Kapitel 1

Beschreibung von Diffusion

■ 1.1. Beschreibung von normaler Diffusion

■ 1.1.1. Vorgehensweise

Historisch gibt es verschiedene Arten, Diffusion zu beschreiben. Im folgenden sollen nur einige davon vorgestellt werden, damit eine nähere Auswahl getroffen werden kann, bevor die anomale Diffusion beschrieben wird.

■ 1.1.2. Ficksche Diffusion

■ 1.1.2.1. Die Fickschen Gesetze

Zusätzlich zur Kontinuitätsgleichung

$$\partial_t \rho[x, t] + \partial_x j[x, t] = 0 \tag{1.1}$$

mit der Dichte $\boldsymbol{\rho[x, t]}$ und der Stromdichte $\boldsymbol{j[x, t]}$ in den Koordinaten $\boldsymbol{x}$ und $\boldsymbol{t}$ benötigt man eine sogenannte konstitutive oder wesentliche Gleichung, die einen weiteren Zusammenhang zwischen Stromdichte und Dichte herstellt.

Nach Fick ergibt das erste Ficksche Gesetz (vgl. [Metz1996], Gl. (6.2), S. 74) folgende Beziehung:

$$j[x, t] = -\lambda\, \partial_x \rho[x, t]\,. \tag{1.2}$$

Der im ersten Fickschen Gesetz (1.2) enthaltene Diffusionskoeffizient $\boldsymbol{\lambda}$ ist eine Materialgröße, die sich mit den Abmessungen des Versuchsaufbaus räumlich und mit chemischen Veränderungen desselben sogar auch zeitlich verändern kann. Diese Effekte sollen nicht den Schwerpunkt dieser Arbeit darstellen, wodurch im folgenden der Diffusionsparameter $\boldsymbol{\lambda}$ fast überall eine echte Materialkonstante in Ort und Zeit ist.

Durch Einsetzen des ersten Fickschen Gesetzes (1.2) in die Kontinuitätsgleichung (1.1) folgt das zweite Ficksche Gesetz, das bereits als Diffusionsgleichung gilt, hier noch um eine beliebige Steuergröße $\boldsymbol{s[x, t]}$ ergänzt:

$$\partial_t \rho[x, t] - \lambda\, \partial_{x\,x} \rho[x, t] = s[x, t]\,. \tag{1.3}$$

Wenn äußere Einflüsse fehlen (Steuergröße $\boldsymbol{s[x, t] \equiv 0}$), so besitzt auch die Kontinuitätsgleichung (1.1) weder Quellen noch Senken, so daß das Raumintegral über die Dichte $\boldsymbol{\rho[x, t]}$ eine zeitliche Erhaltungsgröße darstellt. Üblicherweise wird aus diesem Grund die Dichte in der Theorie normiert. Die Gleichung (1.3) taucht auch im Zusammenhang mit der Fourierschen Theorie der Wärmeleitung auf, wobei dann die Dichte $\boldsymbol{\rho}$ durch die Temperatur $\boldsymbol{T}$ ersetzt wird.

■ 1.1.2.2. Propagator der Fickschen Diffusion

Der Propagator der Fickschen Diffusionsgleichung (Berechnung siehe Kapitel 3 dieser Arbeit) ergibt aus dem Anfangswertproblem einer Diracschen Delta-Funktion ([Dir1927], §2, S. 624-627):

$$\rho[x, t] = \left(\frac{\mathrm{Exp}\left[-\frac{x^2}{4\lambda t}\right]}{\sqrt{4\pi\lambda t}} \right). \tag{1.4}$$

Die Fourier-Faltung der tatsächlichen Anfangsverteilung mit dem Propagator ergibt die allgemeine Lösung der homogenen Teilgleichung von Gleichung (1.3).

■ 1.1.2.3. Normalverteilung und Einstein-Relation

Der Propagator der Fickschen Diffusionsgleichung ist eine Gaußsche Glockenkurve, die auch in der statistischen Theorie eine besondere Bedeutung besitzt ([Acz1961], Abschnitt 2.3.5., S. 94-97). Sie ist 1809 allgemein von Gauß mit der sogenannten Varianz $\boldsymbol{\sigma^2}$, der mittleren Summe der Streuquadrate, angegeben worden und heißt dann *Normalverteilung* ([BrS1987], Abschnitt 5.1.2.2.2, S. 664):

$$f[x] = \left(\frac{\mathrm{Exp}\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \right). \tag{1.5}$$

Aus den Gleichungen (1.4) und (1.5) ergibt sich durch Koeffizientenvergleich sofort die Varianz des Fickschen Diffusionspropagators, nämlich $\boldsymbol{\sigma^2 = 2\,\lambda\, t}$, was als Einstein-Relation bezeichnet wird.

Allgemein wird die Varianz aus den ersten drei Momenten einer Verteilung berechnet (siehe Anhang A dieser Arbeit).

