

Brownse beweging

Inleiding

De twee diffusievergelijkingen

Uitdrukking voor de diffusiecoëfficiënt

Oplossing van de diffusievergelijking in één dimensie

Oplossing van de diffusievergelijking in twee dimensies

Uitbreiding naar drie dimensies

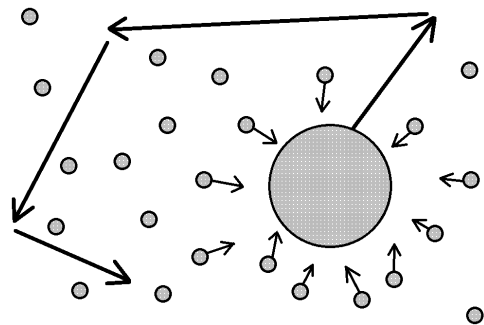
Getallenvoorbeeld

Schatters van σ^2 ($=2Dt$) en van σ uit verplaatsingen die optreden bij één tijdsduur

Beschrijving uitgevoerd experiment

Inleiding

Na het verbranden van bijvoorbeeld papier komen er kleine rookdeeltjes in de lucht. Deze rookdeeltjes zijn aan alle kanten omringt door een gigantisch groot aantal veel kleinere en veel lichtere luchtmoleculen die van alle kanten tegen de rookdeeltjes aan botsen. Zie de schematische weergave hiernaast. De grote grijze bol stelt een rookdeeltje voor. Maar, omdat er zowel van links als van rechts (en natuurlijk ook van onder en van



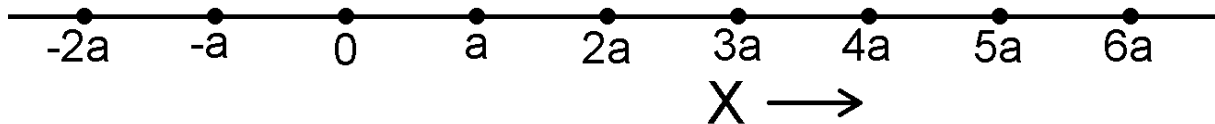
boven) ongeveer evenveel luchtmoleculen tegenaan botsen, komen de rookdeeltje nauwelijks in beweging. Deze compensatie is echter niet perfect, want het aantal luchtdeeltjes en ook hun snelheid kan verschillend zijn. Het gevolg van al die stootjes samen is dat de rookdeeltjes niet exact stilstaan maar een heel klein beetje heen en weer bewegen (met een veel lagere snelheid dan die van de luchtmoleculen). De langzame zig-zag-beweging van de rookdeeltjes wordt de 'Brownse beweging' genoemd en is met een microscoop waar te nemen. Dat komt in de eerste plaats doordat deze deeltjes groot genoeg zijn om met een microscoop waargenomen te kunnen worden en in de tweede plaats door het feit dat hun snelheid gering is en dus met het oog te volgen is. Overigens is de Brownse beweging niet alleen beperkt tot microscopisch kleine deeltjes in gassen (zoals lucht) maar ook in vloeistoffen.

Met een microscoop zijn de losse gasmoleculen en vloeistofmoleculen niet waarneembaar. De veel grotere (rook)deeltjes wel en worden 'Brownse' deeltjes genoemd. In de volgende tekst onderzoeken we hoe ver een bolvormig Browns deeltje zich gemiddeld kan verplaatsen binnen een gegeven tijdsduur.

In de volgende beschouwing worden allereerst de twee diffusievergelijkingen afgeleid: de zogenoemde eerste en tweede wet van Fick. Dit zijn partiële differentiaalvergelijkingen waar de kansdichtheid voor de aanwezigheid van een Browns deeltje aan moet voldoen. In de diffusievergelijkingen komt de zogenoemde 'diffusiecoëfficiënt' voor. Met gebruikmaking van de eerste wet van Fick wordt een uitdrukking voor de diffusiecoëfficiënt afgeleid. Vervolgens wordt de tweede wet van Fick opgelost in achtereenvolgens één en twee dimensies. Tenslotte worden wat praktische zaken belicht.

De twee diffusievergelijkingen

Laten we eerst naar het ééndimensionale geval kijken. De plaatscoördinaat is x . We nemen voorlopig aan dat de Brownse deeltjes alleen op discrete equidistante punten op de x -as kunnen zitten met een onderlinge afstand van a . De plaatscoördinaten van deze punten zijn dan $x = 0, x = a, x = -a, x = 2a, x = -2a$ enzovoort. Zie de onderstaande figuur.



Neem verder aan dat alle(!) Brownse deeltjes zich met een vaste regelmaat verplaatsen: één plaats naar rechts of naar links. De tijd tussen twee wisselmomenten is T . De kans dat een deeltje naar links gaat is even groot als de kans dat het deeltje naar rechts gaat.

We stellen geen beperking aan het aantal Brownse deeltjes per punt.

Laat $n(x,t)$ het aantal deeltjes zijn op plaats x en tijd t .

Bij de volgende beschouwing nemen we aan dat de waarden van a en T zeer klein zijn. Dit biedt de mogelijkheid om de grootheid $n(x,t)$ op te vatten als een continue functie van x en t .

