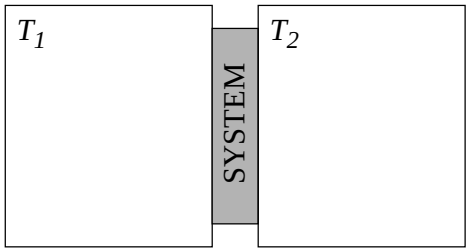
IX. Diffusionsteori

IX.1. Transportprocesser

Vi ser nu lite på system som är i termodynamisk ojämvikt. En av de enklaste av dessa är system i "stationärt ojämviktstillstånd":



Vi har alltså två värmereservoarer som antingen är mycket större än systemet, eller som värms upp eller kyls ner så att de hålls vid konstant temperatur.

Då måste systemet mellan reservoarerna vara vid termodynamisk ojämvikt. Samtidigt måste den p.g.a. II grundlagen sträva till jämvikt, alltså till att utjämna temperaturskillnaderna. I stationär ojämvikt har systemet en temperaturgradient, som är dock tidsoberoende.

För att detta skall vara möjligt krävs att värmeutjämningen sker mycket snabbare i reservoarerna 1 och 2 jämfört med systemet S. Symboliskt kan man skriva detta som att för värmerelaxationstiden τ_v bör gälla

$$\tau_{v,1} << \tau_{v,S} \text{ samt } \tau_{v,2} << \tau_{v,S} \tag{1}$$

Därmed har vi energitransport från 1 till 2 om $T_1 > T_2$.

Låter detta system som konstgjort? Det är det inte - ett vardagligt exempel är en husvägg under en kall dag!

Det är naturligt att anta att transporten är linjär, dvs. direkt proportionell mot drivkraften:

$$\text{flöde} = \text{konstant} \times \text{drivkraft} \tag{2}$$

Flödet kan t.ex. vara energimängden per tids- och ytenhet, och drivkraften en temperaturgradient.

Ett enkelt exempel på en sådan lag är Ohm's lag

$$j = \sigma E \tag{3}$$

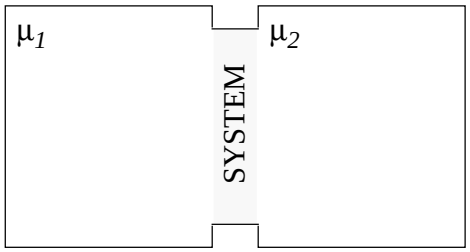
där j är den elektriska strömtätheten, σ konduktansen (=1/resistiviteten ρ) och E det elektriska fältet (∇U). (om man multiplicerar detta med arean A får man den mer bekanta formeln $U = RI$).

Detta är ett bra exempel också på det sättet att man från elektriciteten vet att visserligen följer en massa material Ohms lag till god noggranhet, men inte alla, och inte vid alla elfält. T.ex. halvledare kan ha mycket olinjärt beroende av $j(E)$, och för många material blir beroendet ickelinjärt vid mycket höga fält.

Därmed är alltså linjär transport ett allmänt, men inte universellt beteende.

IX.2. Partikeldiffusion

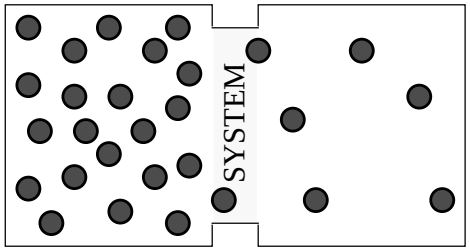
Vi betraktar nu ett system som omges av två partikelreservoarer med olika kemisk potential μ:



$$\mu_1 > \mu_2 \tag{4}$$

Systemet vill jämna ut den olika kemiska potentialen, och därmed kommer det att induceras en partikelström i systemet! Detta kallas **partikeldiffusion** eller helt enkelt **diffusion.**

Ett enkelt exempel på när diffusion induceras är om vi har ett system med en täthetsgradient. Då vill systemet givetvis jämna ut tätheten, och det induceras en partikelström.



Vi skriver partikeltätheten som n. Om transporten är linjär, gäller

$$j_n = -D\nabla n \tag{5}$$

eller om diffusionen är bara i en dimension

$$\boxed{j_n = -D\frac{\partial n}{\partial x}} \tag{6}$$

Detta är Ficks första lag. D är **diffusionskonstanten** och j_n flödet av partiklar, alltså antalet partiklar per tids- och ytenhet.

Om transporten är ickelinjär, kan detta generaliseras genom att använda en **koncentrationsberoende** diffusionskonstant $D(n)$.

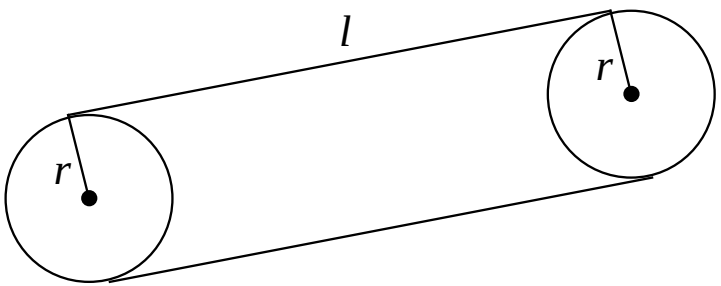
Vi betraktar ännu enheterna i ekvationen:

$$[j] = \frac{1}{\text{area} \times \text{tid}}; [n] = \frac{1}{\text{volym}} \Longrightarrow [D] = \frac{[j]}{[\frac{\partial n}{\partial x}]} = \frac{\frac{1}{\text{längd}^2 \times \text{tid}}}{\frac{1}{\text{längd}^3 \times \text{längd}}} = \frac{\text{längd}^2}{\text{tid}} \tag{7}$$

Ofta anges D i enheter av $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$.