■ 1.1.3. Normale Diffusion nach Cattaneo

Im Jahre 1948 veröffentlichte C. Cattaneo in Rom eine Schrift [Cat1948], in der eine molekularkinetisch begründete Diffusionsgleichung vorgestellt wird, die folgendermaßen lautet ([Cat1948], Gl. (22), S. 94):

$$\partial_t \rho[x, t] + \tau\, \partial_{t\,t} \rho[x, t] - \lambda\, \partial_{x\,x} \rho[x, t] = s[x, t]\,. \tag{1.6}$$

Hier taucht noch eine spezifische Zeit $\boldsymbol{\tau}$ auf, die die Endlichkeit der charakteristischen Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ bei der Diffusion berücksichtigt. Dieser Zusammenhang wird bei Cattaneo angedeutet ([Cat1948], Gl. (23), S. 94) und bei T. F. Nonnenmacher ([Non1980], Text nach Formel (4), S. 363) explizit wiederholt:

$$\lambda = v^2\, \tau\,. \tag{1.7}$$

Ein Zusammenhang zur Boltzmannschen Stoßdynamik wird in diesen Arbeiten hergestellt, wobei $\boldsymbol{\tau}$ proportional zur endlichen Zeit zwischen zwei Stößen ist.

Wird ein Grenzübergang $\boldsymbol{\tau \to 0}$ so gebildet, daß der Diffusionskoeffizient $\boldsymbol{\lambda}$ dabei konstant bleibt, so wird die charakteristische Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ unendlich groß, und die Ficksche Diffusionsgleichung (1.3) ist zurückgewonnen.

Die Gleichung von Cattaneo ist vom hyperbolischen Typ und recht schwierig zu lösen. Nicht einmal die vollständigen Momente der Propagatoren sind in der Literatur ([dJag1980], [CM1997], [MN1998]) zu finden. Die Varianz des statischen (mit Anfangsgeschwindigkeit Null) Lösungspropagators wird hier ohne Herleitung mit

$$\sigma^2 = 2\,\lambda\,(t - \tau) + 2\,\lambda\,\tau\,\mathrm{Exp}[-t/\tau] \tag{1.8}$$

angegeben (Berechnungsverfahren: siehe Kapitel 2). Dies bedeutet nach dem Varianztheorem (1.14), daß die Lösung des statischen Cattaneo-Propagators als Fourier-Faltung zweier Funktionen gegeben ist. Die Varianz beginnt für kleine Zeiten mit der Varianz (1.19) einer Wellengleichung, die im Rahmen dieser Arbeit als Wellenvarianz bezeichnet wird: $\boldsymbol{\sigma^2 = \frac{\lambda}{\tau}\, t^2}$, und geht für große Zeiten $\boldsymbol{t >> \tau}$ in eine zeitverschobene Ficksche Diffusionsvarianz $\boldsymbol{\sigma^2 = 2\,\lambda\, t}$ über.

Ein Vergleich der als Wellenvarianz $\boldsymbol{\sigma^2 = \frac{\lambda}{\tau}\, t^2}$ beginnenden Cattaneo-Varianz (1.8) mit der üblichen Wellenvarianz (1.19) liefert eine Deutung der charakteristischen Geschwindigkeit des Diffusionsparameters (1.7) als Wellenausbreitungsgeschwindigkeit $\boldsymbol{v}$.

Die Cattaneo-Gleichung unterscheidet sich in mathematischer Hinsicht nicht von der sogenannten Telegraphengleichung ([HT1956], §204, Gln. (8) und (9), S. 480), die in der Elektrodynamik zur Beschreibung einer gedämpften elektromagnetischen Welle hergeleitet werden kann. Die Phänomene *gedämpfte Welle* und *Diffusion* sind aber möglicherweise doch nicht dasselbe. Aus diesem Grunde kann auch noch nach weiteren Modellen zur Diffusion gesucht werden.

■ 1.1.4. Normale Diffusion nach dem Diffusionsprinzip

■ 1.1.4.1. Verbale Formulierung des Diffusionsprinzips

Analog zum Huyghensschen Prinzip der Wellenausbreitung ([BeS1945], **I**, §76, S. 362-369) aus dem Jahre 1678 läßt sich auch ein Diffusionsprinzip beschreiben, das wie folgt lauten könnte:

Jeder Punkt einer Materieverteilung ist Ausgangspunkt einer neuen elementaren Materieumverteilung. Die elementare Materieumverteilung erfolgt so, daß der zur Verfügung stehende Raum ausgenutzt wird. Die Überlagerung aller neuen elementaren Materieumverteilungen ergibt die neue Materieverteilung.

Der wesentliche Unterschied zum Prinzip der Wellenausbreitung besteht darin, daß keine Einhüllende der neuen Elementarprozesse vorkommt.

■ 1.1.4.2. Superponierbarkeit

Beim Diffusionsprinzip und beim Huyghensschen Prinzip der Wellenausbreitung ist gleich, daß die Separation der Dynamik in elementare Einzelprozesse möglich ist, die ihrerseits sehr einfach sind. Die globale Diffusion wird demnach durch eine lokale Konflusion (1.9) (lat. confluere: zusammenfließen) beschrieben.

Zur mathematischen Beschreibung superponierbarer (überlagerungsfähiger) Phänomene dienen lineare Gleichungen ([Stö1998], 7.1.1.7, S. 201). Die Superponierbarkeit diffusiver Prozesse wird im folgenden als gegeben angesetzt, weshalb auch nur noch lineare Gleichungen diskutiert werden. Auch die Gleichungen (1.3) und (1.6) sind linear und lassen deshalb die zusätzliche Berücksichtigung von Steuergrößen zu. In der Literatur tauchen auch nichtlineare Diffusionsgleichungen (z. B. [HD1998]) auf, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt werden.

