

F4110  
Fyzika atomárních soustav  
letní semestr 2005 - 2006

II.

**Tepelné fluktuace: Brownův pohyb**

KOTLÁŘSKÁ 23. ÚNORA 2006

# Úvodem

- Dnes: Důležitá otázka bez Planckovy konstanty
- Přímé pozorování molekulárního chaosu
- Jedna třetina toho Einsteinova zázračného roku
- Odvoláme se na kinetickou teorii ideálního plynu a zobecníme trochu
  - Ne jen rovnovážné vlastnosti, ale také jejich fluktuace a stochastická dynamika

## *Makrosvět, mesosovět, mikrosvět*

Na přelomu 19. a 20 století bylo ještě běžné mluvit o „atomové hypotéze“ Atomy a molekuly platily za nepozorovatelné. Teprve začátkem 20. století bylo toto cliché prolomeno několika experimenty s mesoskopickými objekty. Ty vedly k Nobelovým cenám.

# *Prostředník -- mesoskopický objekt*

Základní myšlenka:

prostředník -- mesoskopický objekt může zároveň vykazovat

- některé vlastnosti společné s makrosvětem, být pozorován a ovlivňován
- některé vlastnosti společné s mikrosvětem, na které tím dosáhneme



Dva případy použití

1. R. Millikan měřil elementární náboj na kapičkách oleje vzájemně se ve vzduchu. Elektrická síla a gravitační síla na kapičku byly srovnatelné

mikro    $eE \square mg$    makro

2. J. Perrin měřil Avogadrovu konstantu: pozoroval koloidní suspenze. Koloidní částice byly viditelné mikroskopem, ale podléhaly vlivu molekulárního chaosu.

- Barometrická formule
- Brownův pohyb 2D

Myšlenka byla ale Einsteinova

# *Barometrická formule*

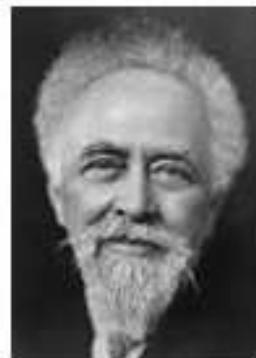
Klíčová myšlenka: částice koloidu jsou dost malé na to, aby v tepelné rovnováze s matečnou kapalinou tvořily „plyn“ (... malá koncentrace) a řídíly se Boltzmannovým rozdělením pro plyny ve vnějším poli

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \propto e^{-(\frac{1}{2}mv^2 + U(\mathbf{r}))/k_B T}$$

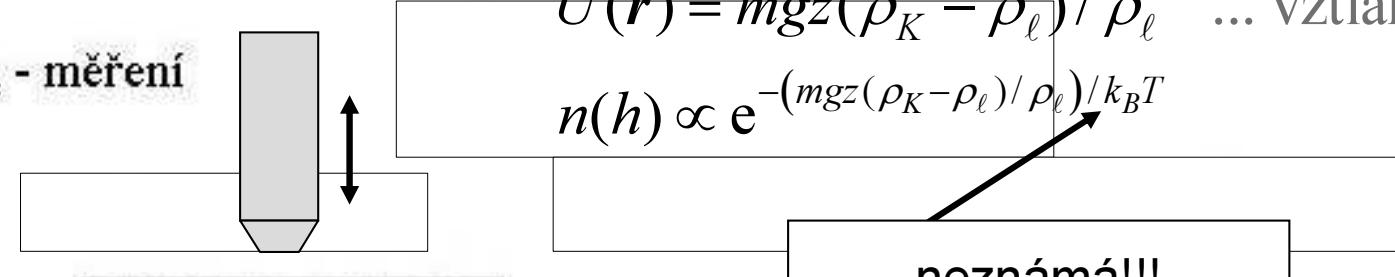
$$R = k_B \cdot N_A$$

Pro koloidní částice (gumiguty) v kapalině a poli tíže

1908 Perrin - měření



Jean Baptiste Perrin  
(1870-1942)



