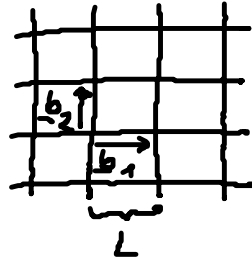


4. Zufallswege, Reibung und Diffusion

4.1 Brownsche Bewegung \leftrightarrow Diffusion

4.1.1. Zufallswege:

• hyperkubisches Gitter:



$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= NL^2 = 2dDt \\ \text{mit } N &= \frac{t}{\Delta t}, \quad D = \frac{1}{2d} \frac{L^2}{\Delta t} \end{aligned}}$$

• Umskalierung:

$$\left. \begin{aligned} L &\rightarrow \tilde{L} = \sqrt{2} L \\ N &\rightarrow \tilde{N} = \frac{N}{2} \end{aligned} \right\}$$

$$\langle x_N^2 \rangle = \langle x_{\tilde{N}}^2 \rangle = \tilde{N} \tilde{L}^2 \\ \stackrel{!}{=} 2dD\tilde{t}$$

$$\text{mit } D = \frac{1}{2d} \frac{\tilde{L}^2}{\Delta \tilde{t}}, \quad \Delta \tilde{t} = 2\Delta t$$

\rightarrow Zufallswege auf allen Skalen

• Messe $D \xrightarrow{(4.2)} \frac{L^2}{\Delta t}$... molekulare Größen

- Verteilung von Zufallsschritten \leftrightarrow Diffusionsgesetz
 \leftrightarrow universell

4.1.2 (Stokes)-Einstein-Relation

- alternative Zugang zur Brownschen Bewegung:
Langevin-Gleichung

$$\underbrace{m \ddot{x}}_{\text{Trägheit}} + \underbrace{\gamma \dot{x}}_{\text{Stokes-Reibung}} = \underbrace{F(t)}_{\text{"stochastische" Kraft}} \quad (4.8)$$

$\gamma = 6\pi\eta a$
 η ... Visk. der Flüssigkeit
 a ... Teilchenradius

Kraft $\hat{=}$ Kollisionen
 der A_2O -Moleküle
 mit Brownschen
 Teilchen

$$\langle F(t) \rangle = 0 \dots \left\{ \begin{array}{l} \text{Mittelwert} \\ \hat{=} \gamma \dot{x} \end{array} \right.$$

$$\langle F(t) F(t') \rangle \sim \delta(t-t')$$

.. Einzelstöße un-
 korreliert
 \rightarrow "Gaußsche" Fluktua-
 tionen
 weißes Rauschen

- $\langle x^2 \rangle$? $\langle (4.8) \cdot x \rangle$

$$\begin{aligned} \rightarrow m \underbrace{\langle x \cdot \ddot{x} \rangle} + \gamma \underbrace{\langle x \cdot \dot{x} \rangle} &= \underbrace{\langle F(t) \cdot x \rangle}_{=0, F = \pm f} \\ &= \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle \\ &\downarrow \\ &= \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - \langle \dot{x}^2 \rangle \end{aligned}$$

$$\frac{\frac{m}{2} \langle \dot{x}^2 \rangle}{= \frac{3}{2} k_B T} \rightarrow$$

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle + \frac{\gamma}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = 3k_B T$$

$$\rightarrow \langle x^2 \rangle = \underbrace{c(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t})}_{\substack{\text{Lsg. der hom. Gl.} \\ 0, \text{ für } t=0 \\ c, \text{ für } t \rightarrow \infty}} + \underbrace{6Dt}_{\substack{\text{spezielle Lsg.} \\ \text{Diffusion} \\ \text{aufgrund } F(t)}}$$

Impulsrelaxation τ in $\tau = m/\gamma$ (4.9)

$$\frac{t \gg \tau}{\langle x^2 \rangle \gg c} \rightarrow$$

$$\langle x^2 \rangle = 6Dt \quad \text{mit} \quad D = \frac{k_B T}{\gamma} \quad (4.10)$$

... (Stokes-) Einstein-Relation
 $\gamma = 6\pi\eta a$

Bsp: für
 Fluktuations-Dissipations-
 (D) (γ) Theo-
 rem
 Kubo-Formel

• Bemerkungen:

