

T8 Brownsche Molekularbewegung

Einleitung

Die Brownsche Bewegung eines Polystyrolpartikels in Wasser wird unter dem Mikroskop beobachtet. Anhand einer Bildsequenz werden die Ortsveränderungen eines Partikels bestimmt und aus diesen die Diffusionskonstante und die Boltzmannkonstante.

Grundlagen

Die Brownsche Bewegung beschreibt die zufällige Bewegung eines kleinen Körpers in einer Flüssigkeit. Sie entsteht durch die thermische Bewegung der umgebenden Flüssigkeitsmoleküle, die gegen den Körper stoßen. Thermische Bewegung ist ein Ausdruck der thermischen Energie, also der Energie, die Teilchen aufgrund ihrer Temperatur aufweisen.

Eine höhere Temperatur führt zu einer höheren Geschwindigkeit der Moleküle. Wird die Temperatur jedoch reduziert, dann verringert sich auch die Geschwindigkeit der Moleküle, bis sie schließlich ruhen. Die Temperatur, bei der alle Moleküle ruhen, ist der absolute Nullpunkt und entspricht 0 K.

Da die Brownsche Bewegung zufällig ist, können keine präzisen Voraussagen über sie gemacht werden, aber mithilfe der Statistik lassen sich trotzdem allgemeine Aussagen über sie formulieren.

Die wichtigsten Mittel in der Statistik sind der Mittelwert und die Standardabweichung. Der Mittelwert $\langle x \rangle$ gibt die durchschnittliche Position in x-Richtung an und die Standardabweichung σ gibt die durchschnittliche Entfernung von ihm an. Für diskrete Prozesse sind sie folgendermaßen definiert:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad (1)$$

$$\sigma = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)^2}. \quad (2)$$

Um diese Hilfsmittel effizient auf die Brownsche Bewegung anwenden zu können, muss sie noch formal beschrieben werden. Dazu eignet sich das Modell eines *random walk*. Ein *random walk* in einer Dimension funktioniert so: In regelmäßigen Zeitabständen τ wird eine Münze geworfen, zeigt sie Kopf bewegt sich das Teilchen einen Schritt nach rechts und zeigt sie Zahl einen Schritt nach links. Die Schrittweite δ für beide Fälle ist gleich groß.

Es ist intuitiv klar, dass sich das Teilchen im Durchschnitt nicht von seiner Ursprungslage

wegbewegt, ist der Ursprung bei $x = 0$, dann ist $\langle x \rangle = 0$. Aber was ist mit der Standardabweichung? Da hier x^2 eine Rolle spielt löschen sich die Schritte nach links und rechts nicht gegenseitig aus. Desto größer die Schrittweite ist, desto weiter wird sich das Teilchen im Durchschnitt von der Nulllage entfernen. Alternativ kann auch die Zeit verkürzt werden. Aus dieser Überlegung ergibt sich die Diffusionskonstante D , sie gibt an, wie weit sich das Teilchen von seinem Ursprung in einer gewissen Zeit entfernt.

$$D = \frac{\delta^2}{2\tau} \quad (3)$$

Und diese hängt mit der Standardabweichung zusammen,

$$\sigma^2 = 2Dt \quad (4)$$

$$= \delta^2 \frac{t}{\tau}. \quad (5)$$

Das heißt, die Standardabweichung steigt in jeder Zeiteinheit $\sqrt{\tau}$ um die Schrittweite δ . Die konstanten Faktoren 2 sind nur aus Konventionsgründen aufgetreten, denn sie kürzen sich gegenseitig. Die mittlere Entfernung vom Ausgangspunkt hängt also von der Diffusionskonstante (dem *random walk*) und der Beobachtungszeit ab.