■ 1.1.4.3. Differenzengleichung

Das angegebene Diffusionsprinzip läßt sich am einfachsten als lineare Differenzengleichung in einer einzigen Raumdimension modellieren, die auf radialsymmetrische Fragestellungen verallgemeinert werden kann. Mit der Dichteverteilung $\boldsymbol{\rho[x, t]}$ ergibt dieser Ansatz mit einer zum Erhalt der physikalischen Einheiten eingeführten charakteristischen Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ und der Zeitdifferenz $\boldsymbol{\Delta \mathrm{t}}$ folgende Gleichung für einen elementaren Prozeß:

$$\frac{\rho[x - v\,\Delta\mathrm{t},\, t - \Delta\mathrm{t}]}{2} + \frac{\rho[x + v\,\Delta\mathrm{t},\, t - \Delta\mathrm{t}]}{2} = \rho[x,\, t]\,. \tag{1.9}$$

Bei der Diffusion erfolgt die Bewegung eines Einzelteilchens fast immer im Zick-Zack-Kurs, so daß die maximale Geschwindigkeit der Diffusion im Rahmen dieses Modells durch die globale Schallgeschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ (Wellenausbreitungsgeschwindigkeit) des Systems gegeben ist: Beide Effekte (Diffusion und Welle) sind als durch Einzelstöße bedingt verstehbar.

Will man den atomaren Charakter der Materie betonen, so muß berücksichtigt werden, daß zwischen zwei Einzelstößen tatsächlich endlich viel Zeit, nämlich $\boldsymbol{\Delta \mathrm{t} > 0}$, vergeht. Für derartige Betrachtungen und auch für Computer-Simulationen stellt die Gleichung (1.9) einen möglichen Zugang zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen dar, der freilich verfeinert werden kann.

■ 1.1.4.4. Lösung der Differenzengleichung

Die angegebene Differenzengleichung (1.9) besitzt eine im Sinne des Abtasttheorems aus der Nachrichtentechnik ([Mar1986], Kap. 6, S. 127-131) eindeutige Lösung für ein Anfangswertproblem, das mit einer normierten Gesamtverteilung bei $\boldsymbol{x = 0}$ zur Zeit $\boldsymbol{t = 0}$ beginnt:

$$\rho[x,\, t] = \frac{1}{2\, v\, \Delta\mathrm{t}}\, \frac{1}{2^{\frac{t}{\Delta\mathrm{t}}}} \begin{pmatrix} \frac{t}{\Delta\mathrm{t}} \\ \frac{x+v\,t}{2\,v\,\Delta\mathrm{t}} \end{pmatrix} = \left(\frac{1}{2\, v\, \Delta\mathrm{t}}\, \frac{1}{2^{\frac{t}{\Delta\mathrm{t}}}}\, \frac{\left(\frac{t}{\Delta\mathrm{t}}\right)!}{\left(\frac{x+v\,t}{2\,v\,\Delta\mathrm{t}}\right)!\left(\frac{x-v\,t}{2\,v\,\Delta\mathrm{t}}\right)!} \right). \tag{1.10}$$

Die Verifikation der Binomialverteilung (1.10) als Lösung der Diffusionsgleichung (1.9) ist durch elementare Rechnung möglich. Die Normierungskonstante wurde außerdem mit $\boldsymbol{\frac{1}{2\,v\,\Delta t}}$ festgelegt.

Die Varianz der symmetrischen Binomialverteilung (1.10) ist bekannt, wenn die Koeffizienten nicht gewichtet sind: $\boldsymbol{\sigma^2\left[2^{-n} \begin{pmatrix} n \\ k - \frac{n}{2} \end{pmatrix}\right] = \frac{n}{4}}$. Die Verwendung der Substitution $\boldsymbol{x \to 2\,v\,\Delta t\,k}$ bei der Varianzberechnung der normierten Binomialverteilung (1.10) ergibt

$$\sigma^2 = \frac{1}{2\,v\,\Delta\mathrm{t}}\,(2\,v\,\Delta\mathrm{t})^3\,\frac{t}{4\,\Delta\mathrm{t}} = \Delta\mathrm{t}\,v^2\,t = 2\,\lambda\,t\,, \tag{1.11}$$

wobei die letztgenannte Identität mit $\boldsymbol{\Delta t = 2\,\tau}$ in der Beziehung (1.7) folgt.

■ 1.1.4.5. Übergang zu einer Differentialgleichung

Wird die Differenzengleichung (1.9) so interpretiert, daß $\mathbf{\Delta t}$ die Variable einer Taylor-Entwicklung sein soll (die Lösungsfunktion sei also stetig und differenzierbar), so ergibt die Taylor-Entwickung dieser Differenzengleichung folgende Differentialgleichung mit Fehlerordnung $\boldsymbol{O}[\mathbf{\Delta t^2}]$:

$$\partial_t \rho[x,\,t] - \frac{\Delta \mathrm{t}}{2}\,\partial_{t\,t}\,\rho[x,\,t] - \frac{v^2\,\Delta \mathrm{t}}{2}\,\partial_{x\,x}\,\rho[x,\,t] = s[x,\,t]\,. \tag{1.12}$$

Es handelt sich um eine elliptische Modifikation der Cattaneo-Gleichung (1.6), wobei das Aussehen des Diffusionskoeffizienten (1.7) mit $\mathbf{\Delta t = 2}\,\boldsymbol{\tau}$ bestätigt wird. Auch die modifizierte Cattaneo-Gleichung (1.12) läß sich nur schwer lösen. Hier bereitet bereits die Varianzberechnung des statischen Lösungspropagators ernsthafte Schwierigkeiten.