(1) Teilchen: $a = 1 \mu\text{m}$, $\rho = 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, in H_2O : $\eta = 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{ms}}$

$\rightarrow m = 4 \cdot 10^{-15} \text{kg}$
 $\eta = 2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$ } $\rightarrow \tau = \frac{m}{\eta} = 2 \cdot 10^{-7} \text{s}$ für Impulsrelaxation

(2) $D = \frac{k_B T}{\eta} = \frac{4 \cdot 10^{-21}}{2 \cdot 10^{-8}} = 2 \cdot 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = 0.2 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$

$t = 100 \text{s} \rightarrow \sqrt{\langle x^2 \rangle} = 10 \mu\text{m}$

(3) Messe $D, \eta \rightarrow k_B T \rightarrow k_B \rightarrow N_{\text{mol}} = \frac{R}{k_B}$ ideale Gas konstante

... erste gute Abschätzung der Avogadro Konstante
 \rightarrow Bestätigung des molekul. Bildes

(4) Mit $D = \frac{1}{2d} \frac{L^2}{\Delta t} = \frac{k_B T}{\eta}$ und $\frac{L^2}{\Delta t^2} = \langle v^2 \rangle = \frac{d k_B T}{m}$

\rightarrow mikroskop. Ausdruck für $\eta = \frac{2m}{\Delta t}$ (4.11)

... Reibung durch Molekülstöße

vgl. mit (4.9) $\tau = \frac{\Delta t}{2}$ (4.12)

Impulsrelaxation \swarrow
 zufalls weg \nwarrow

(5) $\underline{F}(t) = \underline{F}_0$ in (4.8): Lsg: für $t \gg \tau$: $\dot{x} = \frac{1}{\eta} \underline{F}_0$ (4.13)

Bsp: $= e \underline{E}$

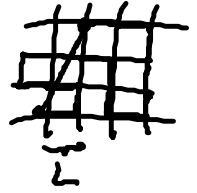
... Driftbewegung

4.2. Bio - Polymere

• Polymere \equiv langkettige Moleküle Bsp. DNS
 \rightarrow gemittelte Eigenschaften? (ohne chem. Details)

\Rightarrow ideale Polymerkette \equiv Zufallsweg

(i) Polymer = N Segmente der Länge L ,
flexibel verbunden



(ii) Konformation = Zufallsweg auf (hyper)kubischen Gitter

\rightarrow "random coil" = "Zufallspirale"

mittlerer End-zu-End-Abstand:

$$(4.1) \rightarrow \langle x^2 \rangle = L N^{1/2} \sim \underbrace{M^{1/2}}_{\text{molare Masse}} \quad (4.14)$$

Loose Packung:

$$\text{Volumen } V \sim \langle x^2 \rangle^{3/2} \sim N^{3/2} > N \quad (\text{dichte Packung})$$

globuläre Polymere
(Starke Anziehung der Monomere)

• Polymerlösung: Polymere als Brownsche Teilchen,
Test für (4.14)

$$D \sim \eta^{-1} \sim a^{-1}(\text{Polymer}) \sim M^{-1/2} \quad (4.15)$$

Abweichung: nichtideale Polymerkette \equiv Zufallsweg mit "Selbstvermeidung"

o.B.: "Mean-field" Theorie:

$$\boxed{\langle r^2 \rangle \sim N^\nu, \nu = \frac{3}{d+2}} \quad (4.16) \quad \dots \text{Flory-Gleichung}$$

- $d=4$: ... $\nu = \frac{1}{2}$ $\hat{=}$ ideale Kette $\hat{=}$ oberen krit. Exponent
 $d=3$... $\nu = \frac{3}{5} > \frac{1}{2}$ (Comp.-Exp.: $\nu = 0.58 < \frac{3}{5}$)
 $d=2$... $\nu = \frac{3}{4} > \frac{1}{2}$... unterer krit. Exponent
 $d=1$... $\nu = 1$... exakt

Bem.: (i) gültig für gutes Lösungsmittel

(ii) $\nu > \frac{1}{2}$: loser gepackt

(iii) $\nu = \frac{1}{2}$: in Theta-Lösungsmittel
(Anziehung Monomer-Monomer
 \approx " " " - Lsg.mittel-Molekül)

über T kontrollierbar

• Experiment: 2D-Zufallsweg von BWS

nächste Vorlesung: 13.11.08