac{\alpha}{m} * \delta(t - t')$$

Fluktuations-Dissipations-Theorem

Einstein-Smoluchowski-Beziehung

$$m\frac{dv}{dt} = -6\pi r\eta\vec{v} + \overrightarrow{F_{stoch}}$$

Durch Integration und Zeitmittelung lässt dich das gemittelte Verschiebungsquadrat angeben:

$$< \overrightarrow{(r(t)} - \vec{r}_0)^2 > = < \overrightarrow{R(t)}^2 > = \frac{k_B T}{\pi\eta r} t$$

Mit

$$\boxed{< R(t)^2 > = 2 * d * D * t}$$

Ergibt sich die Stokes-Einstein-Gleichung, die Viskosität, Radius und Temperatur mit der Diffusion in Beziehung :

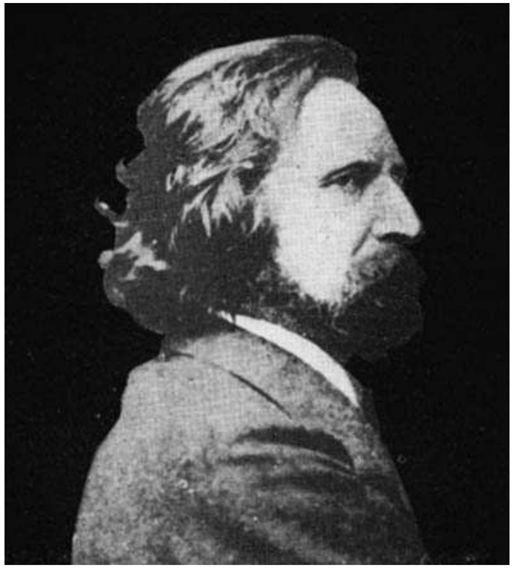
$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

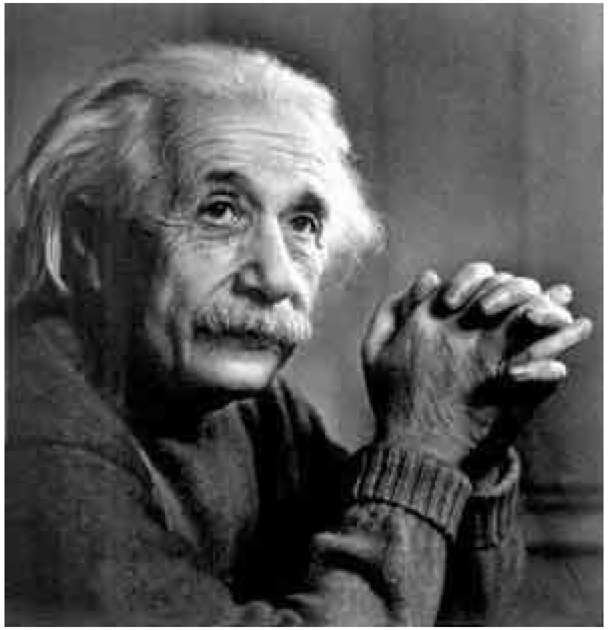
Zahlenbeispiel: Diffusionskonstante von Wasser

Wasser bei 50 °C:

Nach 1 Sekunde mit $D = 3.94 \cdot 10 - 9 \ \frac{m^2}{s}$

$$\sqrt{< \overrightarrow{R(t)}^2 >} = \sqrt{2 * 3 * D * 1s} = 0,15 \ mm$$





http://element.fkp.physik.tu-armstadt.de/physik4bi/material/bivor11.pdfd

Experimentelle Methoden zur Untersuchung der Diffusion

- Fluorescence correlation spectroscopy - FCS
- Quasi-elastic neutron scattering - QENS
- Dynamic light scattering – DLS
- Microscopy
- …

Beachte, dass die Experimente unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen der Teilchenbewegung entsprechen.