■ 1.1.5. Weiteres Vorgehen

■ 1.1.5.1. Grenzübergang zur Fickschen Diffusionsgleichung

Der Grenzübergang $\boldsymbol{\tau} \to \mathbf{0}$ bei Erhalt des Diffusionskoeffizienten $\boldsymbol{\lambda}$ in Gleichung (1.7) überführt die Cattaneo-Gleichung (1.6) in die Ficksche Diffusionsgleichung (1.3). Dasselbe Ergebnis erhält man beim Grenzübergang $\mathbf{\Delta t} \to \mathbf{0}$, wenn die Ausbreitungsgeschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ in der modifizierten Cattaneo-Gleichung (1.12) so nach Unendlich geht, daß der Diffusionsparameter $\boldsymbol{\lambda}$ gemäß Gleichung (1.7) konstant bleibt.

Aus der Lösung (1.10) wird durch diesen Grenzübergang der Propagator (1.4) der Fickschen Diffusion:

$$P[x,\,t] = \frac{\binom{\frac{t}{\Delta \mathrm{t}}}{\frac{x+v\,t}{2\,v\,\Delta \mathrm{t}}}}{2\,v\,\Delta \mathrm{t}\,2^{\frac{t}{\Delta \mathrm{t}}}} \approx \frac{\mathrm{Exp}\left[-\frac{x^2}{2\,v^2\,\Delta \mathrm{t}\,t}\right]}{2\,v\,\Delta \mathrm{t}\sqrt{\frac{\pi}{2}\,\frac{t}{\Delta \mathrm{t}}}} = \left(\frac{\mathrm{Exp}\left[-\frac{x^2}{4\,\lambda\,t}\right]}{\sqrt{4\,\pi\,\lambda\,t}}\right). \tag{1.13}$$

In diesem Zusammenhang dankt der Verfasser Herrn Professor Dr. P. Chvosta (Prag) für eine ausführliche Diskussion über den simultanen Grenzübergang (1.13).

■ 1.1.5.2. Hypothese zur Varianz

Die Varianz (1.11) der Binomialverteilung (1.10) ist gleich der Varianz des Fickschen Diffusionspropagators (1.4), nämlich $\boldsymbol{\sigma^2 = \Delta t\, v^2\, t = 2\, \lambda\, t}$.

Damit besitzt die normale Diffusion unabhängig von der Frage nach der Endlichkeit oder Unendlichkeit der charakteristischen Wellenausbreitungsgeschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ eine einheitliche Varianz $\boldsymbol{\sigma^2}$, die proportional mit der Meßzeit $\boldsymbol{t}$ wächst. In den Arbeiten A. Einsteins, der die Endlichkeit von Wellenausbreitungsgeschwindigkeiten für wesentlich hielt, liegt also kein innerer Widerspruch, da die Einstein-Relation (1.11) nicht nur für den Fickschen Diffusionspropagator zutrifft, sondern auch für die diskrete Binomialverteilung. Ein Propagator beginnt zur Zeit $\boldsymbol{t \to 0}$ als Diracsche Delta-Funktion $\boldsymbol{\delta[x]}$, deren Varianz Null ist. Die Varianz macht keine Aussage über die genaue Form einer Verteilungsfunktion.

Es liegt die Hypothese nahe, daß die elliptische Modifikation der Cattaneo-Gleichung (1.12) gegenüber der parabolischen Fickschen Diffusionsgleichung (1.3) oder der Differenzengleichung der Binomialverteilung (1.9) keine grundlegend verschiedene Varianz besitzt. Nach der Einstein-Relation beschreiben alle drei Gleichungstypen die *normale Diffusion* im Rahmen eines entsprechenden Modells. Die hyperbolische Cattaneo-Gleichung (1.6) besitzt asymptotisch für große Zeiten ebenfalls die Varianz der normalen Diffusion.

Die Benennung von partiellen linearen Differentialgleichungen zweiter Ordnung nach Kegelschnitten hängt mit der Charakteristiken-Methode ([HT1956], §146, S. 282-286) zusammen, die im Rahmen dieser Arbeit keine Anwendung finden soll.

■ 1.2. Klassifikation von Diffusion

■ 1.2.1. Vergleich von Meßwerten mit Theoriepropagatoren

■ 1.2.1.1. Problem

Ein Theoriepropagator beginnt stets mit einer Diracschen Delta-Funktion als Anfangswertproblem. Dieses Anfangswertproblem ist allerdings bei keinem einzigen Experiment streng realisierbar.

Vielmehr ergibt sich die allgemeine Lösung einer partiellen linearen Differentialgleichung (zumindest für konstante Koeffizienten) als Fourier-Faltung des zeitabhängigen Propagators mit der zeitunabhängigen Anfangsverteilung.

Diese Überlegungen stellen zunächst einmal die Klassifikation diffusiver Prozesse über die Einstein-Relation in Frage, da nicht der Propagator selbst, sondern nur eine Fourier-Faltung mit diesem Propagator gemessen wird.

