4.1 Brownsche Bewegung $\Leftrightarrow$ Diffusion

4.1.1 Zufallswege

$$\boxed{\langle (\underline{x}_N)^2 \rangle = NL^2} \qquad (4.1)$$

$$\xrightarrow{t = N\Delta t} \quad \boxed{\begin{aligned} \langle \underline{x}^2 \rangle &= 2d\,Dt \qquad (4.3) \\ D &= \frac{1}{2d}\frac{L^2}{\Delta t} \qquad (4.2) \end{aligned}}$$

4.1.2 (Stokes)-Einstein-Relation

- alternativer Zugang zu BB: Langevin-Gleichung

$$\underbrace{m\ddot{\underline{x}}}_{\text{Trägheit}} + \underbrace{\gamma\dot{\underline{x}}}_{\text{Stokes-Reibung}} = \underline{F}(t) \qquad (4.8)$$

Stokes-Reibung: $\gamma = 6\pi\eta a$
η … Visk. der Flüssigk.
a … Teilchenradius

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

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

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

Einzelstöße unkorreliert
$\longrightarrow$ weißes Rauschen
„Gaußsche" Fluktuationen

- $\langle x^2 \rangle$? … mittleres Verschiebungsquadrat

$$\langle (4.8) \cdot \underline{x} \rangle \longrightarrow m \underbrace{\langle \underline{x} \cdot \ddot{\underline{x}} \rangle}_{= \frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}\langle \underline{x}^2\rangle - \langle \dot{\underline{x}}^2 \rangle} + \gamma \underbrace{\langle \underline{x} \cdot \dot{\underline{x}} \rangle}_{= \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\langle \underline{x}^2 \rangle} = \underbrace{\langle \underline{F}(t) \cdot \underline{x} \rangle}_{= 0,\ \underline{F} = \pm \underline{f}}$$

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

$$\longrightarrow \quad \langle \underline{x}^2 \rangle = \underbrace{\underbrace{c\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right)}_{\text{Lsg. der hom. Gl.}}}_{\text{Impulsrelaxation! in } \boxed{\tau = \frac{m}{\gamma}}\ (4.9)} + \underbrace{\underbrace{6Dt}_{\text{spezielle Lsg}}}_{\text{Diffusion aufgrund } F(t)}$$

0, für $t = 0$
c, für $t \to \infty$

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

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

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

- Bemerkungen:

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

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

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

$$t = 100\,s \longrightarrow \sqrt{\langle \underline{x}^2 \rangle} = 10\,\mu m$$

(3) Messe $D, \gamma \longrightarrow k_B T \longrightarrow k_B \longrightarrow N_{Mol} = \frac{R}{k_B}$ ... erste gute Abschätzung Avogadrosche Konstante
→ Bestätigung des molek. Bildes

(4) Mit $D \overset{(4.3)}{=} \frac{1}{2d} \frac{L^2}{\Delta t} = \frac{k_B T}{\gamma}$ und $\frac{L^2}{\Delta t^2} = \langle v^2 \rangle = d \frac{k_B T}{m}$

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

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

... Reibung durch Molekülstöße !!

vgl. mit (4.8) $\boxed{\underbrace{\tau}_{\text{Impulsrelaxation}} = \underbrace{\frac{\Delta t}{2}}_{\text{Zufallsweg}}}$ (4.12)

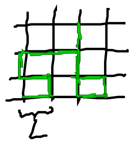
(5) $\underline{F}(t) = \underline{F}_0$ in (4.8): Lsg. für $t \gg \tau$: $\dot{\underline{x}} = \underbrace{\frac{1}{\gamma}}_{\text{Mobilität}} \underline{F}_0$ ... Driftbewegung (4.13)
(Bsp: $= e\underline{E}$)

4.2 Bio-Polymere

- Polymere ≡ langkettige Moleküle Bsp. DNA

  ⟶ gemittelte Eigenschaften?

