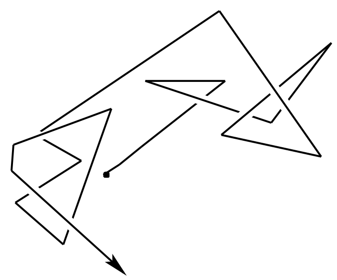
8. Brown'sche Bewegung: Klassische Behandlung

Brown'sche Bewegung: Zitterbewegung, die in einer Flüssigkeit oder in einem Gas suspendierte Teilchen ausführen. Erstmalig vom Botaniker Robert Brown 1826 unter dem Mikroskop beobachtet.
Untersuchung der Bewegung von Pollenkörnern im Wasser:



Die Ursache dieser Bewegung war lange Zeit unklar. Erst Anfang des 20.Jahrhunderts wurde sie auf die ungeordnete Wärmebewegung der Moleküle zurückgeführt. Grundlegende Arbeiten dazu von Einstein (1905). Dies war ein wichtiges Argument für die Atomistische Natur der Materie. Noch 1906 Behauptung von Röntgen: Bewegung wäre durch Beleuchtungsenergie des Mikroskops verursacht.
Die Brown'sche Bewegung stellt eine Verbindung der makroskopischen (Staubkorn) und der atomaren Größenordnungen dar. Deren mechanistische Theorie ermöglicht tatsächlich z.B. die Messung der in der Statistischen Mechanik auftretenden Boltzmann-Konstante k.

Wir betrachten den 2-dimensionalen Fall: Bewegung des Teilchens wird durch den Ortsvektor $\vec{r}(t)$ beschrieben. Zusammenstöße der Moleküle auf das Teilchen wird als eine „stochastische Kraft" $\vec{K}(t)$ dargestellt, für die wir annehmen, dass der Mittelwert $\overline{\vec{r}\cdot\vec{K}} = 0$ verschwindet.

Wir interessieren uns für $\overline{\vec{r}(t)}$ und $\overline{r^2}(t)$. Aus Symmetriegründen gilt $\overline{\vec{r}(t)} = 0$
Newtonsche Bewegungsgleichung mit Reibungsterm in Flüssigkeit oder Gas:

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \vec{K}(t) - \underbrace{C\frac{d\vec{r}}{dt}}_{Reibungskraft} \qquad (*)$$

Reibungskraft proportional zur Geschwindigkeit: Stokes'sches Gesetz mit $C = 6\pi\eta\, a$ wenn Teilchen eine kleine Kugel mit dem Radius a, (η : Viskosität des Fluids)

Skalarmultiplikation von $(*)$ mit dem Ortsvektor $\vec{r}$

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}\cdot\vec{r} = \vec{K}\cdot\vec{r} - C\frac{d\vec{r}}{dt}\cdot\vec{r} \qquad \text{verwenden:} \quad \frac{d^2\vec{r}}{dt^2}\vec{r} = \frac{d}{dt}\left(\frac{d\vec{r}}{dt}\vec{r}\right) - \frac{d\vec{r}}{dt}\frac{d\vec{r}}{dt}$$

$$m\frac{d}{dt}\left(\frac{d\vec{r}}{dt}\vec{r}\right) - m\underbrace{\frac{d\vec{r}}{dt}\frac{d\vec{r}}{dt}}_{\vec{v}^2 = v^2} = \vec{K}\cdot\vec{r} - C\frac{d\vec{r}}{dt}\vec{r} \qquad \text{verwenden:} \quad \frac{d\vec{r}}{dt}\vec{r} = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}(\vec{r}\cdot\vec{r}) = \frac{1}{2}\frac{dr^2}{dt}$$

$$\frac{m}{2}\frac{d^2r^2}{dt^2} - mv^2 = \vec{K}\cdot\vec{r} - \frac{C}{2}\frac{d\,r^2}{dt}$$

$$m\frac{d^2r^2}{dt^2} + C\frac{dr^2}{dt} = 2m\vec{v}^2 + 2\vec{K}\cdot\vec{r}$$

Übergang zu Mittelwerten:

$$m\frac{d^2\,\overline{r^2}}{dt^2} + C\frac{d\,\overline{r^2}}{dt} = 4\underbrace{\frac{m\overline{v^2}}{2}}_{\substack{\text{mittlere}\\\text{kinetische}\\\text{Energie}}} + 2\underbrace{\overline{\vec{K}\cdot\vec{r}}}_{\substack{\text{im Mittel}=0\\\text{regellose Stöße}}}$$

Gleichverteilungssatz: $\overline{E_{kin}} = 2\frac{kT}{2}$ (2-dim. Bewegung)

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \frac{C}{m}\frac{du}{dt} = \frac{4kT}{m}$$

