Versuch 4 — BROWNsche Molekularbewegung

Till Biskup

Matrikelnummer: 155567

27. April 2000

Fragen

1. Was ist BROWNsche Molekularbewegung, was ist ihre molekulare Ursache, wovon hängt sie dementsprechend stark ab? Ist die BROWNsche Bewegung eine gerichtete Bewegung? Warum? Wie verhalten sich große und kleine Teilchen bezüglich der BROWNschen Bewegung, warum?

2. Skizzieren Sie eine BROWNsche Bahn. Was würde man sehen, wenn man ein kleines Stück der von Ihnen gezeichneten Bahn mit feinerer Auflösung darstellen würde? Warum charakterisiert man die Eigenbewegung des betrachteten Partikels mithilfe der mittleren quadratischen Abweichung? Erläutern Sie die EINSTEINsche Diffusionsgleichung.

3. Läßt sich die wahre mittlere quadratische Abweichung eines Partikels im Versuch bestimmen? Warum? Was ist zwingende Voraussetzung für die korrekte Messung der BROWNschen Bewegung eines Partikels? Wie wird im Praktikumsversuch überprüft, ob diese Voraussetzung gewährleistet ist? Erläutern Sie kurz, welcher statistische Test dabei angewendet wird und warum gerade dieser Test verwendet wird.

Antworten

1. Brownsche Molekularbewegung

Nicht nur Moleküle selbst sind Translationsbewegungen unterworfen, sondern auch mikroskopisch sichtbare Partikel. Letzteres wurde im Jahre 1827 von dem Botaniker R. BROWN als Bewegung von Pollenkörnern in Suspension beobachtet und später nach ihm BROWNsche Molekularbewegung genannt. Die Ursache dieser lichtmikroskopisch sichtbaren stochastischen Bewegung kleiner Teilchen sind Stöße durch die thermische Translationsbewegung von Molekülen. Diese Stöße adieren sich vektoriell. Bei “kleinen” Teilchen bleibt in jedem Moment ein Summenvektor der Kraft, der zur Beschleunigung des Teilchens in eine Richtung führt. Dieser Vektor ändert sich natürlich in jedem Moment in Richtung und Betrag. Bei “großen” Körpern kompensieren sich diese Stöße, da die Vektorsumme einer sehr großen Anzahl stochastischer Impulse gegen Null geht.

Diese Ortsbewegung der Teilchen ist, wie die Translationsbewegung selbst, stochastisch: Über längere Zeit gemittelt bleibt das Teilchen am gleichen Ort. Als Maß für die Bewegung wird der mittlere quadratische Wert der Ortsbewegung der Teilchen in einem bestimmten Zeitintervall verwendet. Das Quadrat hat hierbei die Aufgabe, die durch ein Vorzeichen der Ortsbewegung gegebene Richtung derselben zu eliminieren, da wie schon angesprochen die mittlere Ortsbewegung eines Teilchens statistisch gesehen gleich Null ist.

Um besagten mittleren quadratischen Wert der Ortsbewegung der Teilchen in einem bestimmten Zeitintervall zu erhalten, beobachtet man die Position des Teilchens jeweils nach einem kurzen Zeitintervall Δt und bestimmt dann die Projektion (x_i) der zurückgelegten Strecken von einer Position zur anderen auf eine willkürlich gewählte Bezugskoordinate. Führt man diese Messung nach n–fachem Ablauf des Zeitintervalls Δt aus, so erhält man die Werte (x_i) für $i = 1 \ldots n$. Die mittlere quadratische Abweichung $\langle x^2 \rangle$ errechnet sich aus diesem Werten gemäß folgender Formel:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\sum x_i^2}{n} \tag{1}$$

Dieser Parameter entspricht dem Quadrat der mittleren Weglänge ($\bar{x}$)

$$\bar{x} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} \tag{2}$$

die das Teilchen zurücklegt.