IX.2.1. Fri medelväg

Diffusion kräver givetvis inte växelverkan mellan partiklar, och i en del system sker diffusion praktiskt taget som i en idealgas.



Men om en märkbar växelverkan existerar, är det lönsamt att introducera begreppet **fri medelväg.** Detta anger hur långt en partikel kan i medeltal röra sig innan den kolliderar med en annan partikel..

Vi betraktar molekyler med en radie r. Deras tvärsnittsarea är πr^2. Vi betraktar nu vidare en cylinder med botten i molekylen och med längd l; längden antas vara i molekylens rörelseriktning. Antalet molekyler med centrum i volymen $\pi r^2 l$ ges av $n\pi r^2 l$ där n är partikeltätheten

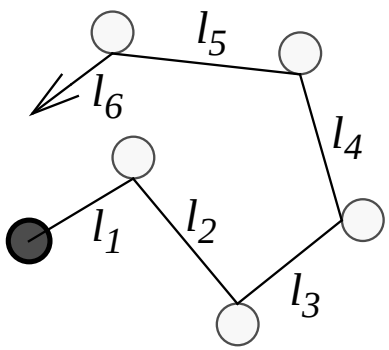
En kollision inträffar i medeltal då l är stort nog för att

$$n\pi r^2 l = 1 \tag{8}$$

eller

$$l = \frac{1}{n\pi r^2} \tag{9}$$

Alltså är l en **fri medelväg**.



I verkligheten är partikeltrajektorierna naturligtvis slumpmässigt fördelade och den egentliga fria medelvägen är

$$< l_k >= l \tag{10}$$

Vi beräknar nu partikelströmmen i en av de 3 dimensionerna (som alla givetvis är identiska om ingen yttre drivkraft finns).

Vi antar att partiklarna har någon väldefinierad medelhastighet $\bar{v}_z$, och att vi har en z-beroende densitet $n(z)$.

De partiklar som anländer till z från det håll där densiteten är högre har i genomsnitt senast kolliderat vid $z - l$. Deras antal per enhetsvolym är $n(z - l)/2$, ty hälften av partiklarna i z

kommer från ett håll. Bidraget till strömtätheten av dessa partiklar är då antalet gånger hastigheten $\bar{v}_z$, dvs.

$$\frac{n(z - l_z)\bar{v}_z}{2} \tag{11}$$

Samma gäller givetvis för partiklar som kommer från det motsatta hållet $z + l$, så deras bidrag är

$$\frac{-n(z + l_z)\bar{v}_z}{2} \tag{12}$$

Hela strömtätheten blir alltså

$$j_{z,tot} = \frac{1}{2}[n(z - l_z) - n(z + l_z)]\bar{v}_z \tag{13}$$

Nu då z beskriver systemets makroskopiska mått medan l är en mikroskopisk storlek, är $l_z << z$. Då kan vi göra Taylorapproximationen kring punkten z

$$n(z - l_z) \approx n(z) - l_z \frac{\partial n}{\partial z}. \tag{14}$$

och

$$n(z + l_z) \approx n(z) + l_z \frac{\partial n}{\partial z}. \tag{15}$$

Med dessa approximationer får man

$$j_{z,tot} \simeq -\frac{dn}{dz} \bar{v}_z l_z \tag{16}$$

Hastighetens z-komponent kan skrivas

$$\bar{v}_z = \bar{v} cos\theta \tag{17}$$

och likaså

$$l_z = l cos\theta \tag{18}$$

För att få medeltalet över z-komponenterna bör vi integrera över en halfsfär med antingen de positiva eller negativa komponenterna (medeltalet i båda riktningarna skulle givetvis ge 0):

$$\overline{v_z l_z} = \bar{v} l \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\theta sin\theta cos^2\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta sin\theta} \tag{19}$$

$$= \bar{v}l \int_0^{\pi/2} d\theta sin\theta cos^2\theta \tag{20}$$

$$= \bar{v}l \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{d}{d\theta} cos^3\theta (-1) \frac{1}{3} \tag{21}$$

$$= \bar{v}l \underbrace{\Big/_0^{\pi/2} d\theta cos^3\theta (-1) \frac{1}{3}}_{0^3 - -(+1)^3} \tag{22}$$

$$= \frac{1}{3}\bar{v}l \tag{23}$$

Alltså fås

$$j_z = -\frac{1}{3}\bar{v}l\frac{dn}{dz} \tag{24}$$

Jämförelse av detta med Ficks lag, ekv. 6, visar att vi nu har

$$\boxed{D = \frac{1}{3}\bar{v}l} \tag{25}$$

IX.2.2. Värmeledningsförmåga

Värmeledning eller värmekonduktivitet är en form av diffusion.

Värmeflödet kan skrivas som

$$\mathbf{j}_u = -K\nabla T \tag{26}$$

där ∇T är temperaturgradienten, K värmeledningsförmågan och $\mathbf{j}_u$ = energiströmtätheten. Detta är Fouriers lag, som ursprungligen var en empirisk observation.

Värmeflödet kan också skrivas

$$j_{u,z} \simeq \rho_u < v_z > \tag{27}$$

där ρ_u = energitätheten.

Enligt diffusionsekvationen bör

$$j_u = -D_t \frac{d\rho_u}{dz} = -D_t \underbrace{\frac{d\rho_u}{dT}}_{c_V} \frac{dT}{dz} \tag{28}$$

$$= -D_t c_V \frac{dT}{dz} \tag{29}$$

Alltså är

$$K = D_t c_V \tag{30}$$

där D_t är den termiska diffusiviteten.

Vidare ifall värmediffusionen sker med partiklar är

$$K = \frac{1}{3} C_V \bar{v} l \tag{31}$$

där $\bar{v}$ är hastigheten och l medelvägen för partiklarna.