Voor de partiële afgeleide van $n(x,t)$ naar t geldt:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{n(x, t+T) - n(x, t)}{T}$$

Voor de partiële afgeleide van $n(x,t)$ naar x geldt:

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{n(x+a, t) - n(x, t)}{a}$$

Voor de dubbele partiële afgeleide van $n(x,t)$ naar x geldt:

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \left[\frac{n(x+a, t) - n(x, t)}{a} - \frac{n(x, t) - n(x-a, t)}{a} \right] / a$$

Dit kan geschreven worden als:

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{n(x+a, t) + n(x-a, t) - 2n(x, t)}{a^2}$$

Met het bovenstaande gereedschap kunnen we de twee diffusiewetten afleiden. We leiden hierna eerst de 'tweede wet van Fick' af en daarna de 'eerste wet van Fick'.

Het aantal Brownse deeltjes op plaats x en tijd t is afkomstig van de Brownse deeltjes op het aangrenzende linker punt ($x-a$) en het aangrenzende rechter punt ($x+a$) een tijdstap T eerder. Ervan uitgaande dat elk Browns deeltje met een even grote kans naar links en naar rechts gaat, geldt

$$n(x,t) = n(x-a,t-T)/2 + n(x+a,t-T)/2$$

Ook geldt:

$$n(x,t-T) = n(x,t-T)/2 + n(x,t-T)/2$$

Als we van de laatste twee vergelijkingen de linker leden en de rechter leden van elkaar aftrekken, vinden we:

$$n(x,t) - n(x,t-T) = [n(x-a,t-T) + n(x+a,t-T) - 2 n(x,t-T)] / 2$$

Hieruit volgt:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{a^2}{2T} \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

We kunnen $a^2/2T$ vervangen door D : de zogenoemde 'diffusiecoëfficiënt' met als eenheid m^2/s . We krijgen dan de zogenoemde 'tweede wet van Fick'.

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}}$$

We kunnen de bovenstaande beschouwing op dezelfde manier uitvoeren voor het tweedimensionale en het driedimensionale geval. Neem bijvoorbeeld het tweedimensionale geval. De Brownse deeltjes bevinden zich dan op equidistante punten in het x - y -vlak waarbij de stapgrootte in zowel de x -richting als de y -richting gelijk is aan a . We stellen dat elk Browns deeltje op de wisselmomenten in slechts vier richtingen kan bewegen (twee langs de x -as en twee langs de y -as) over afstand a . Met $D = a^2/4T$ voor het tweedimensionale geval en $D = a^2/6T$ voor het driedimensionale geval vinden dan:

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} \right)}$$

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right)}$$

We keren weer terug naar het eendimensionale geval. In de volgende beschouwing definiëren we de 'diffusiesnelheid' j als de gemiddelde snelheid van de afzonderlijke Brownse deeltjes ten gevolge van concentratieverschillen. Als alle(!) Brownse deeltjes bij elk wisselmoment naar rechts zouden bewegen, zou gelden:

$$j = a/T$$

Als de concentratie van Brownse deeltjes uniform is (overall gelijk), bewegen er gemiddeld genomen evenveel deeltjes naar links als naar rechts en is de diffusiesnelheid nul. We moeten a/T dus nog vermenigvuldigen met een getal tussen -1 en 1 dat aangeeft welk percentage van de deeltjes voor een netto verplaatsing zorgt.

Tijdens het wisselmoment op tijdstip t bewegen er gemiddeld $n(x,t)/2$ deeltjes van plaats x naar $x+a$ en gemiddeld $n(x+a,t)/2$ deeltjes van plaats $x+a$ naar x . Het netto aantal deeltjes Δn dat van plaats x naar plaats $x+a$ gaat, is dan dus

$$\Delta n = [n(x,t) - n(x+a,t)] / 2.$$

Hieruit volgt:

$$\Delta n = \frac{-a \cdot \frac{\partial n}{\partial x}}{2}$$

Voor de diffusiesnelheid geldt dan: $j = (a/T) \cdot (\Delta n/n)$

Met $D = a^2 / 2T$ krijgen we dan uiteindelijk de 'eerste wet van Fick'.

$$j = -D \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \cdot \frac{1}{n}$$

Opmerking

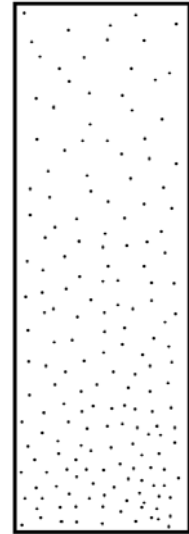
Bij het toepassen van de twee diffusiewetten van Fick vatten we n op als de concentratie van het aantal Brownse deeltjes (het aantal deeltjes per volume-eenheid). In het geval van slechts één Browns deeltje wordt n de waarschijnlijkheidsdichtheid om het deeltje op een bepaalde plek aan te treffen.

Uitdrukking voor de diffusiecoëfficiënt

In de figuur hiernaast is een verzameling identieke deeltjes afgebeeld die in een uniform gravitatieveld een thermische warmtebeweging uitvoeren. De massa van de deeltjes is m . Volgens de barometrische hoogteformule geldt voor de concentratie n van de deeltjes (n = het aantal deeltjes per volume-eenheid):

$$n = n_0 e^{-mgh / kT}$$

Hierin is n_0 de waarde van n op hoogte $h = 0$. Verder zijn g de gravitatieversnelling, k de constante van Boltzmann en T de absolute temperatuur die we constant veronderstellen. Bij een grotere hoogte is de zwaarte-energie mgh van de deeltjes groter en de concentratie n dus lager.