Die BROWNsche Molekularbewegung ist abhängig von Form und Größe des Teilchens sowie von Temperatur (T) und Viskosität (η) des Mediums. Für kugelförmige Teilchen, die den Bedingungen der STOKESschen Gleichung

$$F = 6\pi\eta r\vec{v} \tag{3}$$

entsprechen, leiteten EINSTEIN und SMOLUCHOWSKI die folgende, nach ihnen benannte Beziehung ab:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\mathrm{R}T\ \Delta t}{3\mathrm{N}\pi\eta r} = \frac{\mathrm{k}T\ \Delta t}{3\pi\eta r} \tag{4}$$

Diese Gleichung setzt also die meßbare Varianz ($\langle x^2 \rangle$) der Gleichung (2) in Beziehung zum Teilchenradius (r), zur Viskosität (η) der Flüssigkeit und zur Temperatur des Systems (T) bwz. zur Energie der thermischen Bewegung

$$\mathrm{k}T = \frac{\mathrm{R}T}{\mathrm{N}} \tag{5}$$

Dabei ist Δt das Zeitintervall, in welchem die Werte x_i gemessen wurden. Explizit zeigt diese Gleichung, daß das Quadrat der mittleren Weglänge, die pro Zeiteinheit durch die BROWNsche Molekularbewegung zurückgelegt werden kann, umgekehrt proportional dem Radius (r) des Teilchens und der Viskosität (η) der Flüssigkeit ist.

2. Brownsche Bahn

Wie aus Abb. 1 erkenntlich haben BROWNsche Bahnen die Form von Zickzacklinien, da die Bewegung der Moleküle stochastischen Gesetzen folgt. Nähme man ein Teilstück aus dieser Grafik heraus und bestimmte die Bewegungsbahn des Partikels innerhalb dieses Stückes mit einer feineren Zeitauflösung, erhielte man wieder eine ähnlich verlaufende BROWNsche Bahn. Diese Wiederkehr derselben Grundstruktur unabhängig von der Auflösung der Darstellung wird auch als Selbstähnlichkeit oder Skaleninvarianz bezeichnet.

Wie schon weiter oben angesprochen ist die Ortsbewegung der Teilchen, wie die Translationsbewegung selbst, stochastisch: Über längere Zeit gemittelt bleibt das Teilchen am gleichen Ort. Als Maß für die Bewegung wird daher der mittlere quadratische Wert der Ortsbewegung der Teilchen in einem bestimmten Zeitintervall verwendet, da durch das Quadrieren die durch ein Vorzeichen der Ortsbewegung gegebene Richtung derselben eliminiert wird und so im Gegensatz

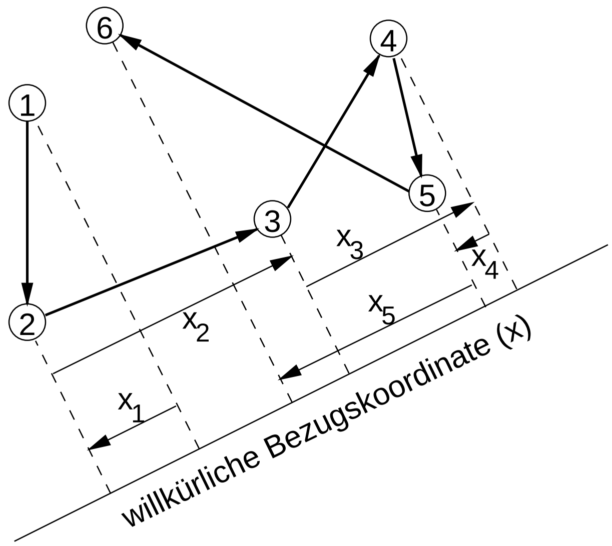

Abbildung 1: Die BROWNsche Molekularbewegung und die Abmessung der auf eine beliebige Bezugsachse projizierten Entfernung x_i im Zeitintervall Δt, nach GLASER (1996)

zur mittleren Ortsbewegung eines Teilchens, die statistisch gesehen über einen längeren Zeitraum betrachtet gleich Null ist, einen positiven Wert aufweist, der weitere Aussagen über die Eigenbewegung des Teilchens erlaubt.