Partiklarna som orsakar värmeledning kan vara t.ex. molekylerna i en gas, elektronerna i en metall eller fononvibrationer i ett fast ämne.

IX.2.3. Kontinuitetsekvationen

En ytterligare viktig ekvation kan härledas genom att använda tilläggsvillkoret att materian bevaras.

Totala antalet partiklar i ett system är givetvis

$$N = \int d^3 r n(\mathbf{r}, t) \tag{32}$$

Vi betraktar en godtyckligt vald volym V som innehåller N partiklar. Om nu systemet har en ström, kommer förändringen i antalet partiklar att vara

$$\frac{dN}{dt} = -\int d\mathbf{a} \cdot \mathbf{j} \tag{33}$$

där man integrerar över en godtyckligt formad gränsarea A till volymen V.

Med att sätta in uttrycket för N (ekv. 32) fås

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d^3 r n(\mathbf{r}, t) = \int d^3 r \left(\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right) = -\int d\mathbf{a} \cdot \mathbf{j} \tag{34}$$

Men nu kan man ännu utvidga $\mathbf{j} = \int dq \nabla j$ där q är någon godtycklig koordinat som integrerar vinkelrät mot arean $\mathbf{a}$ inom volymen V. Då blir integralen i högre membrum integralen över hela volymen i systemet och man får

$$\int d^3r \left(\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right) = - \int d^3r \nabla \cdot \mathbf{j} \tag{35}$$

För att denna ekvation skall gälla i en godtyckligt vald volym V, bör man ha

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \tag{36}$$

Å andra sidan vet vi ur Ficks första lag att

$$\mathbf{j} = -D \nabla n \tag{37}$$

så

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = -\nabla \cdot (D \nabla n) \tag{38}$$

Ifall (och *endast* ifall) D saknar platsberoende kan detta skrivas enklare som

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = -D\nabla^2 n \tag{39}$$

där operatorn $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$

Om materialet vi betraktar är ett enda material som är homogent med undantag av koncentrationen av diffunderande material n, betyder det att D är platsoberoende samma som att D är koncentrationsoberoende.

Om man sätter in ekv. 39 i ekv. 36 får man

$$\nabla^2 n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{D}\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \tag{40}$$

eller

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n} \tag{41}$$

Denna ekvation kallas rätt och slätt **diffusionsekvationen.**

IX.2.4. Grundlösning till diffusionsekvationen

Det finns inte en enda lösning till diffusionsekvationen, utan lösningen beror på randvillkoren.

En av de enklaste lösningarna fås om man betraktar ett system utan randvillkor, alltså en oändlig rymd. Då ges en lösning till

$$\nabla^2 n(\mathbf{r},t) - \frac{1}{D}\frac{\partial n(\mathbf{r},t)}{\partial t}) = 0 \tag{42}$$

helt enkelt av den Gaussiska formen

$$n(\mathbf{r},t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt} \tag{43}$$

där normaliseringsfaktorn erhållits ur villkoret

$$\int d^3 r n(r,t) = N \tag{44}$$

(att visa att detta är en lösning lämnas som räkneövningsuppgift).

Denna lösning beskriver hur N partiklar som vid t = 0 befinner sig i $\mathbf{r} = 0$ diffunderar ut från origo.

Vi räknar nu medelkvadratavvikelsen från origo:

$$< r^2 >= \frac{1}{N} \int d^3 r r^2 n(\mathbf{r}, t) \tag{45}$$

$$= \frac{1}{N} 4\pi \int dr r^4 \frac{N}{(4\pi D t)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt} \tag{46}$$

Vi har nu för N:te gången på denna kurs en integral av formen $x^4 e^{-x^2}$ som ju är som känt

$$\int dx x^4 e^{-\alpha x^2} = \frac{d^2}{d\alpha^2} \underbrace{\int_0^\infty dx e^{-\alpha x^2}}_{\frac{\sqrt{\pi}}{2}\alpha^{-1/2}} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \frac{1}{\alpha^{5/2}} \tag{47}$$

så man får

$$< r^2 >= \frac{4\pi}{(4\pi D t)^{3/2}} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} (4Dt)^{5/2} = \frac{4\pi}{\pi^{1/2}} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} 4Dt = \frac{4 \times 3}{8} 4Dt \tag{48}$$

$$\boxed{< r^2 >= 6Dt} \tag{49}$$

Detta innebär alltså att

$$\sqrt{\mathbf{r}^2} \sim \bar{r} \propto \sqrt{t} \tag{50}$$

Om man jämför detta med linjär rörelse utan acceleration

$$r \propto t \tag{51}$$

och med acceleration

$$r \propto t^2 \tag{52}$$

ser man att diffusionprocessen är ett fenomenalt *ineffektivt* sätt att komma framåt!

Kvadratrotsbeteendet har att göra med diffusionsprocessens stokastiska natur, såsom vi skall se i nästa stycke.

IX.3. Browns rörelse

Diffusionsprocessens stokastiska natur illustreras bäst av den s.k. Brownska rörelsen, som är den mikroskopiskt iaktagbara rörelse som en "tung" partikel utför i en vätskedroppe. Fenomenet iakttogs först av Jan Ingenhousz är 1785, och pånytt av botanikern Robert Brown år 1828 [Phil. Mag. 4, 161-173, 1828] då han studerade pollenkorn i en vattendroppe med mikroskop. Han noterade att pollenkornen utförde en knyckig rörelse hit och dit och tillskrev denna rörelse en inre "vital" egenskap hos pollenkornen.

