

letní semestr 2007 - 2008

F4110

**Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2007 - 2008**

F4110

**Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2007 - 2008**

Přednášející

Bedřich Velický ÚTFA

(prozatím) velicky@karlov.mff.cuni.cz

F4110

**Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2007 - 2008**

Rozvrh (oficiální)

St 13:00--14:50 F3 přednáška

St 15:00--15:50 F3 cvičení

F4110

**Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2007 - 2008**

Rozvrh (můj návrh)

St 13:00--13:50 F3 cvičení

St 14:00--15:40 F3 přednáška

F4110
Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2007 - 2008

Požadavky

- 1. aktivní účast na cvičení**
- 2. písemný test na konci semestru**
- 3. ústní zkouška podle seznamu otázek
vydaných na konci semestru**

F4110**Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2007 – 2008
PLÁNOVANÉ PŘEDNÁŠKY**

1	Brownův pohyb	27. 2.
2	Langevinova rovnice pro Brownův pohyb	5.3.
3	Elektronová optika	12. 3.
4	Synchrotronové záření v kosmu a na Zemi	19. 3.
5	Neutronová interference	26. 3.
6	Kvantová interferometrie (II. část)	2. 4.
7	Jev Bohma a Aharonova	9. 4.
8	Vibrace v polyatomických molekulách	16. 4.
9	Molekulové vibrace a skleníkový jev	23. 4.
10	Inverzní linie čpavku: Sláva a pád	30. 4.
11	Fyzika nízkých a extrémně nízkých teplot	7. 5.
12	Studené atomy: BE kondensace	14. 5.
13	Zpomalené a zastavené světlo	21. 5.

F4110
Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2007 - 2008

I.
Tepelné fluktuace: Brownův pohyb

KOTLÁŘSKÁ 27. ÚNORA 2008

Úvodem

- Dnes: Důležitá otázka bez Planckovy konstanty
- Přímé pozorování molekulárního chaosu
- Jedna třetina Einsteinova zázračného roku 1905
- Odvoláme se na kinetickou teorii ideálního plynu a zobecníme trochu
- Ne jen rovnovážné vlastnosti, ale také jejich fluktuace a stochastická dynamika

Makrosvět, mesosvět, mikrosvět

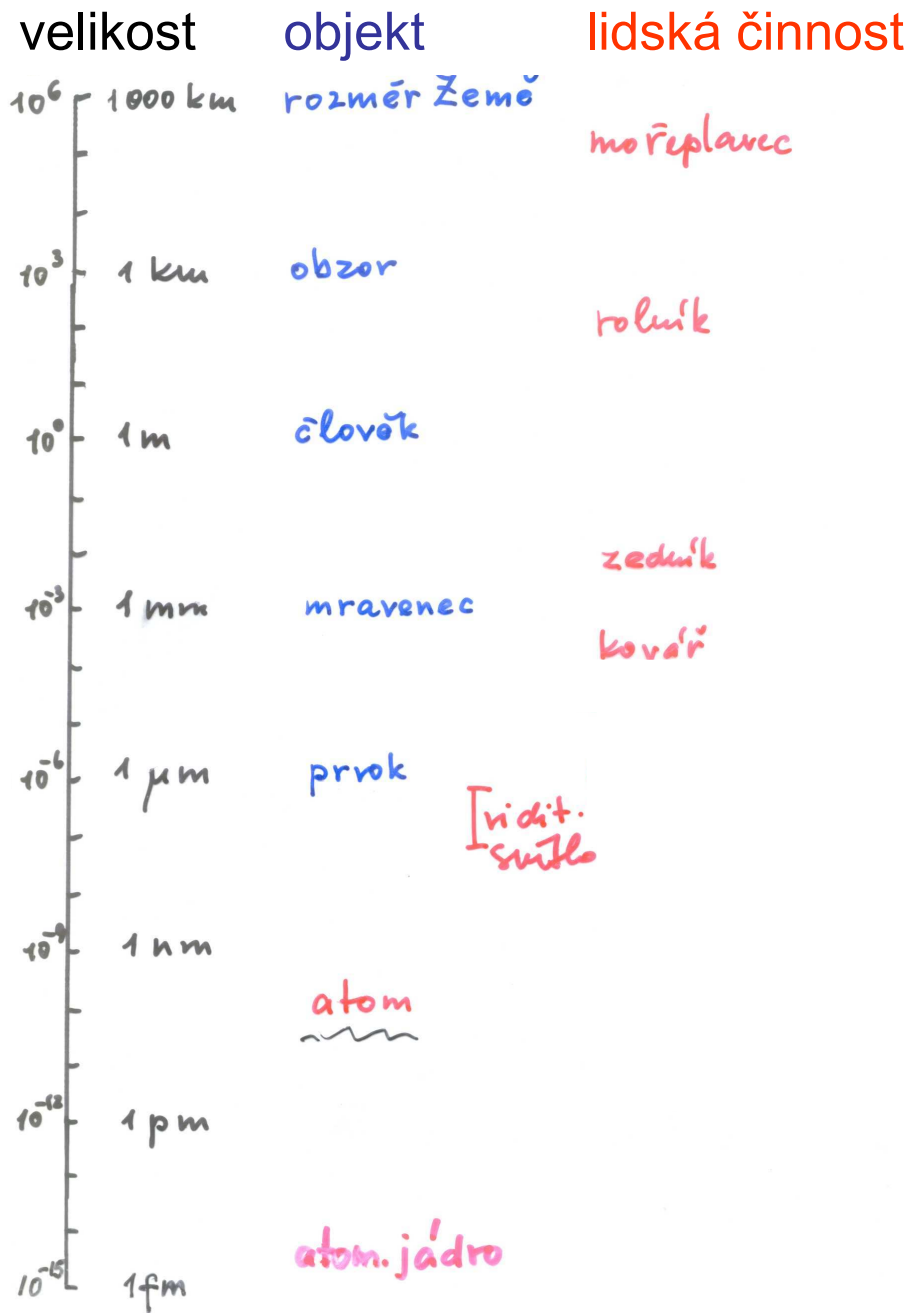
Na přelomu 19. a 20 století bylo ještě běžné
mluvit o „atomové hypotéze“

