

Ausarbeitung Versuch 223 Boltzmannkonstante

Lucas Eekhof

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Brownsche Teilchenbewegung ist die quasi zufällige Bewegung kleiner Partikel auf Mikroskalen und darunter. Da sie durch die thermische Bewegung der Partikel induziert wird, ist sie natürlicherweise an thermodynamische Konzepte und Größen wie den Irrflug und die Boltzmannkonstante gekoppelt. Gelingt es die Brownsche Teilchenbewegung zu beobachten und zu vermessen, können die so erhaltenen Werte zur Bestimmung der Boltzmannkonstante und anderer relevanter Größen für diesen Skalenbereich genutzt werden.

1.2 Aufgabe

Es wird eine Suspensionsprobe mikroskopiert, und etwa 150 Aufnahmen eines Partikels der Suspension gemacht. Es wird der Abbildungsmaßstab des Mikroskops mit dem Objektmikrometer bestimmt, um dann die Partikelpositionen in der aufgenommenen Bilderreihe zu bestimmen. Daraufhin wird aus der mittleren quadratischen Verschiebung die Diffusionsrate, sowie die Boltzmannkonstante berechnet.

1.3 Grundlagen

Die Bewegung von Teilchen in einem warmen Medium, also die Brownsche Molekularbewegung, lässt sich durch einen Irrflug, oder Randomwalk beschreiben. Es wird nun der eindimensionale Randomwalk behandelt. Dazu befinde sich das betrachtete Teilchen zur Zeit $t = 0$ am Punkt $x = 0$:

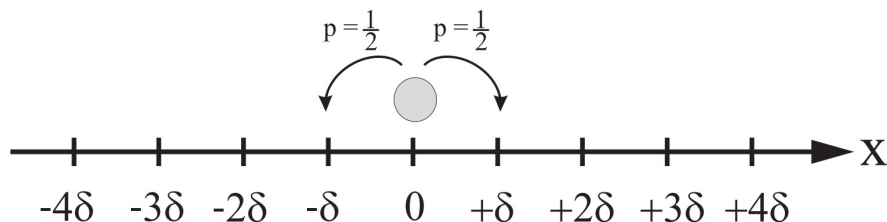


Abbildung 1: Ausgangslage des eindimensionalen Randomwalks¹

Es soll die Wahrscheinlichkeit P berechnet werden, dass sich das Teilchen in einem Intervall $[x, x + \Delta x]$ befindet. Dazu werden die Annahmen gemacht:

- Alle τ Sekunden findet ein Stoß statt \iff Innerhalb der Zeit t finden $n = \frac{t}{\tau}$ Stöße statt
- Bei einem Stoß wird das Teilchen entlang einer Strecke mit der Länge δ auf der x-Achse verschoben.
- Die Bewegung einzelner Teilchen beeinflussen sich nicht

Befindet sich das Teilchen beispielsweise nach n Stößen am Ort $x = m\delta$ mit m positiv, so muss das Teilchen $\frac{n+m}{2}$ mal in die positive, und $\frac{n-m}{2}$ mal in die negative Richtung gestoßen worden sein. Die Zahl der Möglichkeiten für das Teilchen an den Ort zu gelangen, also die Anzahl der Permutationen für die einzelnen Stöße, errechnet sich durch den Binomialkoeffizienten:

$$\binom{n}{\frac{1}{2}(n+m)} = \frac{n!}{\left(\frac{1}{2}(n+m)\right)! \left(\frac{1}{2}(n-m)\right)!} \quad (1)$$

Damit ergibt sich die Wahrscheinlichkeit $P_{(n;m)}$:

$$P_{(n;m)} = \binom{n}{\frac{1}{2}(n+m)} p^{\frac{n+m}{2}} (1-p)^{\frac{n-m}{2}} \quad (2)$$

Mit $p = \frac{1}{2}$ als der Wahrscheinlichkeit für einen Sprung in positive x-Richtung. Aufgrund der Symmetrie der Wahrscheinlichkeit in positive, beziehungsweise negative x-Richtung vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$P_{(n;m)} = \frac{1}{2^n} \frac{n!}{\left(\frac{1}{2}(n+m)\right)! \left(\frac{1}{2}(n-m)\right)!} \quad (3)$$

Da die Zeit zwischen zwei Stößen sehr gering ist, finden viele Stöße innerhalb einer üblichen Beobachtungsdauer von beispielsweise 1 s statt. Aufgrund der dadurch resultierenden großen Werte für n und m gilt für ihre Fakultäten die Stirlingsche Näherungsformel:

$$a! = (2\pi a)^{\frac{1}{2}} a^a e^{-a} \quad (4)$$

Womit man als Näherung der Wahrscheinlichkeit erhält:

$$P_{(n;m)} = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} e^{-\frac{m^2}{2n}} \quad (5)$$