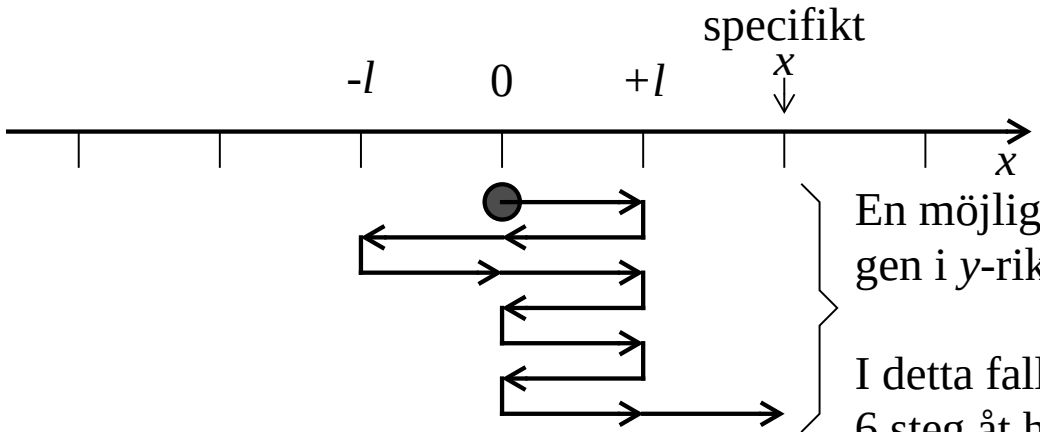
Problemet med denna förklaring var att även pollenkorn som bevarats i ett århundrade hade samma rörelse, så det är uppenbart att rörelsen inte kunde komma från någon sorts inre energi i kornen. Vidare är rörelsen snabbare desto mindre kornen är.

Rörelsen förklarades första gången av Einstein år 1905 [Annalen der Physik, 17, 549, 1905] och ungefär samtidigt oberoende av Smoluchowski. Den orsakas av att pollenkornen kolliderar med enskilda molekyler i vätskan. Varje kollision ändrar på kornets rörelseriktning. Detta var ett av de definitiva bevisen för att atomer och molekyler existerar som fysikaliska objekt!

Browns rörelse är även känd som en “slumpvandring” (**random walk**). Ett klassiskt exempel på en sådan är den berusade sjömannen som går slumpmässigt omkring i en stad...

Vi betraktar rörelse för enhelhetens skull i en dimension. Förklaringen i tre dimensioner är en enkel generalisering av denna, de tre riktningarna är oberoende. Betrakta en partikel som kan röra sig ett steg (med längden l) med lika sannolikhet åt höger eller vänster en gång under varje tidsintervall τ.

Vi är intresserade av sannolikheten för att partikeln efter en tidpunkt t befinner sig vid en punkt x.



En möjlig bana som leder till x (stegen i y-riktning enbart illustration).

I detta fall $n = 10$, $m = 2$:
6 steg åt höger, 4 åt vänster

$n = \frac{t}{\tau}$: antal hopp partikeln gjort vid tidpunkten t.

$m = \frac{x}{l}$: antal steg åt höger som motsvarar positionen x.

Partikeln kommer till x om den totalt tar $\frac{1}{2}(n+m)$ hopp till höger och $\frac{1}{2}(n-m)$ hopp till vänster:

$\frac{1}{2}(n+m)$ till höger

$\frac{1}{2}(n-m)$ till vänster

n totala steg.

Vi vill alltså veta vad som är $p_t(x) = p_n(m) =$ sannolikheten för att av n steg välja $\frac{1}{2}(n+m)$ högersteg

---

Vi ser nu stegvis hur man kan slutleda sig till sannolikheten. För det första måste man inse att $\frac{1}{2}(m+n)$ måste vara ett heltal: Det är t.ex. omöjligt att komma ett steg till höger om $n = 2$, och vice versa om $n = 3$ är det omöjligt att komma två steg till höger. Alltså måste antingen n och m vara båda jämna eller båda udda.

m är givetvis begränsat till intervallet $[-n, n]$.

n	m	$(\frac{1}{2})(n+m)$	Möjliga stegval	Sannolikhet $p_n(m)$
1	-1	0	$\leftarrow$	$(\frac{1}{2})$
1	1	1	$\rightarrow$	$(\frac{1}{2})$
2	-2	0	$\leftarrow\leftarrow$	$(\frac{1}{2})^2$
2	0	1	$\leftarrow\rightarrow$; $\rightarrow\leftarrow$	$(\frac{1}{2})^2 \times 2 \times 1$
2	2	2	$\rightarrow\rightarrow$	$(\frac{1}{2})^2$
3	-3	0	$\leftarrow\leftarrow\leftarrow$	$(\frac{1}{2})^3$
3	-1	1	$\leftarrow\leftarrow\rightarrow$; $\leftarrow\rightarrow\leftarrow$; $\rightarrow\leftarrow\leftarrow$	$(\frac{1}{2})^3 \times \frac{3}{1}$
3	1	2	$\leftarrow\rightarrow\rightarrow$; $\rightarrow\leftarrow\rightarrow$; $\rightarrow\rightarrow\leftarrow$	$(\frac{1}{2})^3 \times \frac{3\times 2}{2\times 1}$
3	3	3	$\rightarrow\rightarrow\rightarrow$	$(\frac{1}{2})^3 1$
4	-4	0	$\leftarrow\leftarrow\leftarrow\leftarrow$	$(\frac{1}{2})^4$
4	-2	1	$\leftarrow\leftarrow\leftarrow\rightarrow$; $\leftarrow\leftarrow\rightarrow\leftarrow$; $\leftarrow\rightarrow\leftarrow\leftarrow$; $\rightarrow\leftarrow\leftarrow\leftarrow$;	$(\frac{1}{2})^4 \times \frac{4}{1}$
4	0	2	$\leftarrow\leftarrow\rightarrow\rightarrow$; $\leftarrow\rightarrow\leftarrow\rightarrow$; $\rightarrow\leftarrow\leftarrow\rightarrow$; $\rightarrow\leftarrow\rightarrow\leftarrow$; $\rightarrow\rightarrow\leftarrow\leftarrow$; $\leftarrow\rightarrow\rightarrow\leftarrow$	$(\frac{1}{2})^4 \times \frac{4\times 3}{2\times 1}$
4	2	3	$\leftarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow$; $\rightarrow\leftarrow\rightarrow\rightarrow$; $\rightarrow\rightarrow\leftarrow\rightarrow$; $\rightarrow\rightarrow\rightarrow\leftarrow$;	$(\frac{1}{2})^4 \times \frac{4\times 3\times 2}{3\times 2\times 1}$
4	4	4	$\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow$	$(\frac{1}{2})^4$

Här är notationen för sannolikheten inte den enklaste möjliga, men den har valts så att den leder till insikt av slutresultatet.