Atomy a molekuly platily za nepozorovatelné.

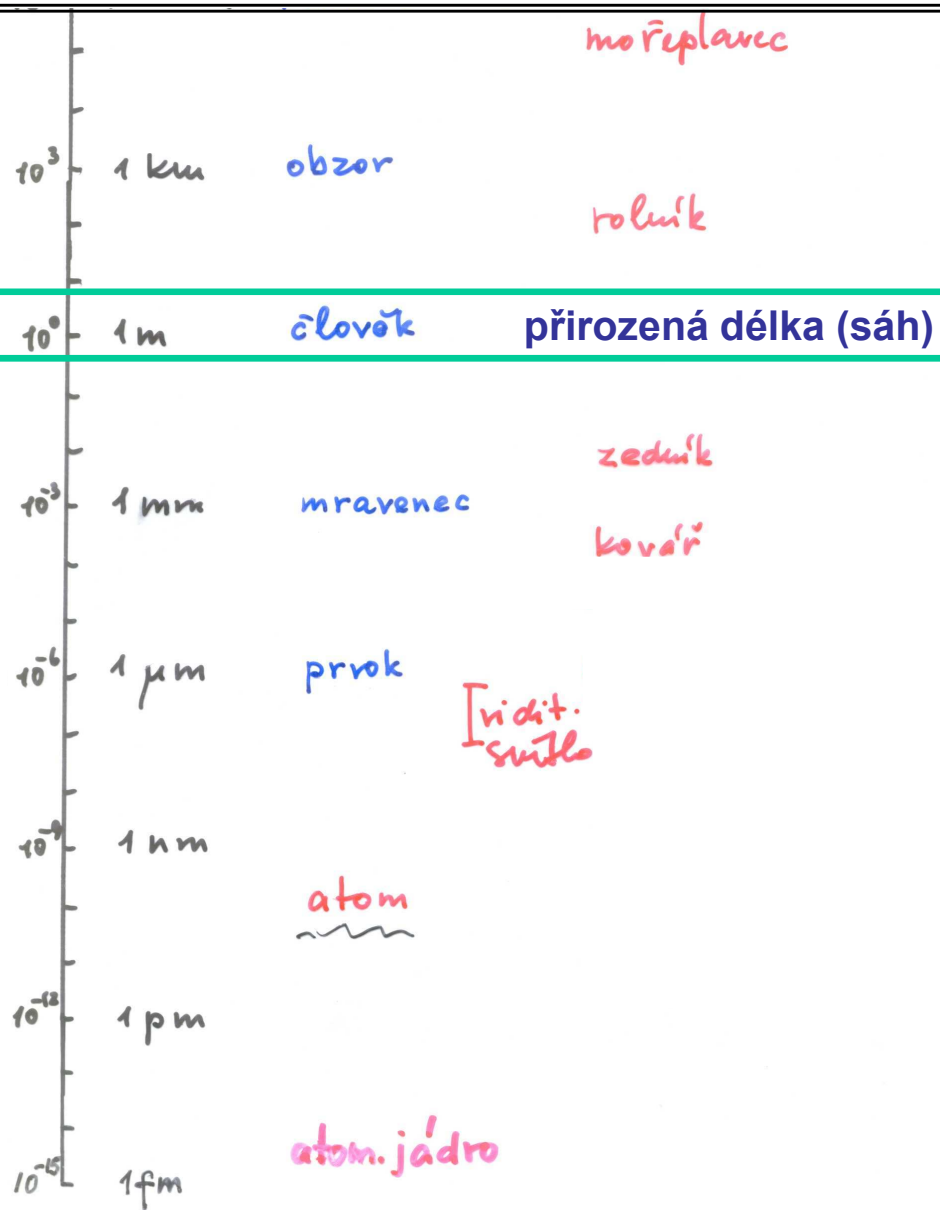
Teprve začátkem 20. století bylo toto cliché
prolomeno několika experimenty s
mesoskopickými objekty.