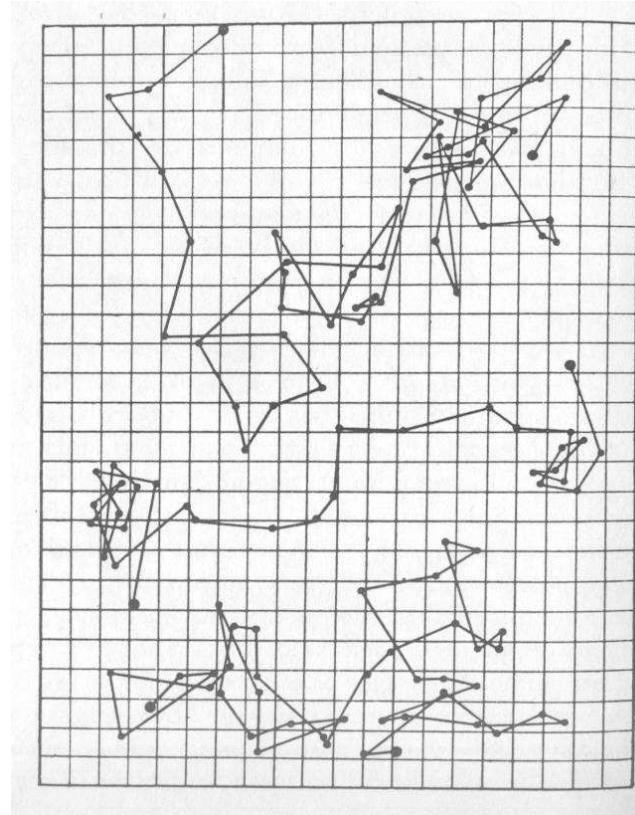
1926 Nobelova cena

$$0.1 \text{ mm} \rightarrow N_A = 7.05 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

... další měření  $\pm 1 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

# *Brownův pohyb*

Známé obrázky pocházejí také až od Perrina



Polohy částic  
zaznamenány vždy po  
30 sec.

Spojnice jsou jen vodítka  
pro oko

# *Robert Brown (1773 – 1858)*



A

BRIEF ACCOUNT

OF

MICROSCOPICAL OBSERVATIONS

*Made in the Months of June, July, and August, 1827,*

ON THE PARTICLES CONTAINED IN THE  
POLLEN OF PLANTS;

AND

ON THE GENERAL EXISTENCE OF ACTIVE  
MOLECULES

IN ORGANIC AND INORGANIC BODIES.

BY

ROBERT BROWN,

F.R.S., HON. M.R.S.E. AND R.I. ACAD., V.P.L.S.,

MEMBER OF THE ROYAL ACADEMY OF SCIENCES OF SWEDEN, OF THE ROYAL  
SOCIETY OF DENMARK, AND OF THE IMPERIAL ACADEMY NATURE  
CURIOSORUM, & CORRESPONDING MEMBER OF THE ROYAL  
← INSTITUTES OF FRANCE AND OF THE NETHERLANDS,

A  
BRIEF ACCOUNT  
OF  
MICROSCOPICAL OBSERVATIONS

*Made in the Months of June, July, and August, 1827,*

ON THE PARTICLES CONTAINED IN THE  
POLLEN OF PLANTS;

AND

ON THE GENERAL EXISTENCE OF ACTIVE  
MOLECULES

IN ORGANIC AND INORGANIC BODIES.