⟹ ideale Polymerkette ≡ Zufallsweg



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

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

⟶ „$\underline{\text{random coil}}$" = („Zufallsspirale")

mittlerer End-zu-End-Abstand (4.1): $\sqrt{\langle x^2 \rangle} = L N^{1/2} \sim M^{1/2}$ (4.14)

M: molare Masse

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

$\underbrace{\text{(dichte Packung)}}_{\text{globuläre Polymere}}$

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

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

(Folie) $\left(\lg D \sim -\frac{1}{2} \lg M\right)$

$\underline{\text{Abweichung}}$: nichtideale Polymerkette ≡ Zufallsweg mit „Selbstvermeidung"

z.B. „Mean-field" Theorie

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

$d=4$ ... $\nu = \frac{1}{2}$ ≙ ideale Kette ≙ oberer 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

≈ " " Lösungsmittel-Molekül)

über T kontrollierbar

• Experiment: 2D-Zufallsweg von DNS

(Folie)

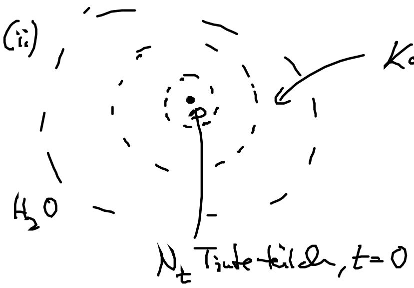
4.3 Diffusion

4.3.1 Transport in Zellen?

• Diffusion anwendbar auf Kolloide, Tinte-Moleküle, kleine " } in H_2O $\longrightarrow$ Bsp: $D \approx 10^{-9} \frac{m^2}{s} = 1 \frac{\mu m^2}{ms}$

• Messung von D? (i) Beobachte einzelne Teilchen

(ii)

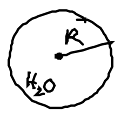


Konz. profil:

$$c(\underline{x},t) = N_t \, P(\underline{x},t)$$

$$\longrightarrow \langle \underline{x}^2 \rangle = 6Dt = \frac{1}{N_t} \int \underline{x}^2 \, c(\underline{x},t) \, d^3x$$

• Bsp: Bakterium: $R = 1\mu m$, menschl. Zelle: $R = 10 \mu m$ }



$$t = \frac{R^2}{6D} = \begin{cases} 0.2\,ms \\ 20\,ms \end{cases}$$

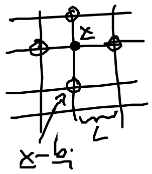
$\Longrightarrow$ Mikron-Bereich: Diffusion schnell (Bsp. Bakterium)

darüber: andere Transportmechanismen (Bsp. Mikrotubuli)

Bsp: Nervenzellen: bis zu 1m

4.3.2 Diffusionsgleichung

• 2 $$P(\underline{x},t) \overset{\text{kub.}}{\underset{\text{Gitter}}{=}} \frac{1}{z} \sum_{i=1}^{z} \underbrace{P(\underline{x}-\underline{b}_i,\, t-\Delta t)}_{\text{Taylor: } P(\underline{x},t) - \frac{\partial P}{\partial t}\Delta t - \underbrace{\underline{b}_i \cdot \underline{\nabla} P}_{=0 \text{ wegen } \sum_i \underline{b}_i = 0} + \frac{1}{2} \underbrace{b_{i\alpha} b_{i\beta}} \frac{\partial^2 P}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}}$$



z = Anzahl der nächsten Nachbarn

$$\frac{1}{z} \sum_i b_{i\alpha} b_{i\beta} \overset{!}{=} \frac{1}{d} L^2 \delta_{\alpha\beta}$$

(i) $= \tilde{c}\, \delta_{\alpha\beta}$, wegen kub. Symmetrie

(ii) Spur: $\alpha = \beta$

$$\frac{1}{z} \sum_i b_i^2 = L^2 = d\, \tilde{c} \Rightarrow \tilde{c} = \frac{L^2}{d}$$

$$\xrightarrow[\times \frac{1}{\Delta t}]{} \boxed{\begin{gathered} \frac{\partial P}{\partial t} - D \underline{\nabla}^2 P = 0 \\ D = \frac{1}{2d} \frac{L^2}{\Delta t} \end{gathered}} \qquad (4.19)$$

vgl. (4.2)! … Diffusionsgleichung