Wird der *random walk* nur eine kurze Zeit beobachtet können aufgrund der zufälligen Natur keine genauen Aussagen gemacht werden. Erst für lange Zeitreihen werden sich die Messwerte an die theoretischen Werte annähern. Alternativ können aber auch viele *random walks* für kurze Zeit betrachtet werden. Das ist das Ergodentheorem, es besagt, dass es für zufällige thermodynamische System äquivalent ist ein System über lange Zeit zu mitteln oder viele System über kurze Zeit.

Bei einem *random walk* in zwei Dimensionen, wie er in dem Versuch gemessen wird, können die beiden Richtungen unabhängig voneinander als zwei *random walks* betrachtet werden. Es werden also gleichzeitig zwei Münzen geworfen, eine für die Bewegung nach links und rechts und eine für die Bewegung nach oben und unten.

Damit kann die Brownsche Bewegung beschrieben werden. Es fehlt aber noch der Zusammenhang zwischen ihr und der thermischen Energie der Flüssigkeit. Die thermische Energie der umgebenden Flüssigkeitsmoleküle führt zu der Bewegung, das heißt, die thermische Energie der Flüssigkeit ist gleich der Bewegungsenergie. Diese setzt sich zusammen aus der Diffusion und der Reibung des Teilchens in der Flüssigkeit. Die entstandene Gleichung heißt die Einstein-Smoluchowski Gleichung.

$$DC = k_B T \quad (6)$$

Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur in K und C die Stokessche Reibungskonstante. Die Reibungskonstante gibt an, wie stark die Reibung auf eine Kugel mit Radius r in einer Flüssigkeit mit Viskosität η wirkt.

$$C = 6\pi\eta r \quad (7)$$

Hier taucht wieder die Diffusionskonstante auf. Allerdings wird bei der Herleitung in Gleichung (6) nicht direkt von einem *random walk* ausgegangen. Das D kommt hier von der

Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t}(x, t) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}(x, t). \quad (8)$$

Sie beschreibt die zeitliche Änderung der Konzentration c abhängig von ihrer räumlichen Verteilung. Eine konstante Lösung der Diffusion ist, dass sich die Konzentration solange ändert, bis sie überall gleich ist. Die Geschwindigkeit dieser Änderung ist durch die Diffusionskonstante gegeben.

Es lässt sich zeigen, dass die Diffusionskonstante des *random walks* genau der Diffusionskonstante der Thermodynamik entspricht, was auf die enge Verbindung zwischen dem *random walk* und der Brownschen Bewegung hindeutet.

Durchführung

Außer für die Suche nach dem Objektmikrometer sollte die ganze Zeit mit der größten Vergrößerung gearbeitet werden. Außerdem sollte die Lichtquelle so eingestellt sein, dass das Bild nicht überbelichtet wird.

1. Zuerst muss das Objektmikrometer vermessen werden. Dazu muss das Objektmikrometer mit der Skala nach oben auf den Objekttisch gelegt und fokussiert werden. Anschließend wird mithilfe der *Grab and Measure*-Software ein Foto von 5 Skalenstrichen gemacht.
2. Nachdem das Foto aufgenommen wurde kann das Präparat angefertigt werden. Dazu wird ein Tropfen der Polystyrol-Lösung auf einen Objektträger gegeben. Links und rechts neben den Tropfen werden Deckglässchen gelegt und auf diese beiden ein weiteres, sodass der Tropfen platt gedrückt wird. Vorsicht: Ist der Tropfen zu klein berührt er das obere Deckplättchen nicht und es kann nicht mikroskopiert werden. Ist der Tropfen aber zu groß berührt er die äußeren Deckplättchen und es entstehen Strömungen, die die Messergebnisse verfälschen.
3. Nachdem das Präparat angefertigt wurde, kann mikroskopiert werden. Dazu wird der Objekttisch etwas heruntergefahren und das Präparat gegen das Objektmikrometer ausgetauscht. Danach kann der Objekttisch wieder langsam hochgefahren werden. Dabei zeigen sich verschiedene Schichten. Zuerst wird eine zerkratzte Schicht sichtbar, dass ist die Oberseite des Deckplättchens, danach kommt eine zerkratzte Schicht mit ruhenden schwarzen Kügelchen, dass ist die Unterseite des Plättchens. Ab hier muss der Tisch noch ein kleines Stückl nach oben gefahren werden, dann sollten die Polystyrol-Kügelchen als kleine, zitternde schwarze Kügelchen zu sehen sein.
4. Jetzt kann eine Messreihe aufgenommen werden. Dazu muss ein einzelnes Polystyrol-Kügelchen gefunden und in der Mitte des Bildschirms zentriert werden. In der Nähe sollte auch kein Schmutz sein, sodass die Brownsche Bewegung ungestört beobachtet werden kann. Während der Messung darf an dem Mikroskop nicht verstellt werden und es sollte möglichst auch nicht am Tisch gewackelt werden.
Die Messung wird durch einen Klick auf das *Disketten*-Symbol in der rechten Leiste