Termen $(\frac{1}{2})^n$ dyker upp för att den anger helt enkelt 1/(hela antalet möjliga slumpvandringar).

Om man ser på tabellen ovan inser man att sannolikheten kan i alla fall skrivas som

$$p_n(m) = (\frac{1}{2})^n \frac{n(n-1)\ldots[n - \frac{1}{2}(n+m) + 1]}{[\frac{1}{2}(n+m)]!} \tag{53}$$

$$= (\frac{1}{2})^n \frac{n!}{[\frac{1}{2}(n+m)]![\frac{1}{2}(n-m)]!} \tag{54}$$

Detta är binomialfördelningen!

Vi checkar nu att summan av alla sannolikheter är 1:

$$\sum_{\substack{m=-n \\ \text{udda eller jämna tal}}}^{n} p_n(m) = \frac{1}{2^n} \sum_{\substack{m=-n \\ \text{udda eller jämna tal}}}^{n} \frac{n!}{\frac{1}{2}(n+m)!\frac{1}{2}(n-m)!} \tag{55}$$

För att summan löper över antingen udda eller jämna tal kan vi göra ersättningen

$$\frac{1}{2}(n+m) = k, \quad m = 2k - n \tag{56}$$

och får en summa som löper normalt:

$$= \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{n} \frac{n!}{k!(n-k)!} \tag{57}$$

För att lista ut vad denna summa är kan vi påminna oss om att n:te potensen av ett polynom är

$$(1+x)^n = \sum_{k=0}^{n} x^k \frac{n!}{k!(n-k)!} \tag{58}$$

Om nu $x = 1$ ser vi att

$$2^n = \sum_{k=0}^{n} \frac{n!}{k!(n-k)!} \tag{59}$$

Därmed är

$$\frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{n} \frac{n!}{k!(n-k)!} = \frac{1}{2^n} 2^n = 1 \text{ v.s.b} \tag{60}$$

IX.3.1. Medel- och medelkvadrat-förflyttningen

Medelförflyttningen är

$$\bar{m} = \sum_{m=-n}^{n} m\, p_n(m) = 0 \tag{61}$$

då binominalfördelningen är symmetrisk!

Detta kunde man iofs. nog ha sagt direkt utan någon som helst matematik: då förflyttningssannolikheten till vänster eller höger är lika, måsta medeltalet naturligtvis vara 0!

Av mera intresse är att beräkna medelkvadratförflyttningen;

$$\bar{x}^2 = l^2 \bar{m}^2 = l^2 \sum_{\substack{m=-n \\ \text{udda eller jämna tal}}}^{n} m^2 p_n(m) \tag{62}$$

För att fördelningen innehåller antingen bara udda eller jämna tal kan man skriva om summan med

$m = 2k - n$ som

$$\sum_{\substack{m=-n \\ \text{udda eller jämna tal}}}^{n} m^2 p_n(m) = \sum_{k=0}^{n} (n-2k)^2 p_n(m) \tag{63}$$

där k löper normalt över alla index mellan 0 och n. Därmed fås vidare

$$= \sum_{k=0}^{n} (n^2 - 4kn + 4k^2) p_n(m) \tag{64}$$

$$= n^2 \underbrace{\sum_k p_n(m)}_{\equiv \mathcal{A}} - 4n \underbrace{\sum_k k p_n(m)}_{\equiv \mathcal{B}} + 4 \underbrace{\sum_k k^2 p_n(m)}_{\equiv \mathcal{C}} \tag{65}$$

Termen $\mathcal{A}$ vet vi från vår kontroll av normaliseringsfaktorn att blir 1.

För att lista ut termen $\mathcal{B}$ använder vi den tidigare likheten

$$(1+x)^n = \sum_k x^k \frac{n!}{k!(n-k)!} \tag{66}$$

som ger efter derivering

$$n(1+x)^{n-1} = \sum_k k x^{k-1} \frac{n!}{(n-k)!k!} \tag{67}$$

Om vi sätter in $x = 1$ ser vi att

$$n(2)^{n-1} = \sum_k k \frac{n!}{(n-k)!k!} \tag{68}$$

Jämförelse av detta med ekv. **??** visar att

$$2^{n-1} n = \sum_k k 2^n p_n(m) = 2^n \sum_k k p_n(m) \tag{69}$$

varur fås

$$\mathcal{B} = \sum_k k p_n(m) = \frac{n}{2} \tag{70}$$

Om vi deriverar ekv. **??** en annan gång fås

$$n(n-1)(1+x)^{n-2} = \sum_k k(k-1)x^{k-2}\frac{n!}{k!(n-k)!} \tag{71}$$

och med insättning av $x = 1$:

$$n(n-1)(2)^{n-2} = \sum_k (k^2-k)\frac{n!}{k!(n-k)!} \tag{72}$$

Jämförelse av detta med ekv. **??** visar att

$$n(n-1)2^{n-2} = 2^n \sum k^2 p_n(m) - 2^n \sum_k k p_n(m) \tag{73}$$

Med att dividera bort 2^n fås

$$n(n-1)\frac{1}{4} = \sum_k k^2 p_n(m) - \underbrace{\sum_k k p_n(m)}_{=\mathcal{B}=\frac{n}{2}} \tag{74}$$