BY

ROBERT BROWN,

F.R.S., HON. M.R.S.E. AND R.I. ACAD., V.P.L.S.,

MEMBER OF THE ROYAL ACADEMY OF SCIENCES OF SWEDEN, OF THE ROYAL  
SOCIETY OF DENMARK, AND OF THE IMPERIAL ACADEMY NATURÆ  
CURIOSORUM; CORRESPONDING MEMBER OF THE ROYAL  
← INSTITUTES OF FRANCE AND OF THE NETHERLANDS,

A  
BRIEF ACCOUNT  
OF  
MICROSCOPICAL OBSERVATIONS

*Made in the Months of June, July, and August, 1827,*

ON THE PARTICLES CONTAINED IN THE  
POLLEN OF PLANTS;

$\frac{1}{4000}$ th to about  $\frac{1}{5000}$ th of an inch in  
size between cylindrical and oblong,

AND

This plant was *Clarkia pulchella*,

ON THE GENERAL EXISTENCE OF ACTIVE  
MOLECULES

IN ORGANIC AND INORGANIC BODIES.

the various animal and vegetable tissues,  
whether living or dead.

Molecules were found in abundance.

the dust or soot deposited on all  
bodies in such quantity, especially  
in London, is entirely  
composed of these molecules.

Rocks of all ages, including those in which organic  
remains have never been found, yielded the molecules in  
abundance.

fragment of the Sphinx

travertine, stalactites, lava, obsidian,  
 $^{10}$  pumice, volcanic ashes, and meteorites from various localities.<sup>1</sup> Of metals I may mention manganese, nickel, plumbago, bismuth, antimony, and arsenic.

# Einsteinův rok: od Boltzmannova k Einsteinovi



orie  
den

ular-  
ierte  
Mole-  
küle  
röße  
dem  
daß  
nten  
mir  
nau,

den  
hten  
ikro-  
ültig  
hren  
sage  
wer-  
nung

## VORLESUNGEN ÜBER GASSTHEORIE

von  
DR. LUDWIG BOLTZMANN  
PROFESSOR DER THEORETISCHEN PHYSIK AN DER UNIVERSITÄT WIEN

I. THEIL:  
THEORIE DER GASE MIT EINATOMIGEN MOLEKÜLEN,  
DEREN DIMENSIONEN GEGEN DIE MITTLERE WEGLÄNGE  
VERSCHWINDET.



LEIPZIG,  
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH  
(ARTHUR MEINER)  
1896.



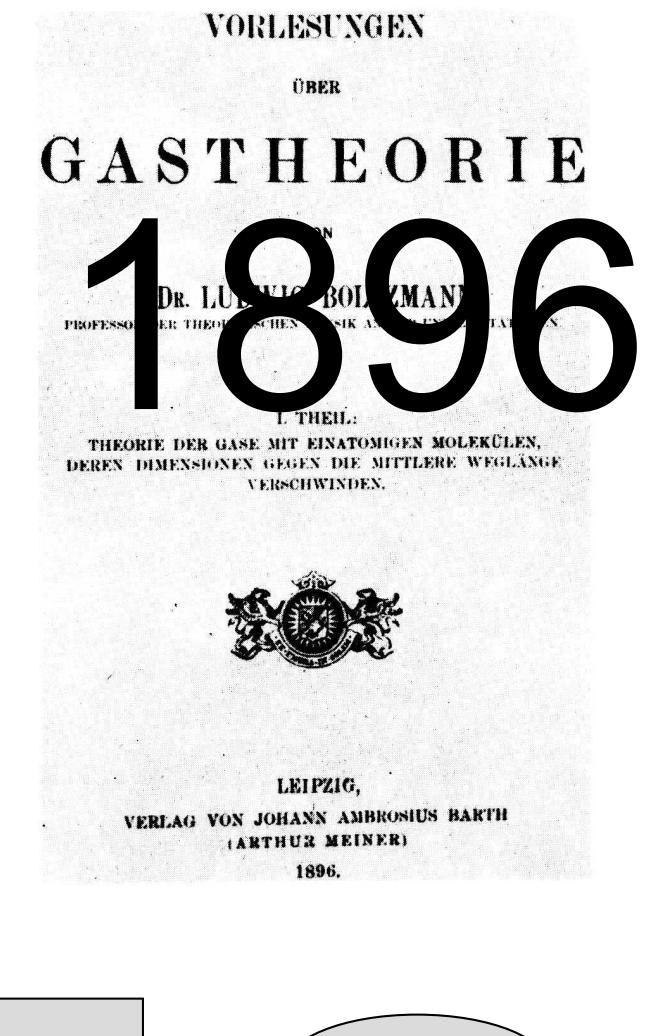
Ann. Phys.