Bezeichnung: $u \equiv \overline{r^2}$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{du}{dt} + \frac{C}{m}u\right) = \frac{4kT}{m}$$

erste Integration direkt ausführbar:

$$\frac{du}{dt} + \frac{C}{m}\cdot u = \frac{4kT}{m}\cdot t$$

damit erhalten wir schließlich:

$$\frac{du}{dt} + \lambda u = \gamma\ t \qquad \text{mit} \qquad \lambda \equiv \frac{C}{m} \qquad \gamma \equiv \frac{4kT}{m} \qquad (**)$$

Diese (nichtautonome) Differentialgleichung ist leicht lösbar mit Methode der Variation der Konstanten:

1. Lösung der homogenen Gleichung: $\frac{du}{dt} = -\lambda u \quad \Rightarrow \quad u = Ae^{-\lambda t}$

Variation der Konstanten: $A = A(t)$, einsetzen von $u = A(t)\,e^{-\lambda t}$ in Glg. (**)

$$\frac{dA}{dt}e^{-\lambda t} - \lambda\,Ae^{-\lambda t} + \lambda\,Ae^{-\lambda t} = \gamma\ t \qquad \Rightarrow \qquad \frac{dA}{dt} = \gamma\ t\,e^{\lambda t}$$

daraus mit Integration von 0 bis t :

$$\int_0^t \frac{dA}{d\tau}d\tau = A(t) - A(0) = \gamma\int_0^t \tau\,e^{\lambda\tau}\,d\tau \qquad \Rightarrow$$

$$A(t) = A(0)+\gamma \int_0^t \tau\, e^{\lambda\tau} d\tau = A(0)+\gamma \frac{\partial}{\partial\lambda} \int_0^t e^{\lambda\tau} d\tau = A(0)+\gamma \frac{\partial}{\partial\lambda}\left[\frac{1}{\lambda} e^{\lambda\tau} \right]_0^t$$

$$= A(0)+\gamma \frac{\partial}{\partial\lambda}\left[\frac{1}{\lambda} e^{\lambda t} - \frac{1}{\lambda} \right] = A(0)+\gamma\left[-\frac{1}{\lambda^2} e^{\lambda t} + \frac{1}{\lambda} t e^{\lambda t} + \frac{1}{\lambda^2} \right]$$

$$= A(0) e^{-\lambda t} + \left(-\frac{\gamma}{\lambda^2} + \frac{\gamma t}{\lambda} + \frac{\gamma}{\lambda^2} e^{-\lambda t} \right)$$

Wählen für $t = 0$: $A(0) = 0 \quad \Rightarrow \quad u(0) = 0$

Lösung: $u(t) = \frac{\gamma\, t}{\lambda} + \frac{\gamma}{\lambda^2}\left(e^{-\lambda t} - 1\right)$ mit $\lambda = \frac{C}{m}$ $\gamma = \frac{4kT}{m}$ positive Konstanten

Für $t >> \frac{1}{\lambda} = \frac{m}{C} \cong 10^{-4}$ sec. nähert sich die Lösung der Geraden an:

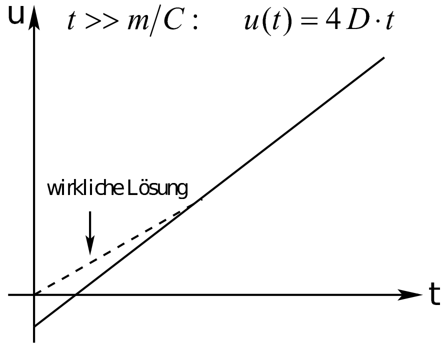
$$u(t) = \frac{\gamma}{\lambda} t - \frac{\gamma}{\lambda^2} = \frac{\gamma}{\lambda}\left(t - \frac{1}{\lambda} \right) = \frac{4kTm}{m\,C}\left(t - \frac{m}{C} \right)$$

$$u(t) = \frac{4kT}{C}\left(t - \frac{m}{C} \right)$$

geringfügige Nullpunktverschiebung im Vergleich zur Geraden $u(t) = \frac{4kT}{C} t$

$$u(t) = \overline{r^2} = \frac{4kT}{C} t = 4 \underbrace{\frac{1}{6} \frac{kT}{\pi\eta a}}_{\substack{\text{Maßeinheit} \\ cm^2/s}} t$$ damit erhalten wir für $t >> \frac{m}{C}$

$\overline{r^2} = 4 D \cdot t$ mit $D \equiv \frac{kT}{6\pi\eta\, a}$: Diffusionskoeffizient