Experimentell sind nun allerdings die Größen x und t leichter messbar als n und m . Es wird daher versucht, die Wahrscheinlichkeit durch diese Werte auszudrücken. Da in einem Zeitschritt immer ein Stoß erfolgt, heißt dass dass zwei ms nach gleich vielen Zeitschritten entweder beide gerade oder beide ungerade sind, daher gilt für Δm :

$$\Delta m = \pm 2 \quad (6)$$

Daher gilt für die Wahrscheinlichkeit:

$$P_{(n;m)} \frac{\Delta x}{2\delta} = P_{(n;m)} \Delta x \quad (7)$$

Durch einsetzen von $n = \frac{t}{\tau}$ und $m = \frac{x}{\delta}$, sowie durch Definition von $D \equiv \frac{\delta^2}{2\tau}$ erhält man für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens im Intervall $[x, x + \Delta x]$ nach der Zeit t die Formel:

$$P_{(n;m)} \Delta x = \frac{\Delta x}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (8)$$

Man erkennt die Form der Gaußverteilung. In allgemeiner Form schreibt diese sich:

$$G_{(x;\mu;\sigma)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\langle x \rangle - x)^2}{2\sigma^2}} \quad (9)$$

Wobei $\langle x \rangle$ den Mittelwert von x , und σ seine Standardabweichung beschreibt. Im betrachteten Fall gilt $\langle x \rangle = 0$ aufgrund der Symmetrie um 0, es gilt:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x P_{(x;t)} dx = 0 \quad (10)$$

Also wird die Bewegung von $\langle x \rangle$ nicht zureichend beschrieben. Dies leistet das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle x^2 \rangle$, welches im Falle der Gaußverteilung gerade mit der Varianz übereinstimmt, also auch die Breite der Verteilung bestimmt:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P_{(x;t)} dx = 2Dt^2 = \sigma^2 \quad (11)$$

Daraus folgt die Einstein-Smoluchowski-Gleichung:

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt^2} \quad (12)$$

Die also besagt, dass der mittlere Abstand des Partikels vom Ursprungsort mit der Quadratwurzel der Zeit steigt. Die Gleichung verallgemeinert man durch das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \dots$ leicht auf

mehrere Dimensionen. Die Isotropie der Brownschen Bewegung sorgt für die Gleichheit der Beträge der mittleren Abstandsquadrate aller Richtungen zu $2Dt$, woraus in zwei Dimensionen folgt:

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{4Dt} \quad (13)$$

Und in drei Dimensionen analog:

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{6Dt} \quad (14)$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient, er quantifiziert die Beweglichkeit eines Partikels im betrachteten Medium. Er kann auch geschrieben werden:

$$D = \frac{kT}{f} \quad (15)$$

Dabei ist k die Boltzmannkonstante, T die Temperatur des Mediums, und f der Reibungskoeffizient. Im Falle kugelförmiger Partikel mit dem Radius a in einem Medium der Viskosität η gilt nach Stokes:

$$f = 6\pi\eta a \quad (16)$$

Damit gilt für den Diffusionskoeffizienten:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (17)$$

Wird dieser in die Gleichung 13 eingesetzt, ergibt sich für das mittlere Verschiebungsquadrat eines kugelförmigen Partikels in zwei Dimensionen:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{4kT}{6\pi\eta a} t \quad (18)$$

Damit erhält man für den Wert der Boltzmannkonstante bei Kenntnis über die Werte T , η und a , und nach einer Messung des mittleren Verschiebungsquadrats unter den gewählten Parametern die Formel:

$$k = \frac{6\pi\eta a}{4Tt} \langle r^2 \rangle \quad (19)$$

2 Messungen

Alle hier aufgeführten Informationen und Messwerte wurden dem Video unter <https://www.youtube.com/watch?v=GF1f4gQBKu8> und der Beigabe unter https://www.physi.uni-heidelberg.de/Einrichtungen/AP/info/PAP2_2020/Messung%20223.dat am 07.04.2021 entnommen.

2.1 Material

- Durchlichtmikroskop „Motic B1“ mit CCD-Kamera
- Suspension kugelförmiger Partikel
- Computer
- Thermometer
- Objektivmikrometer



2.2 Messung



Zur Eichung des Maßstabs wird mit Immersionsöl versehenes Objektivmikrometer auf dem Mikroskoptisch platziert, und mit dem Messprogramm ein entsprechendes Bild aufgenommen, und im Messprogramm als Eichreferenz verarbeitet.



