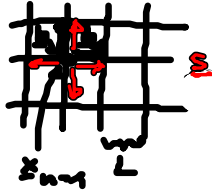


4.1 Brownsche Bewegung \longleftrightarrow Diffusion

4.1.1. Zufallswege



$$\longrightarrow \boxed{\langle x_N^2 \rangle = NL^2} \quad (4.1)$$

mit $N = \frac{t}{\Delta t}$

$$\boxed{D = \frac{1}{2d} \frac{L^2}{\Delta t}} \quad (4.2)$$

$$\longrightarrow \boxed{\langle x^2 \rangle = 2dDt \text{ mit } \langle x_i^2 \rangle = 2Dt} \quad (4.3)$$

... Diffusions-Gesetz

• Umskalierung: $N \rightarrow \tilde{N} = \frac{N}{2}$, $L \rightarrow \tilde{L} = \sqrt{2}L \rightarrow \langle x_N^2 \rangle = \langle \tilde{x}_{\tilde{N}}^2 \rangle = \tilde{N}\tilde{L}^2$

$$= 2dDt$$

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



\longrightarrow Zufalls weg auf allen Staben

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

• Verteilung von Zufallsschritten \longleftrightarrow Diffusionsgesetz
 \longleftrightarrow universell

4.1.2 (Stokes)-Einstein-Relation

• alternativer Zugang zu BB: Langevin-Gleichung

$$\boxed{m \ddot{x} + \gamma \dot{x} = \underline{F}(t)} \quad (4.8)$$

Trägheit

Stokes-Reibung

$\gamma = 6\eta r_0$
 η - Visk. der Flüssigkeit
 r_0 - Teilchenradius

„stochastische“ Kraft $\hat{=}$ Kollisionen der A_2O -Molekülen

$\langle F(t) \rangle = 0$ [... Mittelwert $\hat{=}$ $\gamma \dot{x} \ll 0$]

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

Einzelstöße sind unkorreliert
 \rightarrow „Gaußsche“ Fluktuationen
 weißes Rauschen

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

$\rightarrow m \langle \dot{x} \cdot \ddot{x} \rangle + \gamma \langle x \cdot \dot{x} \rangle = \langle F(t) \cdot x \rangle$
 $= \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = 0, \quad F = \pm f$

$= \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - \langle \dot{x}^2 \rangle$

$\frac{15}{2} \langle \dot{x}^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

$\frac{15}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle + \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = 3 k_B T$

$\rightarrow \langle x^2 \rangle = \underbrace{c(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})}_{\text{Lsg. der homog. Gl.}} + \underbrace{6Dt}_{\text{spezielle Lsg}}$

0, für $t=0$
 c , für $t \rightarrow \infty$
 Impulsrelaxation!

Diffusion aufgrund $\underline{F}(t)$

in $\tau = \frac{m}{\gamma}$ (4.9)

$\frac{t}{\tau} \gg 1$
 $\langle x^2 \rangle \gg c$

$\langle x^2 \rangle = 6Dt$ mit

$D = \frac{k_B T}{\gamma}$ (4.10)

... (Stokes)-Einstein-Relation
 $\hookrightarrow \gamma = 6\eta r_0$

Bsp: für Fluktuations-Dissipations-Theorem
 (D) (γ)

Kuhn-Formel

Bemerkungen:

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

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

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

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

(3) Masse D , $\gamma \rightarrow k_B T \rightarrow k_B \rightarrow N_{\text{Mol}} = \frac{R}{k_B} \dots$ erste gute Abschätzung der Avogadro-Konstante

\rightarrow Bestätigung des molekularen Bildes

(4) Mit $D \stackrel{(4.2)}{=} \frac{1}{2d} \frac{L^2}{\Delta t} = \frac{k_B T}{\gamma}$ und $\frac{L^2}{\Delta t^2} = \langle v^2 \rangle = d \frac{k_B T}{m}$

Raumdimension

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

\dots Reibung durch Molekülstoffe \rightarrow bestimmen Δt

vgl. mit (4.9)

$\tau = \frac{\Delta t}{2}$

Impuls-
relaxation

Zufallsweg

(5) $\underline{E}(t) = E_0$ in (4.8): Lsg. für $t \gg \tau$: $\dot{x} = \frac{1}{\gamma} E_0 \dots$ Driftbewegung (4.13)

Bsp: $E_0 = e E$

Mobilität

4.2 Bio-Polymere

• Polymere = langkettige Moleküle Bsp. DNS

\rightarrow gemittelte Eigenschaften?

\Rightarrow ideale Polymerkette \equiv Zufallsweg

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

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

"random coil" = "Zufallspirale"

mittlerer End-zu-End-Abstand (s. (4.15)):

$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = L N^{1/2} \sim M^{1/2}$ (4.14)
 \uparrow molare Masse

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

globuläre Polymere
(Starke Anziehung
der Monomere)

• Polymerlösung: Polymer als Brownsches Teilchen,
Test für (4.14)

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

$$\log D \sim \frac{1}{2} \log M!$$

Abweichung: nicht ideale Polymer Kette = Zufallsweg mit „Selbstvermeidung“

o. B.: „Mean-field“ Theorie:

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

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

Bem: (i) gültig für gutes Lösungsmittel

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

(iii) $\nu = \frac{1}{2}$: in Theta-Lösungsmittel

(Anziehung Monomer-Monomer
" " " - Lösungsmittel-Monomer)
über T kontrollierbar

• Experiment:

2D-Zufallsweg von DNS