Ein direkter Vergleich zwischen Meßwerten und theoretisch berechneten Propagatoren ist deshalb nicht einfach.

■ 1.2.1.2. Varianztheorem

In diesem Zusammenhang ist das Varianztheorem (1.14) von besonderer Bedeutung (Beweis siehe Anhang A dieser Arbeit), das einen universellen Vergleich von Theoriepropagatoren linearer Gleichungen mit Meßwerten ermöglicht. Es beschreibt die Varianz einer Fourier-Faltung als Summe der Varianzen der Faltungskomponenten:

$$\boxed{\sigma^2[f[x] * g[x]] = \sigma^2\Big[\int_{-\infty}^{\infty} f[x-y]\, g[y]\, dy\Big] = \sigma^2[f[x]] + \sigma^2[g[x]]\,.} \quad (1.14)$$

Das über eine lineare Gleichung beschriebene System wird durch eine Fourier-Faltung aus dem zeitabhängigen Propagator $\boldsymbol{p[x,\, t]}$ und der zeitunabhängigen Anfangsverteilung $\boldsymbol{f[x,\, t_0]}$ beschrieben. Die Fourier-Faltung mit einer Diracschen Delta-Funktion (siehe Kapitel 2 dieser Arbeit) ergibt stets die andere gefaltete Funktion:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta[x-y]\, g[y]\, dy = g[x]\,. \quad (1.15)$$

Mit den beiden Einsichten (1.14) und (1.15) folgt bei einem entsprechenden Varianzabgleich von Meßdaten die Varianz des Propagators:

$$\sigma^2[f[x, t_0] * p[x, t - t_0]] - \sigma^2[f[x, t_0] * \delta[x]] = \sigma^2[p[x, t - t_0]]\,. \tag{1.16}$$

Der Vergleich von Theorie und Messung ist also über die Varianz recht einfach.

■ 1.2.1.3. Bedeutung des Varianztheorems

Die Varianz von Meßwerten läßt sich immer errechnen. Die Varianz einer Theoriefunktion ist dann errechenbar, wenn die Funktionswerte des Raumintervalls ab einer klar definierbaren Stelle außerhalb des Meßbereichs auf Null gesetzt werden können.

Eine Theoriefunktion beschreibt Meßwerte besonders dann recht gut, wenn außerhalb des Meßfensters der numerische Wert der Theoriefunktion praktisch Null ist. Die Momentenintegrale und auch die Varianz können dann meist noch problemlos mit unendlichen Integralgrenzen errechnet werden.

Das Varianztheorem (1.14) ist ein universeller Zugang, um die Dynamik komplexer (komplizierter) linearer Systeme mit entsprechenden Meßwerten vergleichen zu können. Besonders die Falsifikation einer Theorie ist über den Varianzabgleich (1.16) möglich.

Auf diese Weise können viele verschiedene Theorien schnell und sicher mit realen Meßwerten verglichen werden.

■ 1.2.2. Klassifikation von Transportprozessen über die Varianz

■ 1.2.2.1. Bestätigung der Einstein-Relation

Im Falle der normalen Diffusion führt der Varianzabgleich (1.16) auf eine Bestätigung der Einstein-Relation auch für Messungen, die nicht mit der Varianz Null beginnen. Die Frage nach der Endlichkeit der charakteristischen Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ muß hierbei nicht ausdiskutiert werden!

Für diese Arbeit genügt es also, die Varianten zur Fickschen Diffusionsgleichung (1.3) so zu modellieren, daß sie zum einen möglichst einfach gelöst werden können und zum anderen einer erweiterten Einstein-Relation genügen, die auch *anomale Diffusion* beschreibt.

Diese Varianten sind vor allem in Form von *fraktionalen Differentialgleichungen* gegeben. Ihre Lösungspropagatoren sind oft nur *Foxsche H-Funktionen* (siehe Kapitel 2 dieser Arbeit), die analytisch und numerisch recht angenehm sind.

■ 1.2.2.2. Varianz des statischen Wellenpropagators

Die Wellengleichung

$$\partial_{t\,t}\,\rho[x,\,t] - v^2\,\partial_{x\,x}\,\rho[x,\,t] = 0 \tag{1.17}$$

besitzt ebenfalls eine zeitabhängige Varianz des statischen Propagators:

$$\rho[x,\,t] = \left(\frac{\delta[x - v\,t] + \delta[x + v\,t]}{2}\right). \tag{1.18}$$

Das gemittelte Streuquadrat nimmt anschaulich mit dem Quadrat der Zeit zu:

$$\sigma^2 = v^2\,t^2\,. \tag{1.19}$$

■ 1.2.2.3. Klassifikationsschema diffusiver Prozesse

Normale Diffusion zeichnet sich — unabhängig von der Gestalt der Anfangsbedingungen und von der Existenz einer maximalen Ausbreitungsgeschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ — durch eine Proportionalität der statischen Propagatorvarianz $\boldsymbol{\sigma^2}$ zur Meßzeit $\boldsymbol{t}$ aus (Einstein-Relation).