Für den Versuch wird eine Suspension von SiO_2 -Partikeln mit einem Durchmesser von $(755 \pm 30) \text{ nm}$ in Wasser verwendet. Die Temperatur der Suspension beträgt $(23,3 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$, mit geschätztem Fehler.

Zwischen einem mit einer Klebebandberandung entsprechend präparierten Objektträger und einem Deckglas wird die Suspension nach einer Versehung der Deckplatte mit einem Tropfen Immersionsöl in das Mikroskop eingeführt. Mit dem Messprogramm am Computer werden nun 154 Aufnahmen im Abstand 1 s gemacht. Diese Aufnahmen werden mit dem entsprechenden Messprogramm auf die x- und y-Position eines bestimmten Partikels über den gesamten Zeitverlauf hin ausgewertet.



3 Auswertung

Es werden nun die der oben bezeichneten Adresse zu entnehmenden Messdaten ausgewertet, der dafür genutzt Code orientiert sich stark an der Vorlage des Scripts².

3.1 Import und graphische Darstellung der Messdaten

Zunächst werden die Messdaten entsprechend importiert und umformatiert. Nun wird der Bewegungsverlauf des Teilchens durch Auftragung der Positionen auf ein zweidimensionales Raster visualisiert:

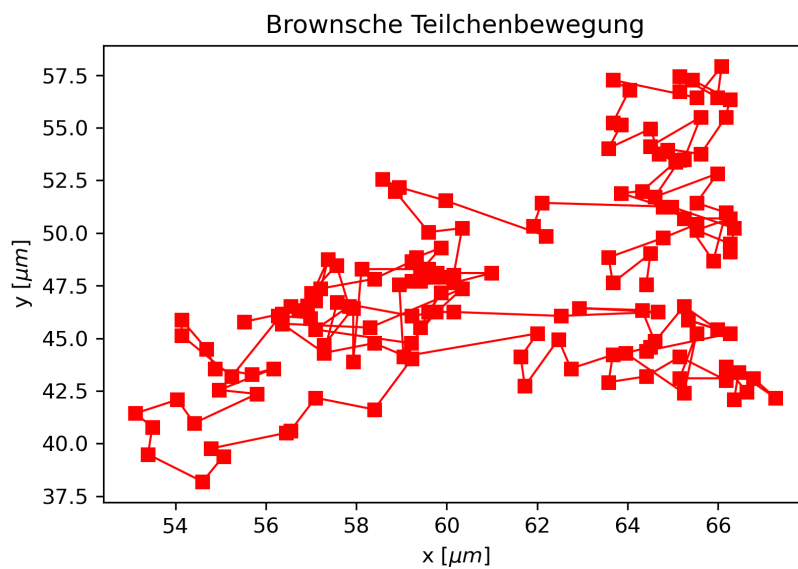


Abbildung 2: Zeitlicher Verlauf der Teilchenposition

3.2 Berechnung des mittleren Verschiebungsquadrates und seines Fehlers

Nun wird das mittlere Verschiebungsquadrat bestimmt. Dazu werden zunächst die verzeichneten Absolutkoordinaten in Koordinatenänderungen $\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$, für y analog, umgerechnet, und die Abstandsquadrate gebildet. Die so erhaltenen Werte werden gemittelt, der Fehler ergibt sich entsprechend aus der Standardabweichung, man erhält $\langle r^2 \rangle = (2,35 \pm 0,21) \mu\text{m}^2$ mit einem Mittelwert des Zeitintervalls von etwa $t = (1,057 \pm 0,049) \text{s}$.

Aus diesen Größen lässt sich nun nach (19) die Boltzmannkonstante berechnen. Den Fehler erhält man dabei durch quadratische Addition aller Relativfehler. Es werden die im Messprotokoll dokumentierten Parameter eingesetzt, die verwendete Viskosität von Wasser wird dabei dem Diagramm im Skript³ zu $\eta = (9,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{Pa}\cdot\text{s}$ mit geschätztem Ablesefehler entnommen. So kommt man zum Ergebnis $k = (1,24 \pm 0,14) \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$.

Es lässt sich außerdem nach (17) der Diffusionskoeffizient bestimmen. Wenn man diese Gleichung in (19) einsetzt, ergibt sich

$$D = \frac{\langle r^2 \rangle}{4t} \quad (20)$$

Den Fehler erhält man durch quadratische Addition der beiden Relativfehler, so ergibt sich $D = (5,56 \pm 0,56) \cdot 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$.

²Wagner, Jens: „Physikalisches Praktikum PAP 2.1 für Studierende der Physik“, 2019, S. 61 ff.