Alltså är

$$\frac{n^2}{4} - \frac{n}{4} + \frac{n}{2} = \sum_k k^2 p_n(m) \tag{75}$$

varur

$$\mathcal{C} = \sum_k k^2 p_n(m) = \frac{n^2}{4} + \frac{n}{4}; \tag{76}$$

Nu kan vi lägga ihop resultaten för $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$ och $\mathcal{C}$ och får:

$$\sum_m m^2 p_n(m) = n^2 \underbrace{\sum_m p_n(m)}_{1} - 4n \underbrace{\sum_k k p_n(m)}_{\frac{n}{2}} + 4 \underbrace{\sum_k k^2 p_n(m)}_{\frac{n^2}{4}+\frac{n}{4}} \tag{77}$$

$$= n^2 - 2n^2 + n^2 + n \tag{78}$$

$$= n \tag{79}$$

Därmed har vi

$$\bar{x}^2 = l^2 \sum_m m^2 p_n(m) = l^2 n \tag{80}$$

$$\boxed{\bar{x}^2 = l^2 n} \tag{81}$$

Då

$$n = \frac{t}{\tau}; \tag{82}$$

kan detta även skrivas som

$$\bar{x}^2 = \frac{l^2 t}{\tau} \tag{83}$$

Då de tre dimensionerna är identiska blir det 3-dimensionella resultatet

$$\bar{r}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2 = 3\mathbf{x}^2 = \frac{3l^2 t}{\tau} \tag{84}$$

Nu blir det verkligt intressant om vi jämför detta resultat med diffusionsteorins resultat

$$\bar{r}^2 = 6Dt \tag{85}$$

Alltså har vi visat att

$$\boxed{D = \frac{1}{2}\frac{l^2}{\tau}} \tag{86}$$

Alltså har vi härlett den makroskopiska diffusionskonstantens samband med den mikroskopiska slumpvandringen.

Detta resultat kallas allmännt **Einstein-relationen**.

IX.3.1.1. Distributionens form

Vi vill ännu härleda vilken distributionsform slumpvandringen leder till i gränsen för stora n.

Vi använder oss av Stirlings approximation, men i en litet noggrannare form än tidigare (se t.ex. Pentikäinen):

$$N! \simeq \sqrt{2\pi N}(\frac{N}{e})^N \tag{87}$$

vilket ger i logaritmformen

$$\ln N! \simeq N \ln N - N + \frac{1}{2}\ln(2\pi N) \tag{88}$$

på

$$p_n(m) = \frac{1}{2^n} \frac{n!}{\frac{1}{2}(n+m)!\frac{1}{2}(n-m)!} \tag{89}$$

och får

$$\ln p_n(m) = -n \ln 2 + n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) \tag{90}$$

$$-\frac{1}{2}(n+m) \ln\left(\frac{1}{2}(n+m)\right) + \frac{1}{2}(n+m) - \frac{1}{2} \ln(\pi(n+m)) \tag{91}$$

$$-\frac{1}{2}(n-m) \ln\left(\frac{1}{2}(n-m)\right) + \frac{1}{2}(n-m) - \frac{1}{2} \ln(\pi(n-m)) \tag{92}$$

Termerna n och m tar ut varandra, och man kan dela upp termerna av typen $\ln \frac{1}{2}(n-m)$ till $-\ln 2 + \ln(n-m)$, så man får

$$= -n \ln 2 + n \ln n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) + \frac{1}{2}(n+m) \ln 2 \tag{93}$$

$$-\frac{1}{2}(n+m) \ln(n+m) - \frac{1}{2} \ln(\pi(n+m)) + \frac{1}{2}(n-m) \ln 2 - \frac{1}{2}(n-m) \ln(n-m) - \frac{1}{2} \ln(\pi(n-m)) \tag{94}$$

och termerna $\ln 2$ tar ut varandra så

$$\ln p_n(m) = n \ln n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) \tag{95}$$

$$-\frac{1}{2}(n+m)\ln(n+m) - \frac{1}{2}\ln(\pi(n+m)) - \frac{1}{2}(n-m)\ln(n-m) - \frac{1}{2}\ln(\pi(n-m)) \tag{96}$$

För att komma vidare gör vi en omorganisering och Taylor-approximation $\ln(1+x) \approx x - \frac{1}{2}x^2$:

$$\ln(n+m) = \ln n(1+m/n) = \ln n + \ln(1+m/n) \tag{97}$$

$$\simeq \ln n + m/n - \frac{1}{2}(\frac{m^2}{n^2}) \tag{98}$$

vilket gäller då $|m| << n$, alltså då vi är långt från distributionens maximum n vilket man ju för stora n i praktiken alltid är ty $\bar{m} \sim \sqrt{n} << n$.

På liknande sätt kan man göra

$$\ln(\pi(n+m)) = \ln(\pi n(1+m/n)) \simeq \ln(\pi n) + m/n \tag{99}$$

Termerna av denna typ är garanterat mindre än de övriga (de saknar prefaktorn n eller m så andra ordningens term behövs inte).