# Einsteinův rok: od Boltzmannova k Einsteinovi

## 5. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen; von A. Einstein.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularkbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brown schen Molekularkbewegung“ identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten wirklich beobachten läßt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgröße möglich. Erwiese sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.



Ann. Phys.

# Einsteinův rok: od Boltzmana k Einsteinovi

## 5. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen; von A. Einstein.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularkbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brown schen Molekularkbewegung“ identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten wirklich beobachten läßt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgröße möglich. Erwiese sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.



- molekulární chaos i v ideálním plynu
- teplota ~ kinet. energie molekul
- nevratnost ... růst entropie

## PROBLÉMY

- Umkehrreinwand Loschmidt
- Wiederkehrreinwand
- Zermelo Poincaré
- Neuvážil Brownův pohyb



Ann. Phys.

# Einsteinův rok: od Boltzmana k Einsteinovi

## 5. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen; von A. Einstein.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularkinetischen Bewegung der Wärmebewegung von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brown'schen Molekularkinetischen Bewegung“ identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten wirklich beobachten läßt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgröße möglich. Erwiese sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

1905



- molekulární chaos i v ideálním plynu
- teplota ~ kinet. energie molekul
- nevratnost ... růst entropie

### PROBLÉMY

- Umkehrreinwand Loschmidt
- Wiederkehrreinwand Poincaré
- Neuvážil Brownův pohyb



Ann. Phys.

# Einsteinův rok: od Boltzmana k Einsteinovi

# 1905

5. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen;  
von A. Einstein.

1

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularkbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brown schen Molekularkbewegung“ identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

2

Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten wirklich beobachten läßt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgröße möglich. Erwiese sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

3

4

# 1896

WERKLEHNGE  
OPSR

GASTHEORIE

- molekulární chaos i v ideálním plynu
- teplota ~ kinet. energie molekul
- nevratnost .... růst entropie

## PROBLÉMY

- Umkehrreinwand Loschmidt
- Wiederkehrreinwand Poincaré
- Neuvážil Brownův pohyb



Ann. Phys.

# *K obsahu Einsteinovy práce*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowského

Postup A.E. je "**polofenomenologický**"

## Výsledky

1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro difusní konstantu ... Einsteinův vztah
3. Formule pro evoluci Brownovy částice  
4. Navržen nový způsob stanovení Avogadrovy konstanty ... dnes úloha do praktika

# *K obsahu Einsteinovy práce*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowského

Postup A.E. je "**polofenomenologický**"

## Výsledky

1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro difusní konstantu ... Einsteinův vztah
3. Formule pro evoluci Brownovy částice  
4. Navržen nový způsob stanovení Avogadrovy konstanty ... dnes úloha do praktika

### K Einsteinovu vztahu

Odvození 1. rovnováha objemových a povrchových sil *makroskop. část*

$$\text{síla} \rightarrow K\nu - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

2. rovnováha toků Poiseuillův vs. difusní *mesoskopická část*

$$\frac{\nu K}{6\pi k P} - D \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0.$$

$\eta r$

# K obsahu Einsteinovy práce

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowského

Postup A.E. je "**polofenomenologický**"

## Výsledky

1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro difusní konstantu ... Einsteinův vztah
3. Formule pro evoluci Brownovy částice
4. Navržen nový způsob stanovení Avogadrovy konstanty



... dnes  
3. uzavřeno  
započtením  
molekul.  
chaosu

## K Einsteinovu vztahu

Odvození 1. rovnováha objemových a povrchových sil *makroskop.* část

$$\text{síla} \rightarrow K\nu - \frac{\partial p}{\partial x} = 0. \quad -K\nu + \frac{R T}{N_A} \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0$$

