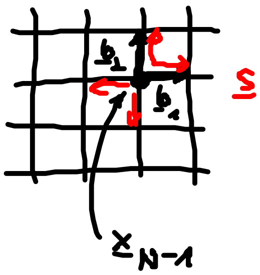
4.1 Brownsche Bewegung $\longleftrightarrow$ Diffusion

4.1.1. Zufallswege

• 

Zufallsgehr: $\underline{x}_{N-1} + \underline{s} = \underline{x}_N$

$$\Longrightarrow \langle \underline{x}_N \rangle = \langle \underline{x}_{N-1} \rangle = \dots \langle \underline{x}_0 \rangle = 0!!$$

$$\langle \underline{x}_N^2 \rangle = \langle \underline{x}_{N-1}^2 \rangle + L^2$$

$$\longrightarrow \boxed{\langle (\underline{x}_N)^2 \rangle = N L^2} \quad (4.1)$$

... mittleres Verschiebungsquadrat

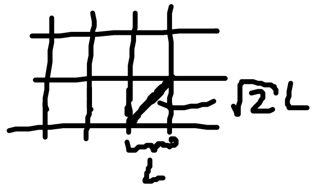
• Definiere: Δt ... Zeit für ein Schritt $\longrightarrow N = \frac{t}{\Delta t}$

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

$$(4.1) \Longrightarrow \boxed{\langle \underline{x}^2 \rangle = 2d\,D\,t \quad \text{mit } \langle x_i^2 \rangle = 2Dt} \quad (4.3)$$

... Diffusionsgesetz

- Umskalierung: $N \to \tilde{N} = \frac{N}{2}$, $L \to \sqrt{2}L \Longrightarrow \langle x_N^2 \rangle = \langle x_{\tilde{N}}^2 \rangle = \tilde{N}\tilde{L}^2 \overset{!}{=} 2dDt$



mit $D = \frac{1}{2d}\frac{\tilde{L}^2}{\tilde{\Delta t}}$, $\underbrace{\tilde{\Delta t} = 2\Delta t}_{\text{Zeit um effektive Schritt mit Länge } \tilde{L} \text{ zu machen}}$

$\longrightarrow$ Zufallsweg auf „alle" Skalen

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

- $\boxed{\text{Verteilung von Zufallsschritten} \longleftrightarrow \text{Diffusionsgesetz} \longleftrightarrow \text{universell}}$

$\longrightarrow$ Folie

4.1.2 (Stokes)-Einstein-Relation

- alternativer Zugang zu BB: Langevin-Gleichung

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

„stochastische" Kraft $\hat{=}$ Kollisionen der H_2O-Moleküle

$\gamma = 6\pi\eta a$

η ... Visk. der Flüssigkeit

a .. Teilchenradius

$\langle \underline{F}(t) \rangle = 0$ ... Mittelwert $\hat{=} \gamma\dot{\underline{x}}$!!

$\langle F(t)\,F(t') \rangle \sim \delta(t-t')$ ... Einzelstöße unkorreliert

$\longrightarrow$ „Gaußsche" Fluktuationen, weißes Rauschen

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

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

$\xrightarrow[=\frac{3}{2}k_BT\,!]{\frac{m}{2}\langle \dot{\underline{x}}^2\rangle}$ $\quad \frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\langle \underline{x}^2\rangle + \frac{\gamma}{2}\frac{d}{dt}\langle \underline{x}^2\rangle = 3k_BT$

$$\longrightarrow \quad \langle \underline{x}^2\rangle = \underbrace{c\left(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right)}_{\text{Lsg. der hom. DGl.}} + \underbrace{6Dt}_{\text{spezielle Lsg.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} 0, \text{ für } t=0 \\ c, \text{ für } t\to\infty \end{matrix}}_{\text{Impulsrelaxation! in } \boxed{\tau = \frac{m}{\gamma}}\ (4.9)} \qquad \underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{\text{Diffusion aufgrund } F(t)}$$

$$\xrightarrow[\langle x^2\rangle \gg c]{t\gg\tau} \quad \boxed{\langle \underline{x}^2\rangle = 6Dt} \quad \text{mit} \quad \boxed{D = \frac{k_BT}{\gamma}} \quad (4.10)$$