gestartet. Die Einstellung für das Zeitintervall sollte auf 2 s gestellt sein, dann kann die Aufnahme durch einen Mausklick auf den *Start*-Button gestartet werden. Die Messreihe besteht aus 101 Bildern, vermutlich wird sich das Kügelchen währenddessen aus dem Bild bewegen. Sollte die Messreihe aus weniger als 60 Bildern bestehen muss sie neu gestartet werden. Desto mehr Bilder aufgenommen wurden, desto genauer werden die Ergebnisse.

5. Nach der Aufnahme der Messreihe muss noch die Temperatur im Präparat gemessen werden. Dazu wird das Präparat vom Objektisch genommen und stattdessen wird mit dem Thermometer die Temperatur im Lichtgang gemessen. Die Messung sollte etwa 10 – 20 s dauern.
6. Anschließend sollte das Objektmikrometer wieder für die nächste Gruppe scharf gestellt werden und das Präparat gereinigt werden.
7. Zum Schluss müssen die Messdaten aufgenommen und gespeichert werden. Dazu muss, in der Reihenfolge der Messung, mit Linksklick ein Messpunkt in die Mitte des Polystyrolkugelhens platziert werden. Dieser Messpunkt kann mit einem Rechtsklick gespeichert werden. Dieser Vorgang ist für alle Bilder zu wiederholen. Danach muss noch die Skala vermessen werden. Dazu sollte das Fadenkreuz eingeblendet werden, da alle Messpunkte auf einer horizontalen Linie liegen sollten. Zuerst wird ein Messpunkt am äußersten, linken Skalenstrich gesetzt und gespeichert und darauf einer am äußersten, rechten Skalenstrich. Die gespeicherten Messpunkte können durch einen Klick auf die Tabelle in der *Toolbar* angezeigt und gespeichert werden.

Auswertung

Zur Auswertung wird die lange Messreihe für ein Teilchen als viele kurze random walks betrachtet. Mit dem Ergodentheorem kann das Ergebnis gleichgesetzt werden mit der langen Messreihe. Sämtliche Rechnungen sollen für x und y durchgeführt werden, im weiteren wird immer x benutzt, aber die Auswertung für y funktioniert analog.

1. Als erstes soll die Bewegung des Teilchens in einem x - y -Diagramm dargestellt werden. Hieran ist kurz zu erklären wie die Bewegung während der Messreihe verlief und welche Ergebnisse zu erwarten sind.
2. Sämtliche Messwerte müssen von Pixel in Meter umgerechnet werden. Dazu wird verwendet, dass zwischen zwei Skalenstrichen des Objektmikrometers $10\ \mu\text{m}$ liegen.
3. Aus den Messdaten wird die Verschiebung Δx zwischen zwei Bildern bestimmt. Für diese wird dann der Mittelwert und die Standardabweichung bestimmt. Was ist für den Mittelwert zu erwarten?
4. Die Δx sollen in einem Histogramm dargestellt und mit der Normalverteilung

$$f(\Delta x, \langle \Delta x \rangle, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(\Delta x - \langle \Delta x \rangle)^2}{2\sigma^2}} \quad (9)$$

verglichen werden. Um die Skala anzupassen muss die Normalverteilung mit der Anzahl der Messpunkte multipliziert werden.