2. rovnováha toků Poiseuillův vs. difusní *mesoskopická* část

$$\frac{\nu K}{6 \pi k P} - D \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0.$$

$\eta r$

stavová rovnice koloidu

$$p = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{N}{V} \nu$$

# K obsahu Einsteinovy práce

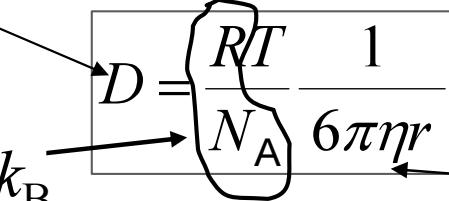
! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowského

Postup A.E. je "**polofenomenologický**"

## Výsledky

1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro difusní konstantu ... Einsteinův vztah
3. Formule pro evoluci Brownovy částice 
4. Navržen nový způsob stanovení Avogadrovy konstanty ... dnes úloha do praktika

difusní konstanta      K Einsteinovu vztahu

$$D = \frac{R T}{N} \frac{1}{6 \pi k P} \cdot k_B$$


dynamická viskosita

Tři interpretace:

Most mezi rovnovážnými fluktuacemi a odezvou na vnější sílu ( fluktuačně – disipační teorém )

Most mezi makro a mikrovětem prostřednictvím Avogadrovy konstanty

Most mezi třením a stochastickými silami ... později

# *K obsahu Einsteinovy práce*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskoho

Postup A.E. je "polofenomenologický "

## Výsledky

1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
  2. Formule pro difusní konstantu ... Einsteinův vztah
  3. Formule pro evoluci Brownovy částice 
  4. Navržen nový způsob stanovení Avogadrovy konstanty ... dnes úloha do praktika

$$D = \frac{R T}{N} \frac{1}{6 \pi k P}.$$

K Einsteinovu vztahu

## Tři interpretace:

Most mezi rovnovážnými fluktuacemi a odezvou na vnější sílu ( fluktuačně – disipační teorém )

## Most mezi makro a mikrosvětem prostřednictvím Avogadrovy konstanty

Most mezi třením a stochastickými silami ... později

# *K obsahu Einsteinovy práce*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowského

Postup A.E. je "**polofenomenologický**"

## Výsledky

1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro difusní konstantu ... Einsteinův vztah
3. Formule pro evoluci Brownovy částice 
4. Navržen nový způsob stanovení Avogadrovy konstanty ... dnes úloha do praktika

difusní konstanta  
MĚŘENA

$$D = \frac{R T}{N} \frac{1}{6 \pi k P}.$$

$D = \frac{R}{N_A} T \cdot B$

plynová konst. -- ZNÁMA  
pohyblivost -- ZNÁMA

Tři interpretace:

Most mezi rovnovážnými fluktuacemi a odezvou na vnější sílu ( fluktuačně – disipační teorém )