Ein allgemein diffusiver Prozeß zeichnet sich durch eine streng monoton wachsende Varianz des statischen Propagators aus, wobei das Wachstum durch ein Potenzgesetz in der Zeit beschrieben wird ([WGMN1997], Abschnitt **V**, S. 103-104; [ZSKN1999], Abschnitt **I**, S. 1292):

$$\sigma^2 \sim t^{\alpha}\,. \tag{1.20}$$

Die Potenz α der Diffusionsvarianz (1.20) ermöglicht folgende Klassifikation, die fortan gelte:

$\mathbf{0 < \alpha < 1}$: anomal langsame Diffusion (Subdiffusion),

$\mathbf{\alpha = 1}$: normale Diffusion (Einstein-Relation),

$\mathbf{1 < \alpha < 2}$: anomal schnelle Diffusion (Superdiffusion),

$\mathbf{\alpha = 2}$: ballistischer Transport (Wellenausbreitung),

$\mathbf{\alpha > 2}$: turbulenter Transport.

Zur Ermittlung der Potenz α wird der Varianzabgleich doppelt logarithmisch als Gerade aufgetragen, also $\Delta\sigma^2 = \sigma^2[t] - \sigma^2[t_0]$ über $t - t_0$. Derartige doppelt logarithmische Schaubilder sind vor allem dann Ursache für Trugschlüsse, wenn der Varianzabgleich (1.16) fehlt. Die Steigung α der sich ergebenden Gerade entspricht bei unverzerrter Darstellung der Potenz α von t^α.

Alle Prozesse, deren Propagatorvarianzen nicht mit einem zeitlichen Potenzgesetz bescheibbar sind oder nicht einmal streng monoton wachsen, sind nicht als diffusive Prozesse zu betrachten. Dazu gehört etwa die Autoverteilung in Ulm oder die Verteilung von Ameisen in und um einen Ameisenhaufen herum.

■ 1.2.3. Weitere Aspekte der Diffusionsbeschreibung

■ 1.2.3.1. Umgang mit Drift in der Dynamik

Es ist umstritten, ob bei der Beschreibung von Diffusion auch eine zeitliche Veränderung des Erwartungswertes der Verteilungsfunktion zulässig ist. Sicher ist, daß derartige Überlegungen zum einen an der Varianz nichts verändern und zum anderen eine radialsymmetrische Verallgemeinerung von einer Raumdimension auf mehrere Raumdimensionen verhindern, da diese Verallgemeinerung bei Anwesenheit von Drift zu Quellen oder Senken des transportierten Materials führt und somit der ursprünglich angesetzten Kontinuitätsgleichung (1.1) widerspricht.

Die Diskussion von Drifttermen, wie sie besonders im Rahmen der Fokker-Planck-Gleichungen beliebt ist ([Ris1984], Abschnitt 1.2.1, S. 4-5; [vKam1984], Kap. X.3, S. 291-293), ist daher nicht der Schwerpunkt der hier vorgelegten Arbeit.

Vielmehr wird im Rahmen dieser Arbeit der *Schwerpunktsatz* als gegeben angesetzt und ist auch für das Experiment anzustreben. Drift kann mit Sicherheit die Form einer Verteilungsfunktion zeitlich verändern, während die Varianz davon unabhängig sein sollte.

Um also zwei verschiedene Theorien mit jeweils identischem Varianzverhalten anhand von Meßwerten vergleichen zu können, ist das Fehlen einer Drift (zeitliche Veränderung des Erwartungswerts) beim Versuchsaufbau anhand der Meßwerte nachzuweisen, bevor eine der beiden Theorien bevorzugt werden kann.

■ 1.2.3.2. Verallgemeinerung auf mehrere Raumdimensionen

Anschaulich kann nach Rayleigh ([Fel1971], Abschnitt I.10(e), S. 32-33) eine isotrope (richtungsunabhängige) Dynamik auf eine einzige Raumdimension abgebildet werden.

Das älteste Beispiel für eine derartige Beschreibung stammt von L. Euler bei der Diskussion der dreidimensionalen Wellengleichung im Vergleich mit der eindimensionalen ([HT1956], Gln.(26)-(30), S. 421 und S. 465).

Der zugehörige Laplace-Operator verwandelt sich in diesem Fall gemäß der Transformation $\boldsymbol{\phi[r,\, t] = \frac{P[r,t]}{f[r]}}$, wobei $\boldsymbol{f[r]}$ das entsprechende Abstandsgesetz angibt, im Falle der Kugelwelle also $\boldsymbol{f[r] = \sqrt{4\,\pi\, r^2}}$:

$$\frac{\partial^2 P[r,\, t]}{\partial r^2} \leftrightarrow \left(\frac{1}{f[r]}\, \frac{\partial^2 (f[r]\, \phi[r,\, t])}{\partial r^2} \right). \tag{1.21}$$

Auf diese Weise werden anschaulich aus radialsymmetrischen linearen Gleichungen mit komplizierten analytischen Koeffizienten einfache lineare Gleichungen in nur einer Raumdimension.

Bei zwei Raumdimensionen oder bei den Abstandsgesetzen der Diffusion ist der Eulersche Trick (1.21) nicht üblich, da aus der deduktiven Mathematik andere Resultate (z. B. [Metz1996], Gl. (6.4), S. 74) folgen, die den Übergang in eine eindimensionale Gleichung verhindern.