5. Aus $\sigma(\Delta x)$ soll die Diffusionskonstante mithilfe von Gleichung (4) berechnet werden. Die Zeit t entspricht dem Zeitintervall zwischen zwei Bildern.
6. Die berechnete Diffusionskonstante kann dann in die Gleichung (6) eingesetzt werden um die Boltzmannkonstante zu bestimmen. Diese ist mit dem Literaturwert zu vergleichen. Der Radius eines Polystyrol-Kügelchens beträgt $1\text{ }\mu\text{m}$.

Anhang

Histogram und boxing-method

Ein Histogramm spiegelt die kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilung von diskreten Messdaten wieder. Anhand eines Histogramms kann bestimmt werden, wie wahrscheinlich ein Messergebnis innerhalb eines Intervalls liegt. Darin besteht auch die größte Schwierigkeit dieser Methode: die geschickte Wahl der Intervalle. Alle Intervalle sollten die gleiche Größe haben, da sonst das Histogramm verfälscht wird, aber die genaue Größe hängt von der untersuchten Datenreihe ab.

Am einfachsten lassen sich die Intervalle finden, indem vorher über die Auflösung, also die Anzahl der Intervalle entschieden wird. Ist die Auflösung zu fein, sind also die Intervalle sehr klein, dann ist in ihnen meist nur ein Messpunkt enthalten und die resultierende Verteilung ist nahezu eine Gleichverteilung. Ist sie hingegen zu grob, gibt es also zu wenige Intervalle, dann werden zu viele unterschiedliche Messwerte zusammengefasst. Für diesen Versuch eignen sich etwa 12 Intervalle. Um die Intervallgröße Δ zu bestimmen kann die Formel

$$\Delta = \frac{Max - Min}{\#Intervalle} \quad (10)$$

benutzt werden. Dabei ist Max der größte Messwert, Min der kleinste Messwert und #Intervalle die Anzahl der Intervalle.

Danach wird die Anzahl der Messwerte in jedem Intervall gezählt und mit Balken aufgetragen, wie in Abbildung ??? zu sehen ist, die Höhe der Balken liefert die Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Momente

Als Erweiterung des Mittelwerts und der Standardabweichung können die Momente definiert werden. Das n-te Moment ist gegeben durch

$$\langle x^n \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^n \rangle \quad (11)$$

Es ist schnell zu erkennen, dass σ^2 das zweite Moment von x ist, es wird auch die Varianz genannt. Typischerweise werden zur Beschreibung von Zufallsprozessen immer der Mittelwert und die Varianz angegeben, aber auch die höheren Momente spielen eine Rolle, so ist z.B. das dritte Moment die Schiefe der Verteilung.

Eine besondere Wahrscheinlichkeitsverteilung ist die Normalverteilung, hier gibt es nur ein erstes und zweites Moment, alle anderen Momente sind null. Eine Normalverteilung ist also durch die Angabe der ersten beiden Momente vollständig charakterisiert. Dieser Umstand kann benutzt werden, um zu zeigen, dass die Normalverteilung einen *random walk* beschreibt:

x ist die Entfernung von der Ursprungslage nach einer Zeiteinheit und z ist die Entfernung nach n Zeiteinheiten. Alle Momente steigen linear mit der Zeit, desto länger der *random walk* dauert, desto weiter kann er sich von seinem Ausgangspunkt entfernen. Damit ist

$$\langle z \rangle = n \langle x \rangle \quad (12)$$

und für die höheren Momente

$$\langle\langle z^n \rangle\rangle = n \langle\langle x^n \rangle\rangle \quad (13)$$

Durch Vergleich der höheren Momente mit der Varianz zeigt sich, dass sie für lange Zeitreihen verschwinden.