Praktische Bedeutung erlangt die oben erwähnte EINSTEIN–SMOLUCHOWSKI–Beziehung (Gl. 4) unter anderem im Zusammenhang mit der EINSTEINschen Diffusionsgleichung. So läßt sich mit ihrer Hilfe die mittlere Diffusionsdauer eines beliebigen Teilchens berechnen.

Allen Diffusionsprozessen liegt die Translationsbewegung zugrunde. EINSTEINs Diffusionsgesetz

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2\,\Delta t} \tag{6}$$

stellt eine Beziehung zwischen dem Quadrat der mittleren Weglänge $\langle x^2 \rangle$ und dem Diffusionskoeffizienten D eines in Lösung befindlichen Moleküls her, die durch Einsetzen der EINSTEIN–SMOLUCHOWSKI–Beziehung (Gl. 4) die folgende Gleichung ergibt:

$$D = \frac{\mathrm{R}T}{6\mathrm{N}\pi\eta r} = \frac{\mathrm{k}T}{6\pi\eta r} \tag{7}$$

Dies ist ein ganz anderer Zugang zur Diffusion, als es der Ansatz der phänomenologischen Thermodynamik erlaubt, wo sich die Definition des Diffusionskoeffizienten (D) aus dem Fickschen Gesetz ergibt. Wie wir aus Gleichung (7) ersehen können, setzt sich der Diffusionskoeffizient (D), der Beweglichkeitsfaktor eines Teilchens, aus der treibenden Kraft des thermischen Rauschens ($\mathrm{k}T$) einerseits und der bremsenden Wirkung der STOKESschen Reibung ($6\pi\eta r$) andererseits zusammen. Aus dieser Einbeziehung des STOKESschen Gesetzes ergeben sich für die EINSTEINsche Diffusionsgleichung die gleichen Einschränkungen wie für jenes, nämlich, daß sich die betrachteten Moleküle als makroskopisch benetzbare Kugeln nähern lassen und sich im Experiment annähernd wie solche verhalten.

3. Bestimmung der mittleren quadratischen Abweichung

Die wahre mittlere quadratische Abweichung läßt sich nicht mit absoluter Genauigkeit bestimmen, da man hierfür nach den Gesetzen der Statistik unendliche viele Messungen machen müßte.

Die experimentell und in der anschließenden Auswertung rechnerisch ermittelte Ortsvarianz des betrachteten Teilchens weicht aufgrund der statistischen Streuung von der wahren Ortsvarianz ab. Dieser Meßfehler der Ortsvarianz wird allerdings umso kleiner, je mehr Messungen durchgeführt werden.

Eine zwingende Voraussetzung für eine korrekte Messung ist, daß die BROWNsche Bewegung der Partikel nicht von anderen Bewegungen, z.B. Strömungsbewegungen, überlagert wird. Im Praktikum wird diese Voraussetzung dadurch gewährleistet und überprüft, daß die Bewegung der Partikel auf eine eventuell vorliegende stärkere Ausprägung einer Raumrichtung überprüft wird. Die Stichproben werden mit Hilfe eines statistischen Verfahrens daraufhin untersucht, ob lediglich kleine Abweichungen vorliegen, die als statistische Streuung interpretiert werden können, oder aber ob ein großer und damit systematischer und gerichteter Fehler vorliegt.

Als statistischer Test kommt hierbei der T–Test nach STUDENT zur Anwendung, da man von einer Normalverteilung der gemessenen quadratischen Abweichungen und dem Ausbleiben signifikanter Unterschiede der Standardabweichungen der Mittelwerte untereinander ausgehen kann.