

4.1 Brownsche Bewegung \Leftrightarrow Diffusion

4.1.1 Zufallswege

$$\langle (x_N)^2 \rangle = NL^2 \quad (4.1)$$

$$t = N\Delta t \rightarrow$$

$$\langle x^2 \rangle = 2dDt \quad (4.3)$$

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

4.1.2 (Stokes)-Einstein-Relation

• alternativer Zugang zu BB: Langevin-Gleichung

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

$\underbrace{m\ddot{x}}$
Trägheit

$\underbrace{\gamma\dot{x}}$
Stokes-Reibung

$\underbrace{F(t)}$
"stochastische" Kraft $\hat{=}$ Kollisionen der H_2O -Moleküle

$$\gamma = 6\pi\eta a$$

η ... Visk. der Flüssigkeit
 a ... Teilchenradius

$$\langle F(t) \rangle = 0 \quad \dots \text{Mittelwert} \hat{=} \gamma\dot{x} \hat{=} 0$$

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

Einzelstöße unkorreliert

\rightarrow weißes Rauschen

"Gaußsche" Fluktuationen

• $\langle x^2 \rangle$? ... mittleres Verschiebungsquadrat

$$\begin{aligned} \langle (4.8) \cdot x \rangle &\rightarrow m \langle \underbrace{x \cdot \ddot{x}} \rangle + \gamma \langle \underbrace{x \cdot \dot{x}} \rangle = \langle \underbrace{F(t) \cdot x} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - \langle \dot{x}^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = 0, \quad F = \pm f \end{aligned}$$

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

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

$$\rightarrow \langle x^2 \rangle = \underbrace{c(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t})}_{\text{Lsg. allg. Dgl.}} + \underbrace{6Dt}_{\text{spezielle Lsg}}$$

$$0, \text{ für } t=0$$

$$c, \text{ für } t \rightarrow \infty$$

$$\underbrace{\text{Impulsrelaxation!}}_{\text{in } \tau = \frac{m}{\gamma} \quad (4.9)}$$

Diffusion aufgrund $F(t)$

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

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

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

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

Bsp: für Fluktuation-Dissipation-
 (D) (γ) Theorem

• Bemerkungen:

(1) Teilchen: $a = 1 \mu\text{m}$, $\rho = 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ in $\frac{1}{2} \text{O}$: $\eta = 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}$

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

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

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

(3) Messe $D, \gamma \rightarrow k_B T \rightarrow k_B \rightarrow N_{\text{mol}} = \frac{R}{k_B}$... erste gute Abschätzung Avogadro'sche Konstante
 \rightarrow Bestätigung des molekul. Bildes

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

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

\rightarrow mikroskopischer Ausdruck für

$$\gamma = \frac{2m}{\Delta t} \quad (4.11)$$

... Reibung durch Molekülstöße !!

vgl. mit (4.8)

$$\tau = \frac{\Delta t}{2} \quad (4.12)$$

Impulsrelaxation Zufallsweg

(5) $F(t) = F_0$ in (4.8): Lsg. für $t \gg \tau$: $\dot{x} = \frac{1}{\gamma} F_0$... Driftbewegung (4.13)
 (Bsp.: $= eE$) $\underbrace{\quad}_{\text{Mobilität}}$

4.2 Bio-Polymere

• Polymere \equiv langkettige Moleküle Bsp. DNA

→ gemittelte Eigenschaften?

⇒ ideale Polymerkette \equiv Zufallsweg

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

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

→ „random coil“ = („Zufallsspirale“)



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

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

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

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

$$(\text{Flie}) \quad (\lg D \sim -\frac{1}{2} \lg M)$$

Abweichung: nicht ideale Polymerkette \equiv Zufallsweg mit „Selbstvermeidung“

o.B. „Mean-Field“ Theorie

(4.16)

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

$$d=4 \dots \quad \nu = \frac{1}{2} \hat{=} \text{ideale Kette} \hat{=} \text{oberer krit. Exponent}$$

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

$$d=2 \dots \quad \nu = \frac{3}{4} > \frac{1}{2} \dots \text{unterer krit. Exponent}$$

$$d=1 \dots \quad \nu = 1 \text{ exakt}$$

- Kern: (i) gültig für gutes Lösungsmittel
 (ii) $\nu > \frac{1}{2}$: loser gepackt
 (iii) $\nu = \frac{1}{2}$... in theta-Lösungsmittel
 (Anzielig Monomer-Monomer
 " " " Lösungsmittel-Molekül)
 über T kontrollierbar

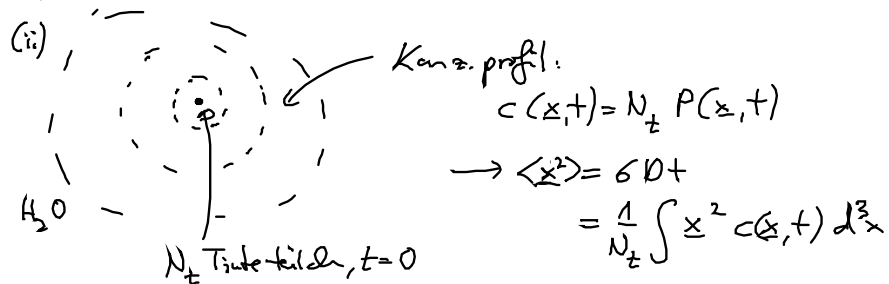
- Experiment: 2D-Zufallsweg von DNS
 (Folie)

4.3 Diffusion

4.3.1 Transport in Zellen?

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

- Messung D ? (i) Beobachte einzelne Teilchen

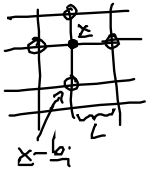


- Bsp: Bakterium: $R = 1 \mu m$
 menschl. Zelle: $R = 10 \mu m$
-
- $t = \frac{R^2}{6D} = \begin{cases} 0.2 ms \\ 20 ms \end{cases}$

\Rightarrow Mikro-Bereich: Diffusion schnell (Bsp. Bakterium
 darüber : andere Transportmechanismen
 (Bsp. Mikrotubuli)
 Bsp: Nervenzelle: bis zu 1m

4.3.2 Diffusionsgleichung

$\cdot 2 P(x_i, t) \stackrel{\text{Kub. Gitter}}{=} \frac{1}{z} \sum_{i=1}^z P(x-b_i, t-\Delta t)$



z -Anzahl der nächsten Nachbarn

Taylor: $P(x, t) - \frac{\partial P}{\partial t} \Delta t - \underbrace{b_i \cdot \nabla P}_{=0}$
 wege $\sum_i b_i = 0$

$+ \frac{1}{z} \underbrace{b_{i\alpha} b_{i\beta}} \frac{\partial^2 P}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}$
 $\frac{1}{z} \sum_i b_{i\alpha} b_{i\beta} = \frac{1}{d} L^2 \delta_{\alpha\beta}$

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

(ii) Spur: $\alpha = \beta$
 $\frac{1}{z} \sum_i b_i^2 = L^2 = d \bar{c} \Rightarrow \bar{c} = \frac{L^2}{d}$

$\xrightarrow{\times \frac{1}{\Delta t}}$

$$\frac{\partial P}{\partial t} - D \nabla^2 P = 0$$

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

(4.13)

vgl. (4.2)! ... Diffusionsgleichung