Med dessa approximationer får man

$$\ln p_n(m) \simeq n \ln n + \frac{1}{2}\ln(2\pi n) - \frac{n}{2}(1+m/n)\left[\ln n + m/n - \frac{1}{2}\frac{m^2}{n^2}\right] - \frac{1}{2}\left[\ln(\pi n) + m/n\right] \tag{100}$$

$$-\frac{n}{2}(1-m/n)\left[\ln n - m/n - \frac{1}{2}\frac{m^2}{n^2}\right] - \frac{1}{2}\left[\ln(\pi n) - m/n\right] \tag{101}$$

Termerna $1/2m/n$ tar ut varandra, och vi kan räkna ihop termerna som innehåller π:

$$\frac{1}{2}\ln(2\pi n) - \frac{1}{2}\ln(\pi n) - \frac{1}{2}\ln(\pi n) = \frac{1}{2}\ln\frac{2\pi n}{\pi n \pi n} = \frac{1}{2}\ln\frac{2}{\pi n} = \frac{1}{2}\ln\frac{4}{2\pi n} = \ln\frac{2}{\sqrt{2\pi n}} \tag{102}$$

Vi använder detta resultat och delar upp resten i delar som beror på n och m:

$$= n \ln n - \frac{n}{2}\left[\ln n + \frac{m}{n} - \frac{1}{2}\frac{m^2}{n^2}\right] - \frac{m}{2}\left[\ln n + m/n - \frac{1}{2}\frac{m^2}{n^2}\right] \tag{103}$$

$$- \frac{n}{2}\left[\ln n - m/n - \frac{1}{2}\frac{m^2}{n^2}\right] + \frac{m}{2}\left[\ln n - m/n - \frac{1}{2}\frac{m^2}{n^2}\right] + \ln\frac{2}{\sqrt{2\pi n}} \tag{104}$$

Termerna av typen m^2/n^2 inom skvärparenteserna med m framför kancellerar och man får

$$\ln p_n(m) = n \ln n - \frac{n}{2}\left[\ln n + \frac{m}{n} - \frac{1}{2}\frac{m^2}{n^2}\right] - \frac{m}{2}\left[\ln n + m/n\right] \tag{105}$$

$$- \frac{n}{2}\left[\ln n - m/n - \frac{1}{2}\frac{m^2}{n^2}\right] + \frac{m}{2}\left[\ln n - m/n\right] + \ln\frac{2}{\sqrt{2\pi n}} \tag{106}$$

$$= +\frac{m^2}{2n} - \frac{m^2}{n} + \ln\frac{2}{\sqrt{2\pi n}} = -\frac{m^2}{2n} + \ln\frac{2}{\sqrt{2\pi n}} \tag{107}$$

Alltså är

$$p_n(m) \simeq \frac{2}{\sqrt{2\pi n}} e^{-m^2/2n} \tag{108}$$

Nu påminner vi oss om definitionen på m och n:

$$m = \frac{x}{l} \tag{109}$$

$$n = \frac{t}{\tau} \tag{110}$$

och får

$$p_{(t)}(x) = \frac{2}{\sqrt{2\pi \frac{t}{\tau}}} e^{-\frac{x^2}{l^2}\frac{\tau}{2t}} \tag{111}$$

som också kan skrivas

$$p_{(t)}(x) = \frac{2}{\sqrt{\frac{2\pi t}{\tau}}} e^{-\frac{x^2}{t}(\frac{\tau}{2l^2})} \tag{112}$$

Detta är alltså sannolikheten att ha en partikel i x, en dimensionslös storhet. Om vi vill ha

partikeltätheten partiklar/längd n bör vi dividera detta med vår längdskala l och får

$$n_{(t)}(x) = \frac{2}{l\sqrt{\frac{2\pi t}{\tau}}} e^{-\frac{x^2}{t}(\frac{\tau}{2l^2})} \tag{113}$$

Om vi nu jämför detta med kontinuitetsteorins lösning för diffusionsekvationen i en dimension

$$n(x,t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-x^2/4Dt} \tag{114}$$

ser vi att dessa är identiska om vi använder samma Einstein-relation som tidigare:

$$D = \frac{1}{2}\frac{l^2}{\tau} \tag{115}$$

Alltså har vi härlett sambandet mellan diffusionkonstanten och de mikroskopiska rörelseparametrarna l och τ, och vidare bevisat att den mikroskopiska rörelsen leder till en identisk lösning till diffusionsekvationen som den makroskopiska!

Alltså bevisar detta vattentätt att det makroskopiska fenomenet diffusion kan förklaras av den mikroskopiska rörelsen av partiklar i materian!

Diffusionsprocessen är m.a.o. en approximation som gäller för en makroskopisk beskrivning av en mikroskopisk rörelse!

IX.3.2. Bonus: datorsimulering av slumpvandringen

Slumpvandringen lämpar sig extremt bra för datorsimulering. Här är ett program i Fortran90 som simulerarar `nwalks` stycken 1-dimensionella slumpvandringar till n steg. `nwalks` anger alltså storleken av statistiken som samlas.

Hela programmet finns tillgängligt på kursens hemsida. (Den kräver att kompilatorn understöder hjälprutinerna iargc() och getarg(), som finns inbyggda eller som tillval i de flesta fortran-kompilatorer. Annars kan de lätt ersättas med att direkt ge värden åt `n`, `nwalks` och `seed`).

```
! Simple Fortran90 1D random walk programme written by Kai Nordlund
program randomwalk1d
  implicit none

  integer :: n,narg,nwalks
  integer :: i,iwalk,istep
  integer :: x,y,seed
  double precision :: dir

  character :: buf*80
  integer, external :: iargc
  double precision, external :: uniformrand,grnd
  integer, allocatable :: mstat(:)
```