... (Stokes)-Einstein-Relation

$\gamma = 6\pi\eta a$

Bsp: für Fluktuations-Dissipations-Theorem
(D) $\qquad$ (γ)

• Bemerkungen:

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

$$\longrightarrow \left.\begin{matrix} m \approx 4\cdot 10^{-15}\,kg \\ \gamma \approx 2\cdot 10^{-8}\frac{kg}{s}\end{matrix}\right\} \longrightarrow \tau = \frac{m}{\gamma} \approx 2\cdot 10^{-7}s \text{ für Impuls-relaxation}$$

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

$$t = 100s \longrightarrow \sqrt{\langle x^2\rangle} = \underbrace{10\mu m}_{\text{im Mikroskop sichtbar}}$$

(3) Messe $D, \gamma \longrightarrow k_BT \longrightarrow k_B \longrightarrow N_{mol} = \frac{R}{k_B}$ ... erste gute Abschätzung der Avogadro-Konstante

$\longrightarrow$ Bestätigung des molekularen Bildes

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

$$\frac{2\cancel{k_B T}}{\gamma} = \frac{\cancel{k_B T}}{m}\Delta t$$

$\longrightarrow$ mikroskopischer Ausdruck für $\boxed{\gamma = \frac{2m}{\Delta t}}$ (4.11)

... Reibung durch Molekülstöße!! [bestimmen Δt]

vgl. mit (4.9) $\boxed{\underbrace{\tau}_{\text{Impuls-relaxation}} = \underbrace{\frac{\Delta t}{2}}_{\text{Zufallsweg}}}$ (4.12)

(5) $\underline{F}(t) = \underline{F}_0$ in (4.8): Lsg. für $t \gg \tau$: $\dot{\underline{x}} = \underbrace{\frac{1}{\gamma}}_{\text{Mobilität}} \underline{F}_0$ ... Driftbewegung (4.13)

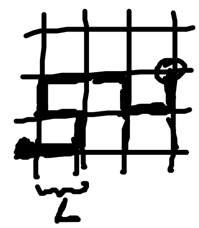
Bsp: $e\underline{E}$

4.2 Bio-Polymere

• Polymere = langkettige Moleküle Bsp. DNS

$\longrightarrow$ gemittelte Eigenschaften?

$\Longrightarrow$ ideale Polymerkette $\equiv$ Zufallsweg



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

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

$\longrightarrow$ „random coil" = Zufallsspirale

mittlerer End-zu-End-Abstand (4.1): $\underbrace{\sqrt{\langle x^2 \rangle}}_{\text{„Ausdehnung des Polymers"}} = L N^{1/2} \sim \underbrace{M^{1/2}}_{\text{molare Masse}}$ (4.14)

lose Packung: Volumen $V \sim \langle x^2 \rangle^{3/2} \sim N^{3/2} > \underbrace{N \text{ (dichte Packung)}}_{\text{globuläre Polymere (starke Anziehung der Monomere)}}$

- <u>Polymerlösung</u>: Polymer als Brownsches Teilchen, Test (4.14)

$$D \sim \frac{1}{\gamma} \sim \underbrace{a}_{\text{Ausdehnung des Polymers}}^{-1} \sim M^{-1/2} \qquad (4.15)$$

<u>Abweichung</u>: <u>nicht</u> ideale Polymerkette ≡ Zufallsweg mit „Selbstvermeidung"

<u>o.B.</u>: „Mean-field" Theorie

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

$d=4$ ... $\nu = \frac{1}{2}$ ≙ ideale Kette ≙ obere krit. Exponent

$d=3$ ... $\nu = \frac{3}{5} > \frac{1}{2}$ (Comp. Exp.: $\nu = 0.58 < \frac{3}{5}$)

$d=2$ ... $\nu = \frac{3}{4} > \frac{1}{2}$ ... untere krit. Exponent

$d=1$ ... $\nu = 1$ ... exakt

<u>Bem</u>: (i) gültig f. <u>gutes</u> Lösungsmittel

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

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

- Experiment: 2D-Zufallsweg von DNS