Als de toestand van de verzameling deeltjes stationair is, wijst de diffusiesnelheid naar boven. De diffusiesnelheid wijst immers altijd in de richting van afnemende concentratie. Met behulp van de eerste wet van Fick vinden we dan:

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial h} \cdot \frac{1}{n} = -Dn \cdot (-mg / kT) \cdot \frac{1}{n} = \frac{Dmg}{kT}$$

Nu beperken we ons verder tot bolvormige Brownse deeltjes met straal R die omringd zijn door veel kleinere gasmoleculen of vloeistofmoleculen. Ten gevolge van de zwaartekracht zullen de Brownse deeltjes naar beneden zakken met de zogenoemde 'driftsnelheid' v . Volgens de wet van Stokes (die toepasbaar is bij laminaire stroming) ondervindt een bol, die zich met constante snelheid v door een vloeistof of gas beweegt, een wrijvingskracht die gelijk is aan $6\pi\eta Rv$. Hierin is η de dynamische viscositeit van de vloeistof of het gas is en R de straal van de bol. Als we de wrijvingskracht even groot stellen aan de zwaartekracht op het Brownse deeltje, geldt voor de driftsnelheid:

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta R}$$

In de stationaire toestand is er gemiddeld geen netto verplaatsing van de Brownse deeltjes. Dat wil zeggen dat de diffusiesnelheid (omhoog gericht) even groot is als de driftsnelheid (omlaag gericht). Hieruit volgt:

$$\frac{Dmg}{kT} = \frac{mg}{6\pi\eta R}$$

Hieruit volgt:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}$$

Dit is de zogenoemde Stokes-Einstein relatie. Merk op dat de eenheid van D gelijk is aan m^2/s , hetgeen in overeenstemming is met het voorgaande.

Oplossing van de diffusievergelijking in één dimensie

Bij de volgende beschouwing beperken we ons tot het ééndimensionale geval. Als gedachtenexperiment zou je op tijd $t = 0$ zeer veel identieke Brownse deeltjes in de oorsprong van de x -as kunnen plaatsen ($x = 0$). Vanaf dit startmoment verspreiden ze zich dan over een groter gebied rond de oorsprong. De concentratie van deeltjes op plaats x en tijd t kan met de tweede diffusiewet van Fick berekend worden.

Wij zijn met name geïnteresseerd in het gedrag van één Browns deeltje. De concentratie van deeltjes gaat dan over in de kansdichtheid $n(x,t)$ om het deeltje op plaats x en tijd t aan te treffen. Voor $n(x,t)$ geldt de volgende uitdrukking.

$$n(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

Het is eenvoudig om na te gaan dat deze functie aan de tweede wet van Fick voldoet. Daarvoor rekenen we eerst de volgende partiële afgeleiden uit.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = n\left(\frac{-1}{2t}\right) + n\left(\frac{x^2}{4Dt^2}\right)$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} = n\left(\frac{-2x}{4Dt}\right) = n\left(\frac{-x}{2Dt}\right)$$

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = n\left(\frac{-1}{2Dt}\right) + n\left(\frac{x^2}{4D^2t^2}\right)$$

De tweede wet van Fick in één dimensie luidt:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

Substitutie van de bovenstaande afgeleiden geeft:

$$n\left(\frac{-1}{2t}\right) + n\left(\frac{x^2}{4Dt^2}\right) = Dn\left(\frac{-1}{2Dt}\right) + Dn\left(\frac{x^2}{4D^2t^2}\right)$$

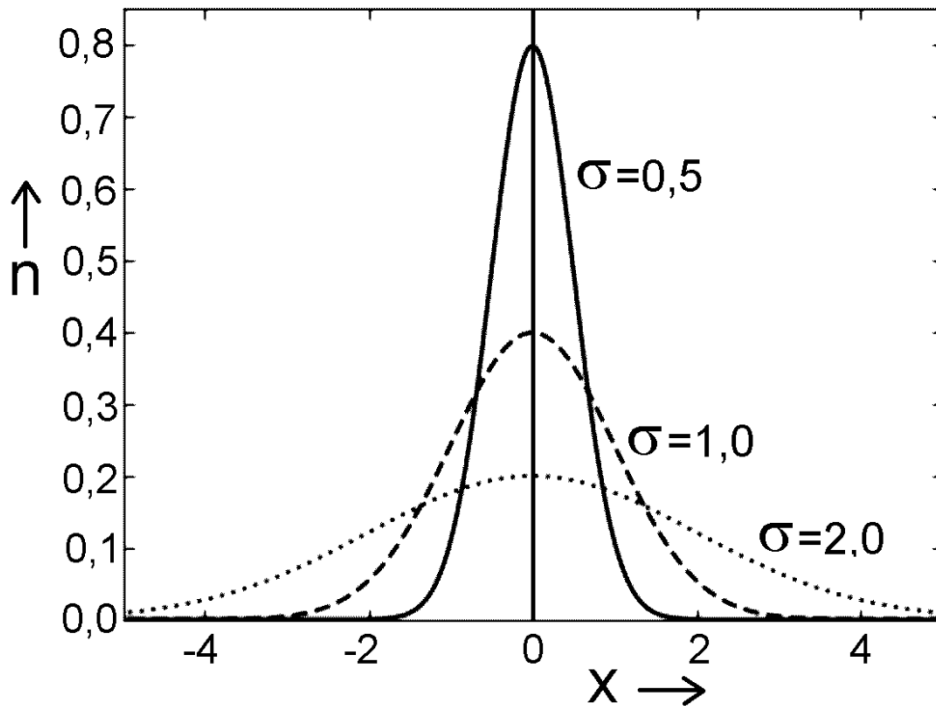
Het linker lid van de vergelijking is inderdaad gelijk aan het rechter lid.