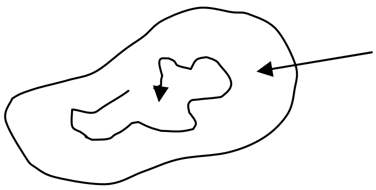


Experiment zur Messung von D :
Beobachtung des Partikels unterm Mikroskop,
Messung der Entfernung r^2 zu Verschiedenen Zeitpunkten
Wiederholung und Mittelung ergibt $\overline{r^2}(t)$
Steigung der Geraden = 4 D

1-dimensionaler Fall: $\overline{r^2} = 2 \cdot D \cdot t$

3-dimensionaler Fall: $\overline{r^2} = 6 \cdot D \cdot t$

Beispiele: Diffusion von Lipiden auf der Membranoberfläche



$D = 10^{-8} \frac{cm^2}{s}$

Durchmesser einer Zelle $d \approx 5 \mu m = 5 \cdot 10^{-4} cm$

$L = \pi \cdot d = 1.5 \cdot 10^{-3} cm$

Wie lange braucht ein Lipid, um einmal um eine Zelle zu wandern?

$$t \approx \frac{\overline{r^2}}{D} \cong \frac{L^2}{D} \cong \frac{2 \cdot 10^{-6} cm^2}{10^{-8} cm^2} \cdot s = 2 \cdot 10^2 \sec = 200\sec \cong 3{,}5\min$$

Diffusion von Glukose im Zytoplasma: $D = 6{,}8 \cdot 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$

Wie lange braucht ein Glukosemolekül, um einmal durch die Zelle zu wandern?

$$t \approx \frac{d^2}{D} = \frac{25 \cdot 10^{-8} cm^2}{6{,}8 \cdot 10^{-6} cm^2} \sec \cong 3 \cdot 10^{-2} \sec$$

Schnell im Vergleich zu den meisten biochemischen Reaktionen. Es liegt nahe, eine gute Durchmischung der Stoffe im Zytoplasma annehmen (aber keine ideale Lösung).

Kombinierung des obigen Experimentes mit einer Messung der Viskosität (d.h. der Konstanten C) ermöglicht die Messung von k:

Bei der Betrachtung der Brown'schen Molekularbewegung sind wir von der Gleichung ausgegangen

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{K}(t) - C\vec{v} \qquad \vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$$

Wobei $\vec{K}(t)$ eine „stochastische Kraft" darstellt, bei der der Mittelwert $\overline{\vec{r} \cdot \vec{K}} = 0$ verschwindet. In der Regel kann man auch $\overline{\vec{K}} = 0$ voraussetzen. Falls noch weitere Kräfte $\vec{F}$ auf die Teilchen wirken, z.B. elektrische Kräfte, Gravitationskräfte, gilt

$$m\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}(t) + \vec{K}(t) - C\vec{v}$$, Langevin'sche Gleichung

Besitzt das Teilchen z.B. die elektrische Ladung e und liegt ein elektrisches Feld mit der elektrischen Feldstärke $\vec{E}$ vor:

$$m\frac{d\vec{v}}{dt} = e\vec{E} + \vec{K}(t) - C\vec{v}$$

Bildet man die Mittelwerte und betrachtet den stationären Zustand (mittlere Geschwindigkeit des Teilchens konstant)

$$m\frac{d\bar{\vec{v}}}{dt} = 0 = e\vec{E} + \underbrace{\overline{\vec{K}(t)}}_{=0} - C\bar{\vec{v}} \qquad \Rightarrow \qquad e\vec{E} = C\bar{\vec{v}} \qquad \Rightarrow \qquad eE = C\cdot\bar{v}$$

E bekannt, kleine Kugel mit bekannter Ladung e
Auch wenn die Kugel der Brown'schen Bewegung unterworfen ist, ist die Messung der Durchschnittsgechwindigkeit $\bar{v}$ möglich

→ Messung von $C = \frac{eE}{\bar{v}}$

Mit dem vorher geschilderten Experiment kann man für dieselbe Kugel (in derselben Fluid) auch den Diffusionskoeffizienten $D = \frac{kT}{C}$ messen.

Mit der vorhin hergeleiteten beziehung

$$D = \frac{kT}{C} \qquad \Leftrightarrow \qquad C = \frac{kT}{D}$$ ergibt sich $$\frac{eE}{\bar{v}} = \frac{kT}{D}$$ oder

$$k = \frac{eED}{\bar{v}T}$$ alle Größen auf der rechten Seite sind makroskopisch messbar!

Eine äquivalente Formulierung dieser Gleichung ist die sogenannte „Einstein-Relation"

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT} \quad \left(\text{oder } \frac{\mu}{D} = \frac{F}{RT}\right)$$ „Beweglichkeit" $\mu = \frac{v}{E} = \frac{e}{C} = \frac{e}{6\pi\eta a}$

Die Messung der Boltzmann-Konstanten erstmals von Perrin (1910), Nobelpreis 1926.