³Wagner, Jens: „Physikalisches Praktikum PAP 2.1 für Studierende der Physik“, 2019, S. 64

3.3 Kontrollverteilung



Es wird die Gültigkeit von Gleichung (8) überprüft, indem die Partikelverschiebungen in ein Histogramm eingetragen werden. Aufgrund der Isotropie dieser in x- und y-Richtung werden die Verschiebungen entlang beider Achsen in das gleiche Histogramm eingetragen. Man erhält das Histogramm:

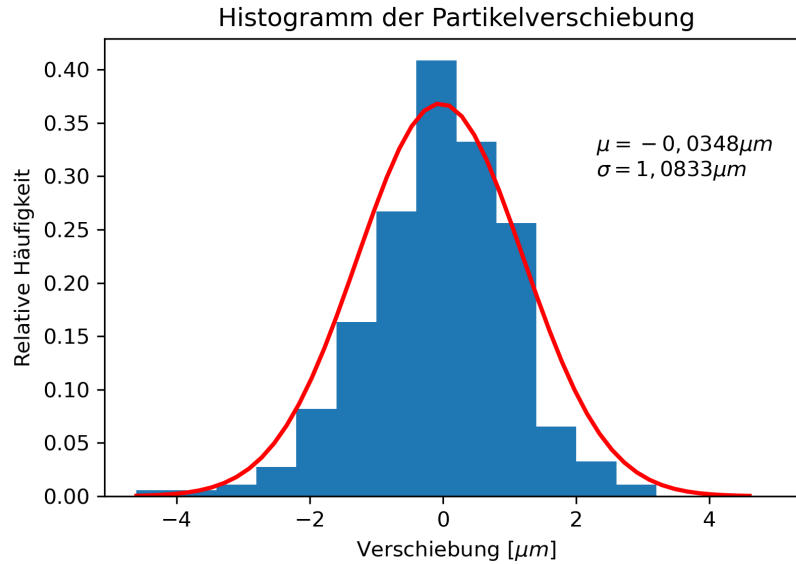


Abbildung 3: Histogramm der Partikelverschiebungen in x- und y-Richtung

3.4 Kumulative Verteilung der Wahrscheinlichkeitsquadrate

Das mittlere Verschiebungsquadrat ist nach Gleichung 12 zur Zeit proportional. Um diesen linearen Zusammenhang zu überprüfen, wird die kumulative Verschiebung über die Zeit aufgetragen, und eine lineare Funktion an die Datenpunkte gefittet:

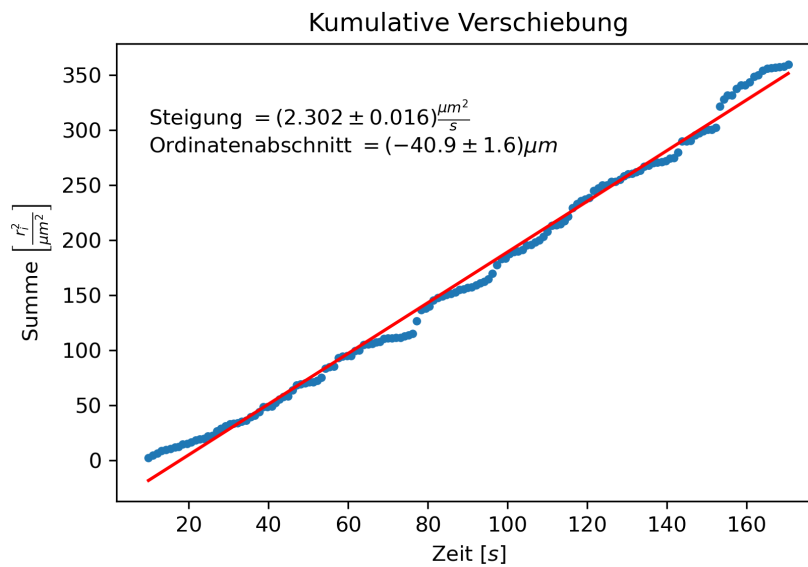


Abbildung 4: Kumulative Verschiebung eines Partikels

Mit den im Diagramm vermerkten Werten lässt sich nun erneut die Boltzmann- und die Diffusionskonstante bestimmen, denn es gilt für die Steigung m :

$$m = \frac{4kT}{6\pi\eta a} \quad (21)$$

Betrachtet man nun Gleichung (18), ergibt sich also:

$$k = \frac{6\pi\eta a}{4T} m \quad (22)$$

Womit sich die Boltzmannkonstante mit quadratischer Addition der Relativfehler bestimmt zu $k = (1,285 \pm 0,054) \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$.