De bovenstaande uitdrukking voor $n(x,t)$ heeft dezelfde vorm als de Gaussverdeling (normale verdeling) in de statistiek waarbij σ^2 de zogenoemde 'variantie' is. Als we deze σ^2 gebruiken, krijgen we de volgende uitdrukking voor n .

$$n(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad \text{met} \quad \sigma^2 = 2Dt$$

In alles wat hierna volgt, heeft σ^2 de betekenis van $2Dt$.

De volgende figuur geeft voor verschillende tijdstippen (eigenlijk voor verschillende σ -waarden) het verloop van $n(x,t)$ als functie van x .



Uiteraard is de oppervlakte onder elke grafiek gelijk aan 1. Wiskundig kan dat als volgt worden weergegeven.

$$\int_{-\infty}^{\infty} n(x,t) dx = 1$$

Als het Brownse deeltje zich op een bepaald moment in de oorsprong van de x -as bevindt, zal het zich na zekere tijd op plaats x bevinden.

De gemiddelde waarde (beter: verwachtingswaarde) van x is dan nog steeds nul want het deeltje heeft evenveel kans om naar links of naar rechts te bewegen.

De gemiddelde waarde (beter: verwachtingswaarde) van het kwadraat van x komt bij de Gaussverdeling overeen met de variantie σ^2 .

We kunnen dit als volgt kort weergeven.

$$\begin{aligned} E(x) &= 0 \\ E(x^2) &= \sigma^2 \end{aligned}$$

Als we ons beperken tot bolvormige Brownse deeltjes met straal R , kunnen we de gevonden uitdrukking voor de diffusiecoëfficiënt gebruiken en vinden dan de volgende uitdrukking voor $E(x^2)$.

$$E(x^2) = \sigma^2 = \frac{kT}{3\pi\eta R} \cdot t$$

In het rechter lid is k de constante van Boltzmann, T de absolute temperatuur, η de dynamische viscositeit van het medium waar het Brownse deeltje zich in bevindt.

Oplossing van de diffusievergelijking in twee dimensies

We gaan de bovenstaande theorie uitbreiden naar twee dimensies. Allereerst voeren we de twee ééndimensionale kansdichtheidsfuncties $n_x(x,t)$ en $n_y(y,t)$ in, namelijk voor de x-richting en voor de y-richting. Het nut hiervan zal spoedig blijken. Bij de volgende analyse geldt steeds: $\sigma^2 = 2Dt$.

Er geldt:

$$n_x(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$$

en

$$n_y(y,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}}$$

We stappen nu over op het tweedimensionale geval. We introduceren de grootheid $n_{xy}(x,y,t)$ die de kansdichtheid weergeeft om het Brownse deeltje op plaats (x,y) aan te treffen op tijdstip t . Zoals zal blijken, geldt voor deze kansdichtheid:

$$n_{xy}(x,y,t) = n_x(x,t) \cdot n_y(y,t) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2} - \frac{y^2}{2\sigma^2}}$$

Allereerst bewijzen we dat $n_{xy}(x,y,t)$ voldoet aan de tweede diffusiewet van Fick in twee dimensies.

De functie $n_x(x,t)$ voldoet aan

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

De functie $n_y(y,t)$ voldoet aan

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial y^2}$$

De tweede wet van Fick in twee dimensies luidt:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial y^2}$$

Als we $n_{xy} = n_x \cdot n_y$ substitueren in de tweede wet van Fick, krijgen we:

$$n_y \frac{\partial n_x}{\partial t} + n_x \frac{\partial n_y}{\partial t} = n_y D \cdot \frac{\partial^2 n_x}{\partial x^2} + n_x D \cdot \frac{\partial^2 n_y}{\partial y^2}$$

Omdat de linker en rechter kant van de vergelijking gelijk zijn, voldoet de bovenstaande functie n_{xy} dus inderdaad aan de tweede diffusiewet van Fick.

Het totaal aantal deeltjes is gelijk aan 1. Dat volgt uit de onderstaande integraal.

$$\int_{-\infty}^{\infty} n_{XY}(x, y, t) dx dy = \int_{-\infty}^{\infty} n_X(x, t) dx \int_{-\infty}^{\infty} n_Y(y, t) dy = 1 \cdot 1$$

We gaan nu over op de kansdichtheidsfunctie $n_r(r, t)$ die aangeeft hoe groot de kans is om het deeltje op afstand r aan te treffen op tijdstip t .

Voor n_r geldt:

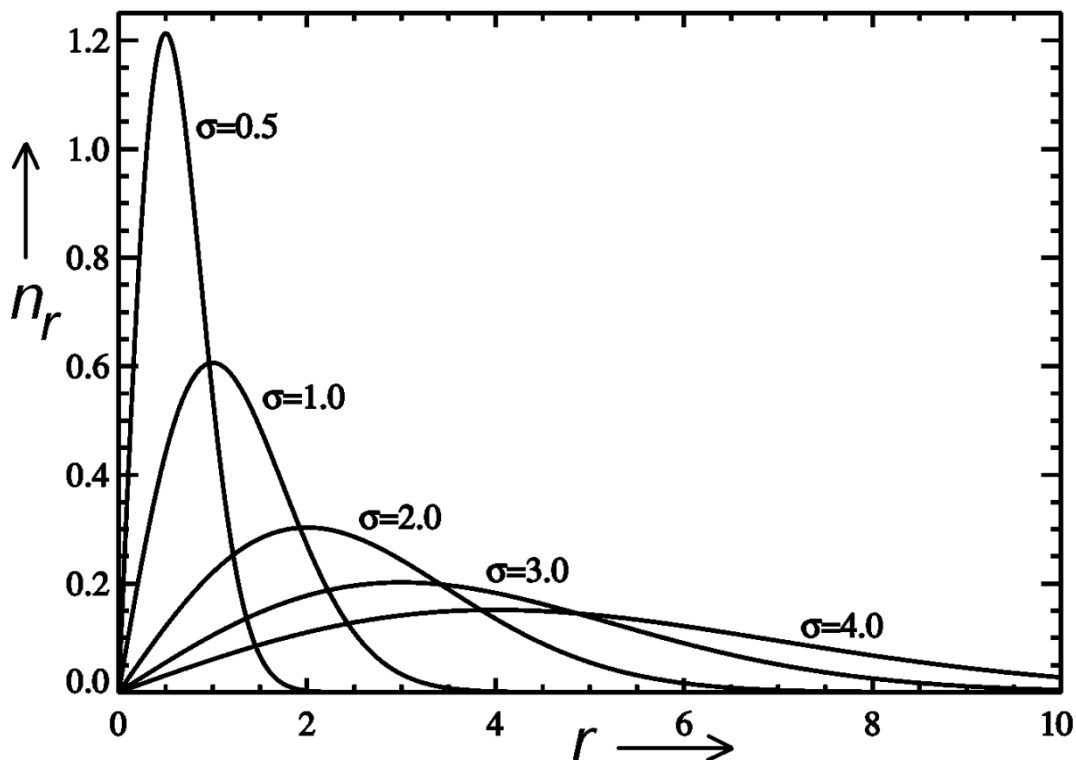
$$n_r(r, t) = 2\pi r \cdot n_{xy}(x, y, t).$$

Bedenk hierbij dat in het x-y-vlak alle punten tussen r en $r+dr$ in een cirkelboog liggen. Voor $n_r(r, t)$ geldt dan de zogenoemde 'Rayleighverdeling'.

$$n_r(r, t) = \frac{r}{\sigma^2} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \quad \text{met} \quad \sigma^2 = 2Dt$$

Merk op dat de coördinaten x en y zowel positief als negatief kunnen zijn terwijl r nooit negatief is. De gemiddelde waarden van x en y zijn nul en de gemiddelde waarde van r is altijd positief. In symbolen wordt dit: $E(x) = 0$, $E(y) = 0$ en $E(r)$ is groter dan 0.

De volgende figuur geeft voor verschillende tijdstippen (eigenlijk voor verschillende σ -waarden) het verloop van $n_r(r, t)$ als functie van r .



De volgende integraal geeft aan dat er precies één deeltje is, zoals te verwachten was.

$$\int_0^{\infty} n_r(r, t) dr = \frac{1}{\sigma^2} \int_0^{\infty} r \cdot e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} dr = 1$$

De gemiddelde waarde van de verplaatsing r wordt met $E(r)$ aangegeven en kan als volgt uitgerekend worden.

$$E(r) = \int_0^{\infty} r \cdot n_r(r, t) dr = \frac{1}{\sigma^2} \int_0^{\infty} r^2 \cdot e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} dr = \sigma \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}$$

De gemiddelde waarde van het kwadraat van de verplaatsing wordt met $E(r^2)$ aangegeven en kan als volgt uitgerekend worden.

$$E(r^2) = \int_0^{\infty} r^2 \cdot n_r(r, t) dr = \frac{1}{\sigma^2} \int_0^{\infty} r^3 \cdot e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} dr = 2\sigma^2$$

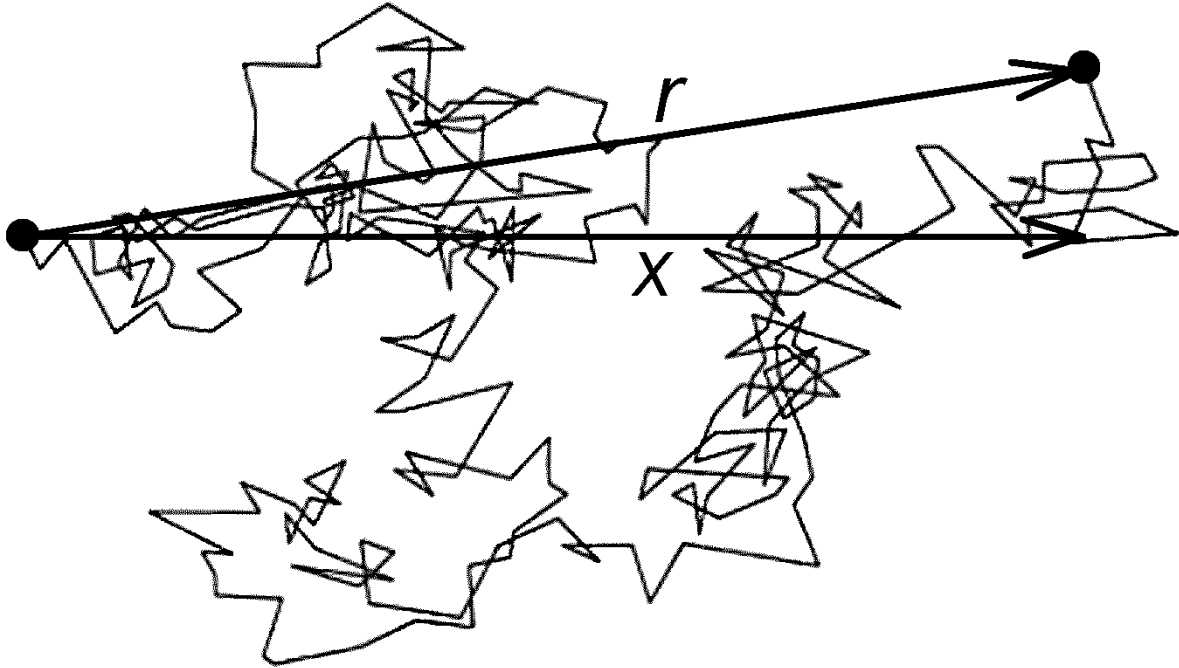
Samengevat geldt:

$E(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \sigma$ $E(r^2) = 2\sigma^2$

Als we ons beperken tot bolvormige Brownse deeltjes met straal R , kunnen we de eerder gevonden uitdrukking voor de diffusiecoëfficiënt gebruiken en vinden dan de volgende uitdrukking voor $E(r)$ en $E(r^2)$.

$E(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \sigma = \sqrt{\frac{\pi kT}{6\pi\eta R}} \cdot t$ $E(r^2) = 2\sigma^2 = \frac{2kT}{3\pi\eta R} \cdot t$

Merk op dat $E(r^2)$ twee keer zo groot is als de hiervoor gevonden waarde van $E(x^2)$ in één dimensie. Dit is te begrijpen als je je realiseert dat de beweging in de x-richting geheel onafhankelijk is van de beweging in de y-richting. De factor 2 volgt dan uit de wet van Pythagoras. Zie ook de onderstaande figuur die het afgelegde pad van een Browns deeltje weergeeft. In de figuur zijn x en r aangegeven.



Uitbreiding naar drie dimensies

We kunnen op dezelfde manier van twee naar drie dimensies gaan als dat we hiervoor van één dimensie naar twee dimensies zijn gegaan. Aldus krijgen we dan de kansdichtheidsfunctie $n_{xyz}(x,y,z,t)$. Opnieuw kunnen we dan $E(r)$ en $E(r^2)$ berekenen. Zoals te verwachten valt, is $E(r^2)$ dan drie keer zo groot als $E(x^2)$ in één dimensie. Belangrijk daarbij is om je te realiseren dat de beweging in de drie richtingen x , y en z onafhankelijk van elkaar zijn.

Bij het bestuderen van de Brownse beweging met een microscoop is het tweedimensionale geval het belangrijkste, omdat je Brownse deeltjes volgt binnen het focusvlak van de microscoop. Daarom werken we het driedimensionale geval niet verder uit.

Getallenvoorbeeld

In het volgende voorbeeld rekenen we een aantal waarden uit in de situatie dat zich bolletjes met een diameter van 1 micrometer in water van 20 °C bevinden.

Water heeft bij 20 °C een dynamische viscositeit van $\eta = 1,0$ mPas.

Hierbij staat mPas voor millipascalseconde. De viscositeit daalt snel bij toenemende temperatuur. Zo is de viscositeit van water bij 25 °C en 30 °C respectievelijk 0,89 mPas en 0,80 mPas.

De absolute temperatuur bedraagt $T = 293$ K.

De constante van Boltzmann is $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

Voor de diffusiecoëfficiënt geldt dan:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot \pi \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \cdot 10^{-6}} = 43 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$$

Als we de bolletjes 1,0 minuut laten diffunderen, geldt voor de variantie σ^2 :

$$\sigma^2 = 2Dt = 2 \cdot 43 \cdot 10^{-14} \cdot 60 = 51 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$$

Voor de verwachtingswaarde van de verplaatsing in een plat vlak geldt dan:

$$E(r) = \sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}} = \sqrt{51} \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{\pi}{2}} = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Voor de verwachtingswaarde van het kwadraat van de verplaatsing in een plat vlak geldt dan:

$$E(r^2) = 2 \cdot \sigma^2 = 2 \cdot 51 \cdot 10^{-12} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$$

Merk op dat als de temperatuur stijgt, η daalt en daarmee D en σ^2 stijgen. Kortom, de Brownse deeltjes worden dan beweeglijker.

Schatters van σ^2 ($=2Dt$) en van σ uit verplaatsingen die optreden bij één tijdsduur

Stel dat je van een Browns deeltje n keer de verplaatsing x (eendimensionaal) en/of r (tweedimensionaal) meet die optreedt binnen een vaste tijdsduur. Er liggen dan twee schatters voor σ^2 voor de hand die hierna schatter 1 en schatter 2 genoemd worden. Met de schatting voor σ^2 kunnen we de constante van Boltzmann bepalen. In de onderstaande analyse is Σ het sommatieteken. Intuïtief kun je aanvoelen dat hoe groter het aantal metingen is (dus hoe groter n is), des te nauwkeuriger de schatting is.

Schatter 1 (uit metingen in één dimensie) voor σ^2 is: $(1/n) \cdot \Sigma x^2$

Verderop worden de volgende eigenschappen bewezen.

- 1) Deze schatter is zuiver want zijn verwachtingswaarde is gelijk aan σ^2 .
- 2) De variantie van de schatter is $(2/n)\sigma^4$

De spreiding van de schatter is dan dus $\sigma^2 \cdot \sqrt{(2/n)}$. De relatieve fout is dan $\sqrt{(2/n)}$.

Schatter 2 (uit metingen in een plat vlak) voor σ^2 is: $(1/2n) \cdot \Sigma r^2$

Verderop worden de volgende eigenschappen bewezen.

