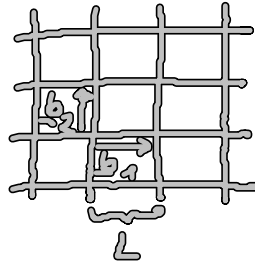


## 4. Zufallswege, Reibung und Diffusion

### 4.1 Brownsche Bewegung $\leftrightarrow$ Diffusion

#### 4.1.1. Zufallswege:

- hyperkubisches Gitter:



$$\Rightarrow \langle x^2 \rangle = NL^2 = 2dDt$$

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

- Umskalierung:

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

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

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

$\rightarrow$  Zufallswege auf allen Skalen

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

- Verteilung von Zufallsschritten  $\leftrightarrow$  Diffusionsgesetz  
 $\leftrightarrow$  universell

### 4.1.2 (Stokes)-Einstein-Relation

- alternative Zugang zur Brownschen Bewegung:  
Langevin-Gleichung

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

„stochastische“ Kraft  $\hat{=}$  Kollisionen der  $k_B T$ -Moleküle mit Brownschen Teilchen

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

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

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

.. Einzelstöße unkorreliert  
 $\rightarrow$  "Gaußsche" Fluktuationen  
 weißes Rauschen

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

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

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

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

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

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

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

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

... (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  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\eta = 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{ms}}$

$\rightarrow m = 4 \cdot 10^{-15} \text{kg}$   
 $\eta = 2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$  }  $\rightarrow \tau = \frac{m}{\eta} = 2 \cdot 10^{-7} \text{s}$  für Impulsrelaxation

(2)  $D = \frac{k_B T}{\eta} = \frac{4 \cdot 10^{-21}}{2 \cdot 10^{-9}} = 2 \cdot 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = 0.2 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$

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

(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  $\boxed{\eta = \frac{2m}{\Delta t}}$  (4.11)

... Reibung durch Molekülstöße

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

Impulsrelaxation  $\swarrow$   
 zufalls weg  $\nwarrow$

(5)  $E(t) = E_0$  in (4.8): Lsg: für  $t \gg \tau$ :  $\dot{x} = \frac{1}{\eta} E_0$  (4.13)

Bsp:  $= e E$

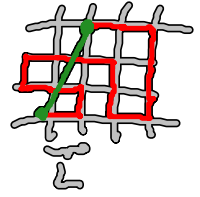
... Driftbewegung

4.2. Bio - Polymere

- Polymere  $\equiv$  lang ketige Moleküle Bsp. DNS  
 $\rightarrow$  gemittelte Eigenschaften? (ohne chem. Details)

$\Rightarrow$  ideale Polymerkette  $\equiv$  Zufalls weg

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



(ii) Konformation = Zufalls weg auf (hyper)kubischen Gitter

$\rightarrow$  "random coil" = "Zufalls spirale"

mittlerer End-zu-End-Abstand:

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

Loose Packung:

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

globuläre Polymere  
(Starke Anziehung der Monomere)

- Polymerlösung: Polymere als Brownsches Teilchen,  
Test für (4.14)

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

Abweichung: nichtideale Polymerkette  $\equiv$  Zufallsweg mit "Selbstvermeidung"

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

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

- $d=4$ : ...  $\nu = \frac{1}{2}$   $\Leftarrow$  ideale Kette  $\Leftarrow$  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  $\approx$  " " " - Lösungsmittel-Monomer)

über T kontrollierbar

• Experiment: 2D-Zufallsweg von BWS

nächste Vorlesung: 13.11.08