Über (21) lässt sich außerdem die Diffusionskonstante bestimmen, mit (20) ergibt sich für sie:

$$D = \frac{m}{4} \quad (23)$$

Wobei hier der Fehler von m einfach skaliert wird. So erhält man den Wert $D = (5,755 \pm 0,040) \cdot 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$.

4 Zusammenfassung und Diskussion

4.1 Zusammenfassung

Im Versuch wurde die Brownsche Bewegung von kleinen Mikropartikeln beobachtet, vermessen und visualisiert. Es konnten aus diesen Messdaten durch zwei verschiedene Verfahren Werte für den Diffusionskoeffizienten und die Boltzmannkonstante gewonnen werden. Außerdem wurden die beobachteten Partikelverschiebungen auf ihre Kompatibilität mit der erwarteten Gaußverteilung überprüft.

Bei den Methoden der Bestimmung der Boltzmann- und der Diffusionskonstante ergaben sich durch die Auswertung des Verschiebungsquadrates direkt, und der Steigung der kumulativen Verschiebung die Werte mit Sigmaabweichungen:

Tabelle 1: Zusammenfassende Tabelle der Ergebnisse beider Methoden

	Verschiebungsquadratmethode	Steigungsmethode	σ -Abweichung
Boltzmannkonstante	$(1,24 \pm 0,14) \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$	$(1,285 \pm 0,054) \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$	0,300
Diffusionskoeffizient	$(5,56 \pm 0,56) \cdot 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	$(5,755 \pm 0,040) \cdot 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	0,347

4.2 Diskussion

Beim Vergleich der Ergebnisse untereinander fallen geringe Sigmaabweichungen von unter eins auf, was die Kompatibilität der Ergebnisse der Methoden untereinander bestätigt. Tatsächlich fallen die Fehler der Steigungsmethode jedoch etwas geringer aus als die der zuerst angewendeten, was auf eine höhere Genauigkeit hindeutet.

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse erfolgt nur für die Boltzmannkonstante, da hier der im SI-System exakt definierte Wert⁴ von $1,380\,649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ vorliegt. Der Wert aus der ersten Berechnung hat eine Sigmaabweichung von 1,005 von diesem Wert, jener aus der Steigungsrechnung weicht um $1,771\sigma$ ab. Besonders die erste Abweichung bleibt praktisch unter jeder relevanten Signifikanzschwelle, aber auch die zweite Abweichung ist noch nicht wirklich signifikant - Hier ist die hohe Abweichung auf den geringen Fehler zurückzuführen, da der Wert prinzipiell näher am Literaturwert liegt als jener aus der ersten Methode. Dies könnte auf eine leichte Unterschätzung des Fehlers hindeuten, allerdings ist in Anbetracht der geringen Abweichung hier keine starke Aussage möglich. Auffällig ist auch, dass beide Werte nach unten vom erwarteten Wert abweichen. Dies könnte aus einem systematischen Fehler herrühren, jedoch lässt sich für die zwei Werte alleine auch hier keine zu gehaltvolle Aussage treffen. Es könnten größere Messreihen durchgeführt werden, beispielsweise auch an mehreren Teilchen, siehe dazu auch unten.

⁴Vgl. <https://www.nist.gov/si-redefinition/meet-constants>, abgerufen am 08.04.2021

Betrachtet man nun den Vergleich der idealen Gaußkurve mit dem tatsächlichen Histogramm der Partikelverschiebungen, so ist eine gute Übereinstimmung erkennbar: Die Häufigkeit, beziehungsweise Wahrscheinlichkeit Entfernung des Partikels vom Ursprungsort für bestimmte Zeiten gleicht wie nach Formel (8) erwartet in guter Näherung der Gaußverteilung.

Prinzipiell ist ein Problem des Versuches, dass die Messungen an einem einzelnen Partikel erfolgten. Dadurch ist die Messung anfällig für eventuelle Abweichungen der Partikeleigenschaften, wie beispielsweise dem Radius. Ohne größeren Mehraufwand könnten auch, anstatt einen Partikel über 150 Messpunkte zu verfolgen, mehrere Teilchen vermessen, dafür aber die Zahl der Aufnahmen reduziert werden. Um die Genauigkeit der Ergebnisse zu verbessern, wären längere Messreihen von mehr Partikeln sinnvoll. Auch die Auswertung der Positionen per Hand ist fehleranfällig, hier könnte der Prozess durch einen entsprechenden Bilderkennungsalgorithmus schneller und zuverlässiger durchgeführt werden - Dies würde gleichzeitig die vor allem relevante Aufnahme von größeren Messreihen ermöglichen.