- 1) Deze schatter is zuiver want zijn verwachtingswaarde is gelijk aan σ^2 .
- 2) De variantie van de schatter is $(1/n)\sigma^4$

De spreiding van de schatter is dan dus $\sigma^2 \cdot \sqrt{(1/n)}$. De relatieve fout is dan $\sqrt{(1/n)}$.

Beide schatters zijn zuiver. Schatter 2 heeft echter een kleinere spreiding en is daarmee superieur. Stel dat je de waarde van σ^2 wilt bepalen met schatter 2 en dat je een foutmarge van 10% accepteert. Er geldt dan $\sqrt{(1/n)} = 0,1$. Je moet dan 100 metingen van r doen ($n = 100$).

Naast de hierboven gepresenteerd twee schatters voor σ^2 ligt er een schatter voor σ voor de hand. Deze noemen we schatter 3.

Schatter 3 (uit metingen in een plat vlak) voor σ is: $\sqrt{(2/\pi)} \cdot (1/n) \cdot \Sigma r$

Verderop worden de volgende eigenschappen bewezen.

- 1) Deze schatter is zuiver want zijn verwachtingswaarde is gelijk aan σ .
- 2) De variantie van de schatter is $(4/\pi - 1) \cdot (1/n) \cdot \sigma^2 = (0,27/n) \cdot \sigma^2$.

De spreiding van de schatter is dan dus $\sigma \cdot \sqrt{(0,27/n)}$.

De relatieve fout is dan dus $\sqrt{(0,27/n)}$.

Om schatter 3 met schatter 2 te vergelijken, moeten we schatter 3 kwadrateren.

De relatieve fout wordt dan verdubbeld en bedraagt $2\sqrt{(0,27/n)} = \sqrt{(1,1/n)}$.

Dit is net iets ongunstiger dan de relatieve fout van schatter 2.

Bij de volgende bewijzen maken we gebruik van de onderstaande algemene eigenschappen. Stel dat x een stochastische variabele is. Dan is $E(x)$ de verwachtingswaarde van x en $\text{var}(x)$ de variantie van x .

Per definitie geldt $\text{var}(x) = E[(x - E(x))^2]$.

We kunnen de variantie herschrijven als $\text{var}(x) = E(x^2) - E(x)^2$.

Als $a = \text{constant}$ geldt: $\text{var}(a \cdot x) = a^2 \cdot \text{var}(x)$.

De stochastische variabelen x en y zijn onafhankelijk als de uitkomsten van x niet worden beïnvloed door de uitkomsten van y , en omgekeerd.

Als x en y onafhankelijk zijn, gelden $E(x \cdot y) = E(x) \cdot E(y)$ en $\text{var}(x+y) = \text{var}(x) + \text{var}(y)$.

Bewijzen schatter 1

Uitgangspunten:

$$E(x^2) = \sigma^2$$

$$E(x^4) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = 3\sigma^4$$

De schatter is zuiver want: $E[(1/n) \cdot \Sigma x^2] = (1/n) \cdot \Sigma E(x^2) = (1/n) \cdot n \cdot E(x^2) = \sigma^2$.

Voor het berekenen van de variantie van de schatter gebruiken we:

$$\text{Var}(x^2) = E(x^4) - E(x^2)^2 = 3\sigma^4 - \sigma^4 = 2\sigma^4$$

Voor de variantie van de schatter geldt dan:

$$\text{Var}[(1/n)\Sigma x^2] = (1/n^2) \text{var}[x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 \dots] = (1/n^2) \cdot n \cdot 2\sigma^4 = (2/n)\sigma^4$$

Bewijzen schatter 2

Uitgangspunten:

$$E(r^2) = 2\sigma^2$$

$$E(r^4) = \frac{1}{\sigma^2} \int_0^{\infty} r^5 e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} dr = 8\sigma^4$$

De schatter is zuiver want: $E[(1/2n) \cdot \Sigma r^2] = (1/2n) \cdot \Sigma E(r^2) = (1/2n) \cdot n \cdot E(r^2) = \sigma^2$.

Voor het berekenen van de variantie van de schatter gebruiken we:

$$\text{Var}(r^2) = E(r^4) - E(r^2)^2 = 8\sigma^4 - 4\sigma^4 = 4\sigma^4$$

Als alternatief voor de laatste regel: $r^2 = x^2 + y^2$ en omdat x en y onafhankelijk zijn geldt $\text{var}(r^2) = \text{var}(x^2 + y^2) = \text{var}(x^2) + \text{var}(y^2) = 2 \cdot \text{var}(x^2) = 4\sigma^4$.

Voor de variantie van de schatter geldt dan:

$$\text{Var}[(1/2n)\Sigma r^2] = (1/4n^2) \text{var}[r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 \dots] = (1/4n^2) \cdot n \cdot 4\sigma^4 = (1/n)\sigma^4$$

Bewijzen schatter 3

Uitgangspunten: $E(r) = \sqrt{(\pi/2)} \cdot \sigma$.