Das spezifische Abstandsgesetz bei der Dynamik auf einer Kugeloberfläche ergibt etwa

$$f[r] = 2\,\pi\, R\, \left| \mathrm{Sin}\left[\frac{r}{R} \right] \right|, \tag{1.22}$$

wobei $\boldsymbol{r}$ den Bogenabstand auf der Kugeloberfläche und $\boldsymbol{R}$ den Radius der Kugel beschreibt. Der entsprechende Laplace-Operator für Welle oder Diffusion ist auf unabhängigem Wege bislang nicht hergeleitet worden.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen einer Welle und der Diffusion besteht in mehreren Dimensionen darin, daß bei der Diffusion das Raumintegral über die Dichte eine Erhaltungsgröße (oft die Gesamtmasse) ist, während bei der Welle das Raumintegral über das Quadrat der Wellenlösung eine Erhaltungsgröße (in der Regel die Gesamtenergie) ist. Dieser Unterschied fällt bei der eindimensionalen Betrachtung nicht auf.

Um den Rahmen dieser Arbeit nicht völlig zu sprengen, werden im weiteren Verlauf hauptsächlich noch Diskussionen in einer einzigen Raumdimension geführt, die sich zumindest mit Hilfe des Eulerschen Tricks (1.21) auf radialsymmetrische Probleme übertragen lassen.

Die Kombination des Abstandsgesetzes (1.22) mit dem Eulerschen Trick (1.21) kann im Rahmen eines eigenen hypothetischen Modells diskutiert werden, während andere Verallgemeinerungen des Laplace-Operators im Rahmen anderer Modelle auch andere Lösungen besitzen.

■ 1.3. Beschreibung anomaler Diffusion

■ 1.3.1. Die Formel von Wei, Bechinger und Leiderer

Wei Q.-H., C. Bechinger und P. Leiderer geben in ihrer Arbeit [WBL2000] eine Normalverteilung mit einer Varianz an, die anomale Diffusion beschreibt. Diese Verteilung lautet ([WBL2000], Gl. (2), S. 627):

$$\rho[x,\, t] = \left(\frac{\mathrm{Exp}\left[-\frac{x^2}{4\,F\,t^\alpha}\right]}{\sqrt{4\,\pi\,F\,t^\alpha}} \right). \tag{1.23}$$

In der genannten Arbeit werden auch weitere Quellen für diese Verteilung zitiert, ohne daß eine dynamische Gleichung zugrunde gelegt wird. Es handelt sich vielmehr um einen rein heuristischen Ansatz, mit dem das Phänomen *anomale Diffusion* zumindest bezüglich der Varianz korrekt beschrieben wird.

Die Autoren dieser Arbeit waren so freundlich, ihre Meßdaten zur weiteren Auswertung im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung zu stellen.

■ 1.3.2. Zeit-fraktionale Diffusionsgleichungen

Schneider und Wyss geben in ihrer Arbeit [SWy1989] eine modifizierte Ficksche Diffusionsgleichung an, die den Riemannschen Integral-Operator verwendet und auch anomale Diffusion beschreibt.

Der Riemannsche Integral-Operator interpoliert die verschiedenen Ordnungen von Integration und Differentiation. Er ist sinnvoll definiert für alle komplexen Differentiationsordnungen $\boldsymbol{\beta}$. Im Programmpaket *FractionalCalculus* ist gleich der Riemann-Liouvillesche Differentiations-Operator angegeben ([SKM1993], Gl. (2.32), S. 37), der für $\boldsymbol{a = 0}$ zum Riemannschen Integral-Operator der Integrationsordnung $\boldsymbol{-\beta}$ wird:

$$\begin{gathered} \mathcal{D}^{\beta}_{a,\,x}[\,f\,[x]] := \left(\frac{d}{d\,x}\right)^{\eta} \frac{1}{\Gamma[\eta-\beta]} \int_a^x \frac{f\,[y]}{(x-y)^{\beta-\eta+1}}\, d\,y\,, \\ \eta = \begin{cases} [\,\mathrm{Re}[\beta]\,]+1 & \mathrm{Re}[\beta] \geq 0\,, \\ 0 & \mathrm{Re}[\beta] < 0\,. \end{cases} \end{gathered} \tag{1.24}$$

Der Riemann-Liouville-Operator stellt in rein integraler Darstellung ($\mathbf{Re}[\boldsymbol{\beta}] < \mathbf{0}$) bei $\boldsymbol{a = 0}$ eine Laplace-Faltung mit einer Potenz-Funktion dar. Die physikalische Motivation des Riemann-Liouville-Operators wird immer wieder diskutiert. Ein möglicher Zugang wird im Abschnitt 3.1.1 dieser Arbeit angedeutet.

Da die Laplace-Transformation einer linearen Gleichung die Anfangswertprobleme des Systems liefert, gibt es allerhand analytische Tücken, um eine zeit-fraktionale Gleichung mit konsistentem Anfangswertproblem aufzustellen. Derartige Fragen wurden bereits durch die Arbeiten von Schneider und Wyss ([SWy1989], Gl. (1.1)-(1.5), S. 134), Glöckle ([Glö1993], Abschnitt 3.3, S. 28-33) und schließlich Wyss und Wyss [WW1999] erfolgreich abgehandelt.