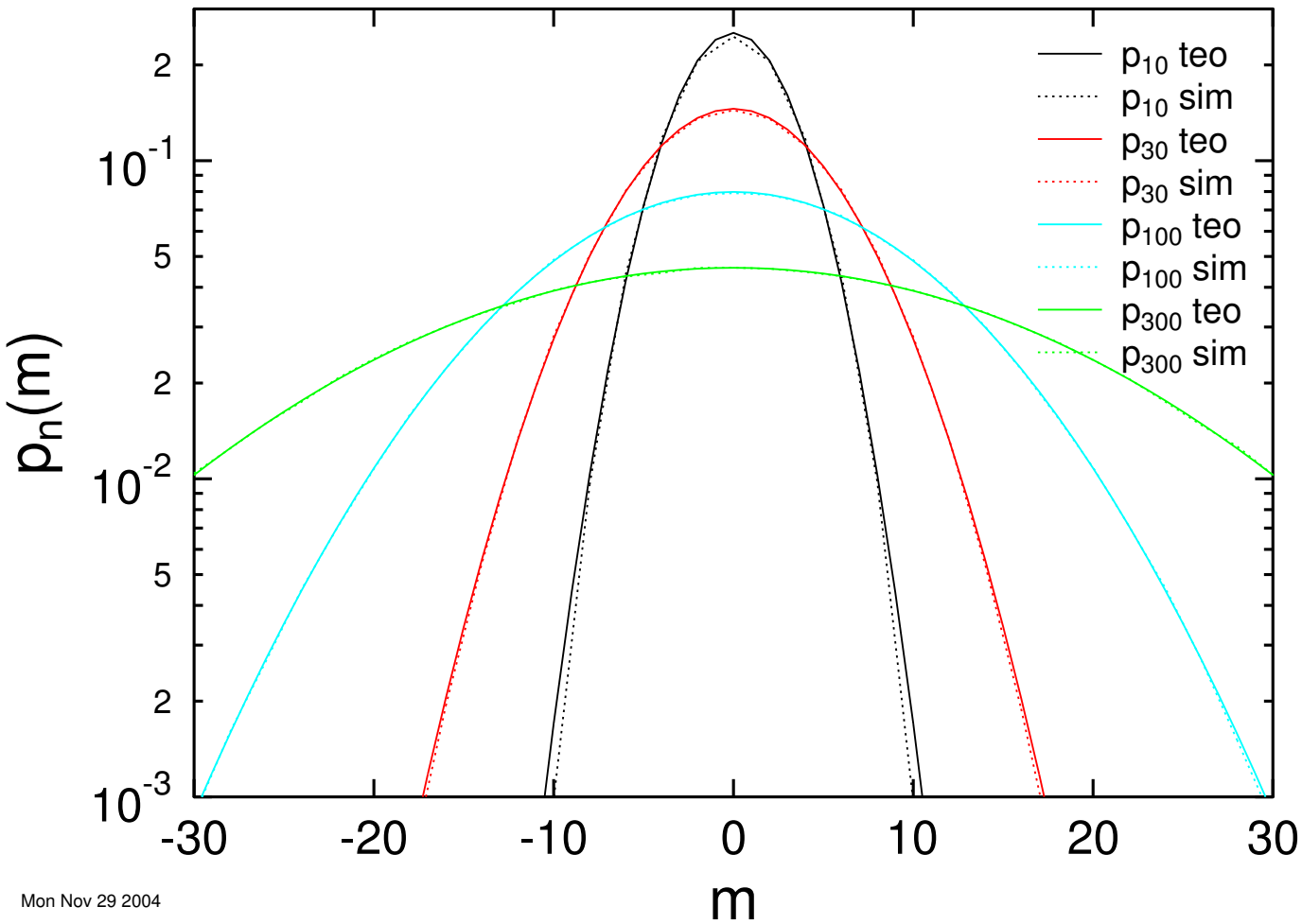
```
if (iargc() < 3) then
   print *,'Usage: randomwalk n nwalks seed'
   STOP
endif

call getarg(1,buf); read (unit=buf,fmt=*) n
call getarg(2,buf); read (unit=buf,fmt=*) nwalks
call getarg(3,buf); read (unit=buf,fmt=*) seed

allocate(mstat(-n:n))

do i=-n,n
   mstat(i)=0
enddo

call sgrnd(seed)   ! Initialize random number generator

do iwalk=1,nwalks  ! Start of new walk i.e. statistics collection
   x=0;
   do istep=1,n
      dir=grnd()   ! Call random number generator
      if (dir<0.5) then
         x=x-1
```

```
      else
         x=x+1
      endif
   enddo
   ! End of this walk, get statistics
   mstat(x)=mstat(x)+1

 enddo   ! End of statistics collection

 ! Print only even or odd positions!
 do i=-n,n,2
   print *,i,1.0*mstat(i)/nwalks
 enddo

end program randomwalk1d

! After this Mersenne twister or other good random number generator
```

Resultatet av detta kan direkt jämföras med den analytiska approximativa formeln:

$$p_n(m) \simeq \frac{2}{\sqrt{2\pi n}} e^{-m^2/2n} \tag{116}$$

Här är några resultat, körda med `nwalks` = 1 miljon


p_{10} teo
p_{10} sim
p_{30} teo
p_{30} sim
p_{100} teo
p_{100} sim
p_{300} teo
p_{300} sim
$p_n(m)$
m
2
10^{-1}
5
2
10^{-2}
5
2
10^{-3}
-30
-20
-10
0
10
20
30
Mon Nov 29 2004

Man ser en svag avvikelse mellan det analytiska resultatet och simulationen för $n = 10$ (kontroll med bättre statistik visade att detta inte är en statistisk effekt). Men redan vid $n = 30$ är överensstämmelsen väsentligen perfekt.

Alltså kan man konstatera att den analytiska approximationen som ju härleddes för stora n gäller mycket bra redan vid $n \sim 30$

IX.3.3. Bonus 2: datorsimulering av atomdiffusion

Simulering av hur Ne-atomer blandas. För klarhets skull har atomerna i mitten av simuleringscellen färglagts annorlunda än de i utkanterna, så att man ser hur de blandas ut!

Simuleringstemperaturen är 25 K, ganska exakt neons experimentella smälttemperatur (notera att den i simuleringsmodellen kan vara olik!). Densiteten är samma som i kristallint Ne.

Animationen visas under föreläsningen:

termo/sim/diffusion/README