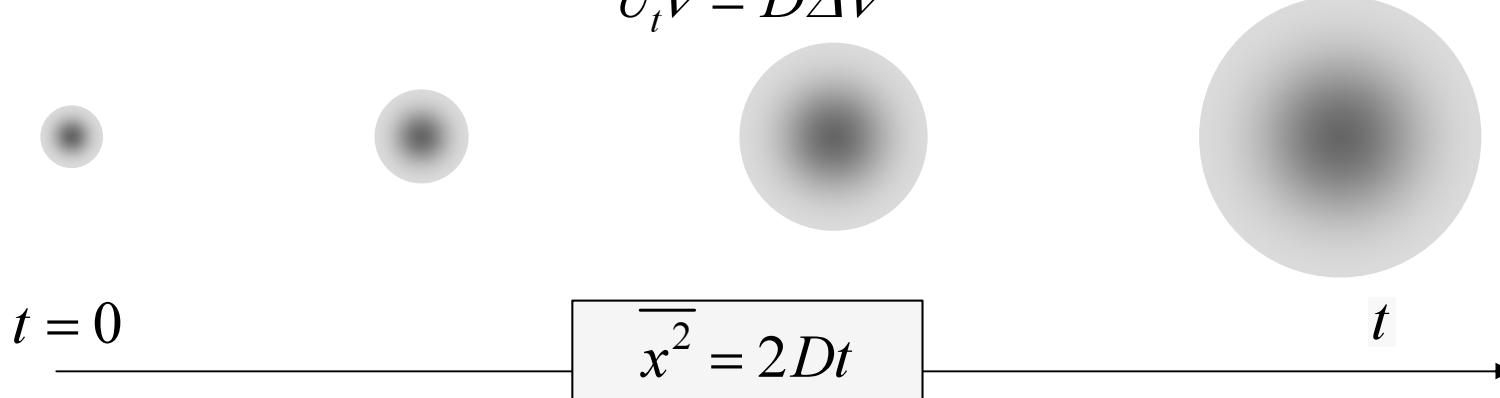
Most mezi makro a mikrosvětem prostřednictvím Avogadrovy konstanty

Most mezi třením a stochastickými silami ... později

## *Formule pro evoluci Brownovy částice*

Difusní rovnice

$$\partial_t \nu = D \Delta \nu$$



Odplování Brownovy částice od výchozí polohy

interpretováno jako difuse

Perrin se spolupracovníky provedl opětovaná měření a z nich vypočetl difusní konstantu. Pomocí Einsteinovy formule určil

$$N_A = M \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$M = 7,3 \quad 6,8 \quad 6,45 \quad 7,15 \quad 7,7$$

$$M_{\text{CODATA}} = 6,0221415(10)$$

## *Obecnější pohled na termické fluktuace*

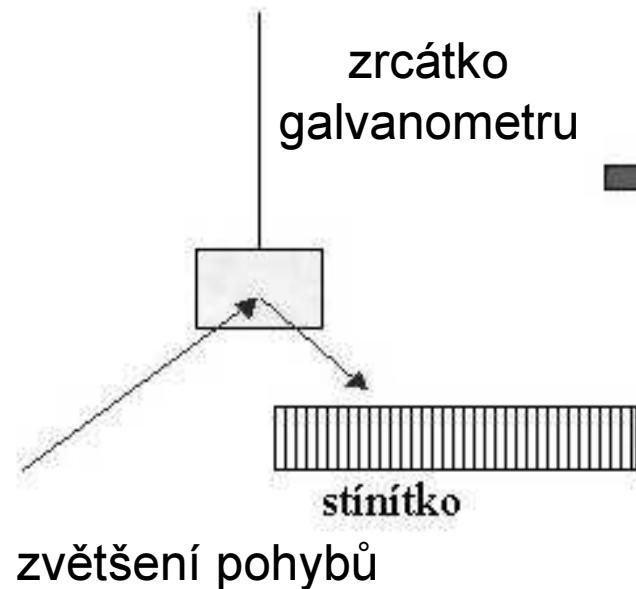
Termické fluktuace jsou universální.  
Má proto smysl podívat se na ně z obecného hlediska.

Začneme Kapplerovým pokusem.  
Ten začal éru studia vlivu termických fluktuací na  
přesnost mechanismů a měřicích přístrojů.

Obecný nástroj při této práci je ekvipartiční zákon.