Die Ergänzung der Gleichung von Schneider und Wyss um eine inhomogene Steuerkraft $\boldsymbol{s[x, t]}$ ergibt die folgende Darstellungsweise der zeit-fraktionalen Diffusionsgleichung mit $\boldsymbol{0 < \beta \leq 1}$:

$$\rho_t[x, t] - \lambda\, \mathcal{D}_{0,t}^{1-\beta}[\rho_{xx}[x, t]] = s[x, t]\,. \tag{1.25}$$

Die integrierte Darstellung dieser Gleichung beinhaltet alle Anfangswertprobleme und bereitet dann auch bezüglich der Laplace-Transformation keinerlei Probleme, hier wegen $\boldsymbol{\beta > 0}$ (vgl. [SWy1989], Gl. (2.1), S. 135):

$$\rho[x, t] - \sum_{n=0}^{-1-[-\beta]} \frac{\partial^n \rho[x, t \to 0]}{\partial x^n} \frac{t^n}{n!} - \lambda\, \mathcal{D}_{0,t}^{-\beta}\Big[\frac{\partial^2 \rho[x, t]}{\partial x^2}\Big] = \mathcal{D}_{0,t}^{-1-[-\beta]}[s[x, t]]\,. \tag{1.26}$$

In diesem Zusammenhang wurde ausgenutzt, daß der Riemannsche Integraloperator eine Verallgemeinerung des iterierten Cauchyschen Integrals ([Non1996], Kap. 2.2.2, S. 19) ist. Die Gaußsche Treppenfunktion ([Wol1997], Kap. 3.2.2, S. 775) oder Gaußklammer-Funktion wird durch eckige Klammern **[ ]**, ohne führendes Symbol, gekennzeichnet.

Die beiden Darstellungen (1.25) und (1.26) der zeit-fraktionalen Diffusionsgleichung interpolieren zwischen der Fickschen Diffusionsgleichung (1.3) und der Wellengleichung (1.17) in einer einzigen Raumdimension. Die Varianz des Propagators von Gleichung (1.26) ergibt also auch anschaulich ein zeitliches Potenzgesetz $\boldsymbol{\sigma^2 \sim t^\beta}$ zur Beschreibung anomaler Diffusion, was im Rahmen dieser Arbeit noch näher (Kapitel 3) und anhand von Meßbeispielen (Kapitel 4 und 5) ausgeführt wird.

■ 1.3.3. Orts-fraktionale Diffusionsgleichungen

West et al. verwenden in ihrer Arbeit [WGMN1997] den symmetrischen Riesz-Operator, um eine gebrochenzahlige Ableitungsordnung anstelle des Laplace-Operators der Fickschen Diffusionsgleichung (1.3) zu diskutieren. Es ergeben sich Lösungsfunktionen mit Lévy-Asymptotik, die ebenfalls anomale Diffusion zu beschreiben scheinen.

Der Riesz-Operator wird im Abschnitt 2.3.2.6 dieser Arbeit in seinem mathematischen Umfeld vorgestellt.

Das Problem bei Lévy-verteilten Resultaten ist, daß die damit theoretisch berechnete Varianz bei der Verwendung unendlicher Integrationsgrenzen divergiert. Diese Integrationsgrenzen der Momentenintegrale müssen also mit den Abmesungen des Versuchsaufbaus harmonisiert werden, um das Varianztheorem (1.14) beim Vergleich von Theorie und Messung anwenden zu können.

■ 1.3.4. Orts- und zeit-fraktionale Diffusionsgleichungen

Eine Kombination von orts- und zeit-fraktionalen Diffusionsgleichungen kann aus didaktischen Gründen erfolgen, um die analytische Rechnung nur einmal durchzuführen und ein möglichst allgemeines Ergebnis zu erzielen.

Bezüglich der Klassifikation von diffusivem Verhalten über die Varianz erscheint dieser Ansatz zunächst einmal überparametrisiert, was dazu dienen kann, noch weitere Untersuchungen zur Theorie anzuschließen. Das Verständnis der inhomogen ergänzten Gleichung von Schneider und Wyss (1.26) kann auf diese Weise vertieft werden.

■ 1.4. Zusammenfassung

Unabhängig davon, ob eine Diffusionsgleichung parabolisch (1.3), elliptisch (1.12) oder diskret (1.9) ist, ergibt sich für die Varianz des Propagators zumindest die Hypothese von der Proportionalität zur Zeit, also normale Diffusion im Sinne der Einstein-Relation. Die hyperbolische Cattaneo-Gleichung (1.6) der Diffusion besitzt nur asymptotisch für große Zeiten die Varianz der normalen Diffusion.

Alle Diffusionsgleichungen sind lineare Gleichungen, was aus dem Superpositionsprinzip folgt.

Zur Beurteilung diffusiver Prozesse dient in erster Linie die auf die Startvarianz abgeglichene Varianz in ihrem zeitlichen Verhalten. Diese Art der Versuchsauswertung kann direkt mit der Varianz des theoretisch hergeleiteten Propagators verglichen werden.

Diffusive Prozesse besitzen eine streng monoton mit der Zeit t wachsende Varianz. Die Varianz des Diffusionspropagators genügt einem Potenzgesetz in der Zeit.

Zur Modellierung anomaler Diffusion können am einfachsten fraktionalisierte Ficksche Diffusionsgleichungen dienen, um die es im weiteren Verlauf dieser Arbeit schwerpunktmäßig geht.