De schatter is zuiver want:

$$E[\sqrt{(2/\pi)} \cdot (1/n) \cdot \Sigma r] = \sqrt{(2/\pi)} \cdot (1/n) \cdot \Sigma E(r) = \sqrt{(2/\pi)} \cdot (1/n) \cdot n \cdot E(r) = \sqrt{(2/\pi)} \cdot \sqrt{(\pi/2)} \cdot \sigma = \sigma$$

Voor het berekenen van de variantie van de schatter gebruiken we:

$$\text{Var}(r) = E(r^2) - E(r)^2 = 2\sigma^2 - (\pi/2) \cdot \sigma^2 = (2-\pi/2) \cdot \sigma^2$$

Voor de variantie van de schatter geldt dan:

$$\begin{aligned} \text{Var}[\sqrt{(2/\pi)} \cdot (1/n) \cdot \Sigma r] &= (2/\pi) \cdot (1/n^2) \cdot \text{var}(\Sigma r) = (2/\pi) \cdot (1/n^2) \cdot n \cdot \text{var}(r) \\ &= (2/\pi) \cdot (1/n) \cdot (2-\pi/2) \cdot \sigma^2 = (4/\pi - 1) \cdot (1/n) \cdot \sigma^2. \end{aligned}$$

Beschrijving uitgevoerd experiment

Als voorbeeld is het onderstaande experiment uitgevoerd met polystyreenbolletjes (diameter 1 micron) in water. In het experiment is 34 keer de beweging van een polystyreen bolletje in het horizontale vlak gevolgd gedurende 30 s. Deze 34 meetseries worden later gemiddeld. Hierbij is gebruik gemaakt van een microscoop en een document camera die het microscoopbeeld op een monitor afbeeldde. De schaal van het monitorbeeld is met behulp van een objectmicrometer vastgelegd. Hierbij komt 10 micrometer (de afstand tussen de streepjes van de objectmicrometer) overeen met 5,0 cm.

De lengte van elke meetserie is beperkt tot 30 s om het effect van stroming klein te houden. De afgelegde afstand ten gevolge van stroming is namelijk evenredig met de tijd en ten gevolge van de Brownse beweging evenredig met de wortel uit de tijd.

Bij elk bolletje is op vaste tijdstippen ($t = 0$ s, $t = 5$ s, $t = 10$ s enzovoort) de verplaatsing r (gerekend ten opzichte van het startpunt) gemeten. Dat geeft 6 meetpunten. Dat proces wordt 34 keer herhaald. Zie het hieronder afgebeelde Excelblad. Vervolgens is op elk tijdstip het gemiddelde van het kwadraat van de verplaatsingen berekend. Vervolgens is in een diagram het gemiddelde van het kwadraat van de verplaatsingen uitgezet tegen de tijd. Volgens de onderstaande formule volgt uit de steilheid van de grafiek de constante van Boltzmann.

$$\frac{1}{n} \sum r^2 = \frac{2kT}{3\pi\eta R} \cdot t$$

Uit de vergelijking van de trendlijn volgt

$$\frac{2kT}{3\pi\eta R} = 1,87 \cdot 10^{-12}$$

Aangenomen dat $T = 298$ K en $\eta = 0,89$ mPas volgt hieruit dat $k = 1,3 \cdot 10^{-23}$ J/K. Dit is iets lager dan de literatuurwaarde ($1,4 \cdot 10^{-23}$ J/K). Merk op dat de viscositeit van water sterk afhankelijk is van de temperatuur (bij kamertemperatuur ongeveer 2% daling per graad Celsius stijging). Zie de tabel aan het eind.

1 cp = 1 centipoise
1 cp = 1 mPa.s

THE VISCOSITY OF WATER 0°C TO 100°C

Contribution from the National Bureau of Standards, not subject to copyright.

°C	η(cp)	°C	η(cp)	°C	η(cp)	°C	η(cp)
0	1.787	26	0.8705	52	0.5290	78	0.3638
1	1.728	27	.8513	53	.5204	79	.3592
2	1.671	28	.8327	54	.5121	80	.3547
3	1.618	29	.8148	55	.5040	81	.3503
4	1.567	30	.7975	56	.4961	82	.3460
5	1.519	31	.7808	57	.4884	83	.3418
6	1.472	32	.7647	58	.4809	84	.3377
7	1.428	33	.7491	59	.4736	85	.3337
8	1.386	34	.7340	60	.4665	86	.3297
9	1.346	35	.7194	61	.4596	87	.3259
10	1.307	36	.7052	62	.4528	88	.3221
11	1.271	37	.6915	63	.4462	89	.3184
12	1.235	38	.6783	64	.4398	90	.3147
13	1.202	39	.6654	65	.4335	91	.3111
14	1.169	40	.6529	66	.4273	92	.3076
15	1.139	41	.6408	67	.4213	93	.3042
16	1.109	42	.6291	68	.4155	94	.3008
17	1.081	43	.6178	69	.4098	95	.2975
18	1.053	44	.6067	70	.4042	96	.2942
19	1.027	45	.5960	71	.3987	97	.2911
20	1.002	46	.5856	72	.3934	98	.2879
21	0.9779	47	.5755	73	.3882	99	.2848
22	.9548	48	.5656	74	.3831	100	.2818
23	.9325	49	.5561	75	.3781		
24	.9111	50	.5468	76	.3732		
25	.8904	51	.5378	77	.3684		

The above table was calculated from the following empirical relationships derived from measurements in viscometers calibrated with water at 20°C (and one atmosphere), modified to agree with the currently accepted value for the viscosity at 20° of 1.002 cp:

$$0^\circ \text{ to } 20^\circ\text{C: } \log_{10} \eta_r = \frac{1301}{998.333 + 8.1855(T-20) + 0.00585(T-20)^2} - 3.30233$$

(R. C. Hardy and R. L. Cottingham, J.Res.NBS 42, 573 (1949).)

$$20^\circ \text{ to } 100^\circ\text{C: } \log_{10} \frac{\eta_r}{\eta_{20}} = \frac{1.3272(20-T) - 0.001053(T-20)^2}{T + 105}$$

(J. F. Swindells, NBS, unpublished results.)