# *První přesné stanovení Avogadrovy konstanty*

1931 Kappler



zvětšení pohybů

stínítko

zrcátko  
galvanometru

$$\text{pot. energie } V = \frac{1}{2} A \varphi^2$$

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} A \langle \varphi^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

atmosférický tlak

tlak klesá

ekvipartiční  
zákon

$$R = k_B N_A$$

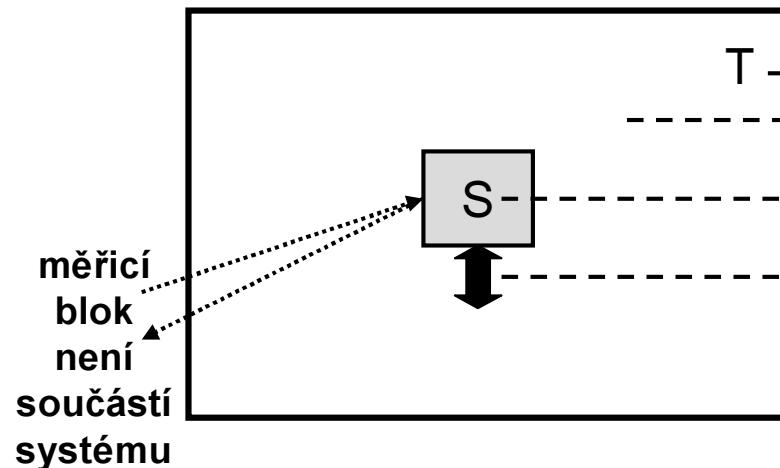
$$\rightarrow N_A = 6.057 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad \text{chyba } 1\%$$

# Systematický popis termických fluktuací

termické fluktuace      ||      kvantové fluktuace  
 současnost

šum  
noise

## MAKROSKOPICKÁ APARATURA



T ..... termostat makroskopický " nekonečný " . . .  
 mnoho nezávislých vnitřních stupňů volnosti

systém mesoskopický  
 interakce T -- S

$$H_{TOT} = H_T + H_S + U_{ST}$$

$$\approx \sum H_{T\alpha} + H$$

mikroskopické globální  
 stupně volnosti

$$H_T = \sum H_{T\alpha} + U_{TT}$$

$$H_S = H + \cancel{H}_{\text{vnitř}}$$

$$U_{ST} = ?$$

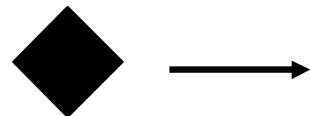
"silné slabé"  $\leftrightarrow$  molekulární chaos

## Tři příklady mesoskopických systémů

globální stupně volnosti

- translační
- rotační

1) Brownova částice

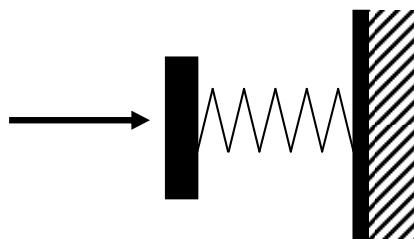


*mohou být exaktně odděleny od vnitřních SV*

*volný translační (+ volný rotační) pohyb*

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \text{rotace}$$

2) pérové váhy



*mezipřípad: translační pohyb s vratnou silou*

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} A x^2$$

3) Kapplerovo zrcátko



*těžiště pevné, rotace okolo osy s vratnou silou*

$$H = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} + \frac{1}{2} A \varphi^2$$

## Tři příklady mesoskopických systémů

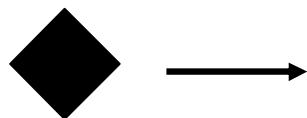
s hamiltoniánem kvadratickým v globálních  
kanonických proměnných

globální stup

- translaciemi mohou být okamžitě svedeny do vlnového čV
- rotační

1) Brownova částice

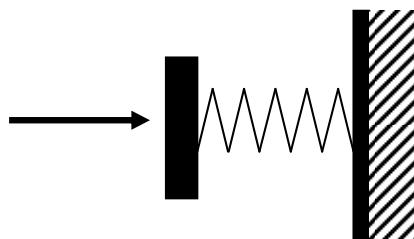
volný translační (+ volný rotační) pohyb



$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \text{rotace}$$

2) pérové váhy

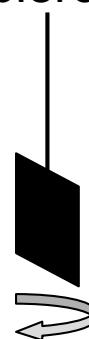
mezipřípad: translační pohyb s vratnou silou