$$\frac{\langle\langle z^m \rangle\rangle}{\langle\langle z^2 \rangle\rangle^{m/2}} = \frac{n \langle\langle x^m \rangle\rangle}{(n \langle\langle x^2 \rangle\rangle)^{m/2}} \quad (14)$$

$$= n^{1-m/2} \frac{\langle\langle x^m \rangle\rangle}{\langle\langle x^2 \rangle\rangle^{m/2}} \quad (15)$$

Der rechte Term ist konstant für konstantes m . Also gilt für ein $m > 2$, dass

$$\xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0. \quad (16)$$

Der *random walk* kann also mit dem Mittelwert und der Varianz vollständig beschrieben werden.

Diffusionsgleichung

Anhand des *random walk* kann die Diffusionsgleichung hergeleitet werden, ohne physikalische Begriffe, wie etwa Konzentration, zu verwenden, sondern nur mithilfe der Statistik. Das deutet auf die enge Verbindung des *random walks* mit der Thermodynamik/Statistischen Physik hin. Zuerst wird ein *random walk* mit konstanter Schrittgröße l betrachtet. Die Rate einen Schritt nach links zu machen ist α und die Rate einen Schritt nach rechts zu machen ist β . Die Rate gibt an, wie oft ein Schritt stattfindet und hängt eng mit der Wahrscheinlichkeit eines Schrittes zusammen. Hier wird also nicht mehr zu bestimmten Zeitpunkten eine Münze geworfen, sondern die Wahrscheinlichkeiten sind erst einmal unterschiedlich.

Wie verändert sich die Wahrscheinlichkeit P zu einer bestimmten Zeit t an einem bestimmten Punkt x zu sein? Sie setzt sich zusammen aus der Wahrscheinlichkeit von rechts einen Schritt nach links zu machen oder umgekehrt und der Wahrscheinlichkeit von x einen Schritt weg zu gehen.

$$\frac{\partial P}{\partial t}(x, t) = \alpha P(x + l, t) + \beta P(x - l, t) - (\alpha + \beta)P(x, t) \quad (17)$$

Um die Wahrscheinlichkeit, links oder rechts von x zu sein, zu bestimmen kann P in einer Taylorreihe entwickelt werden, wobei l so klein gewählt wird, dass die Reihe nach dem dritten Glied abgebrochen werden kann.

$$P(x \pm l, t) = P(x, t) \pm l \frac{\partial P}{\partial x}(x, t) + \frac{l^2}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}(x, t) \pm \frac{l^3}{6} \frac{\partial^3 P}{\partial x^3}(x, t) + \dots \quad (18)$$

Die Taylorreihe wird in die vorige Formel eingesetzt.

$$\frac{\partial P}{\partial t}(x, t) = l(\alpha - \beta) \frac{\partial P}{\partial x}(x, t) + \frac{1}{2} l^2 (\alpha + \beta) \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}(x, t) + \frac{1}{6} l^3 (\alpha - \beta) \frac{\partial^3 P}{\partial x^3}(x, t) \quad (19)$$

Bei dem Übergang zum Kontinuum $l \rightarrow 0$ werden die folgenden Terme konstant, da sich die Raten wegen der kürzeren Sprungweite erhöhen.

$$-A = l(\alpha - \beta) \quad (20)$$

$$B = l^2(\alpha + \beta) \quad (21)$$

Eingesetzt in die Taylorreihendarstellung verschwinden alle Terme, die noch ein l beinhalten.

$$\frac{\partial P}{\partial t}(x, t) = -A \frac{\partial P}{\partial x}(x, t) + \frac{1}{2} B \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}(x, t) \quad (22)$$

Diese Gleichung erinnert stark an die Diffusionsgleichung (8), wenn P gegen die Konzentration c ausgetauscht wird. Der A -Term beschreibt den Drift, also eine Bewegung des ganzen Systems und verschwindet für $\alpha = \beta$ und der B -Term beschreibt die Diffusion. Dieser Faktor von 2 führt auch zu der Konvention in der Gleichung (4).