$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} A x^2$$

3) Kapplerovo zrcátko

těžiště pevné, rotace okolo osy s vratnou silou



$$H = \frac{L^2}{2I} + \frac{1}{2} A \varphi^2$$

# Termostat

$$H_T = \sum H_{T\alpha} + U_{TT}$$

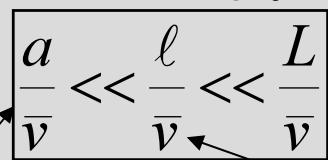
$$= \sum \frac{\mathbf{p}_\alpha^2}{2m} + \sum V_{C\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}$$

obecný tvar hamiltoniánu

pro (téměř) ideální plyn

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat  
z ideálního plynu



doba chaotisace (srážková doba)

doba termalizace (relaxační doba)

hydrodynamická doba

TERMOSTAT:

definuje a fixuje teplotu

je robustní, nedá se vychýlit

je rychlý při návratu do rovnováhy

Boltzmann měl správnou intuici o molekulárním chaosu, ale ve své době byl ojedinělý se svým názorem

... kapituloval jen chvíli před vítězstvím svých idejí

## Termostat v rovnováze

Chování termostatu v rovnováze ...

distribuční funkce pro každý stupeň volnosti zvlášť

$$f_\alpha(p, q) \propto \exp(-\beta \cdot H_\alpha(p, q)), \quad \beta = 1/k_B T$$

je to *hustota pravděpodobnosti*, tedy  $f_\alpha(p, q) d\Omega_p d\Omega_q$   
má význam pravděpodobnosti. Speciální případ je  
barometrická formule zobecňující Boltzmannovo rozdělení

$$f_\alpha(p, q) \propto \exp\left(-\beta \cdot \frac{p_\alpha^2}{2m}\right) \cdot \exp(-\beta \cdot V_{C\alpha}(q))$$

Jestliže potenciál popisuje stěny, pak také vede k chaotisaci  
tzv. biliárovým efektem a bude vypuštěn.

Prostřednictvím skrytých chaotisačních interakcí se  
termický chaos přenese z **T** i na dynamický systém **S**.

$$f(p, q) \propto \exp(-\beta \cdot H(p, q))$$

## Dynamický systém v rovnováze s termostatem

Naše malé systémy si můžeme myslet jako "N + 1" molekulu, trochu sice větší, ale jinak zapadající do Boltzmannovy konstrukce kinetické teorie

Předpokládáme totiž  $H_{TOT} = \sum_{\alpha} H_{T\alpha} + H + U_{ST}$

"N + 1" molekul

Škrtnutý člen vyvolá nevratnou dynamiku. Jsou dvě cesty:

- Počítáme střední hodnoty s rozdělovací funkcí

$$f(p, q) \propto \exp(-\beta \cdot H(p, q))$$

Tímto vnučením rovnováhy jsme rovnocenně dosáhli nevratnosti.

- Začneme dynamické výpočty pro systém **S** pod dynamickým vlivem **T**. To je možné např. za použití **Langevinovy rovnice** ( ... Příště)

## *Ekvipartiční teorém*

Ekvipartiční teorém

je obecně platný za následujících předpokladů:

- Systém je klasický (fatálně důležité ... viz Planckova funkce)
- Uvažovaný stupeň volnosti ( $p$  nebo  $q$ ) vystupuje v celkovém hamiltoniánu jen jako aditivní kvadratická funkce, typicky  $\frac{1}{2}Ax^2$

Pak

$$\left\langle \frac{1}{2}Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dx \cdot \frac{1}{2}Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2}Ax^2)}{\int dx \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2}Ax^2)} = \frac{1}{2}k_B T$$

Tento výsledek pokrývá mimo jiné Kapplerovský výpočet. Na kinetické energii vůbec nezáleží, ani na rozdílném dynamickém chování pro různé podmínky (tlak vzduchu v "termostatu")