Ty vedly k Nobelovým cenám.

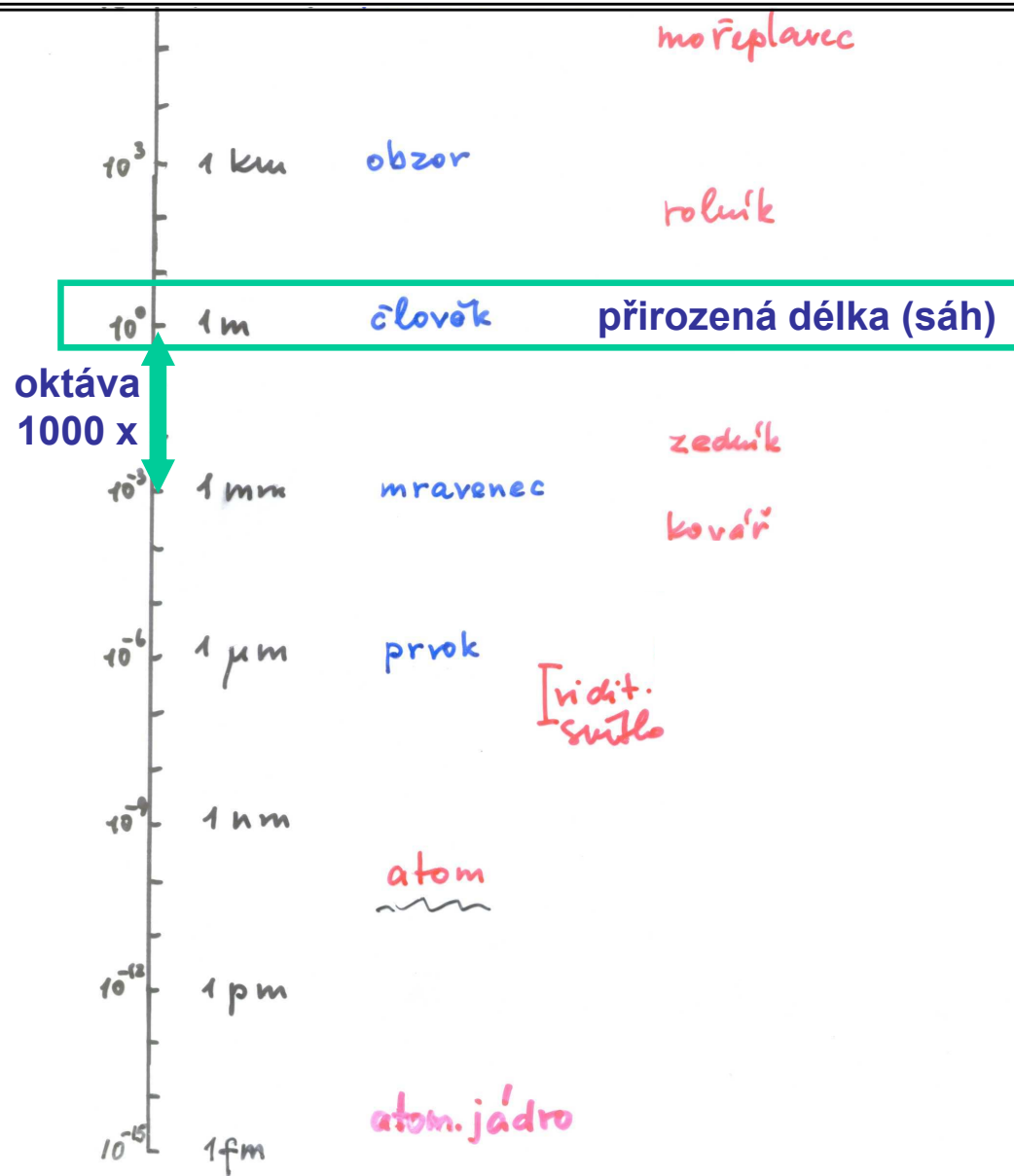
řádky objektů



Logaritmická škála velikosti objektů



Logaritmická škála velikosti objektů



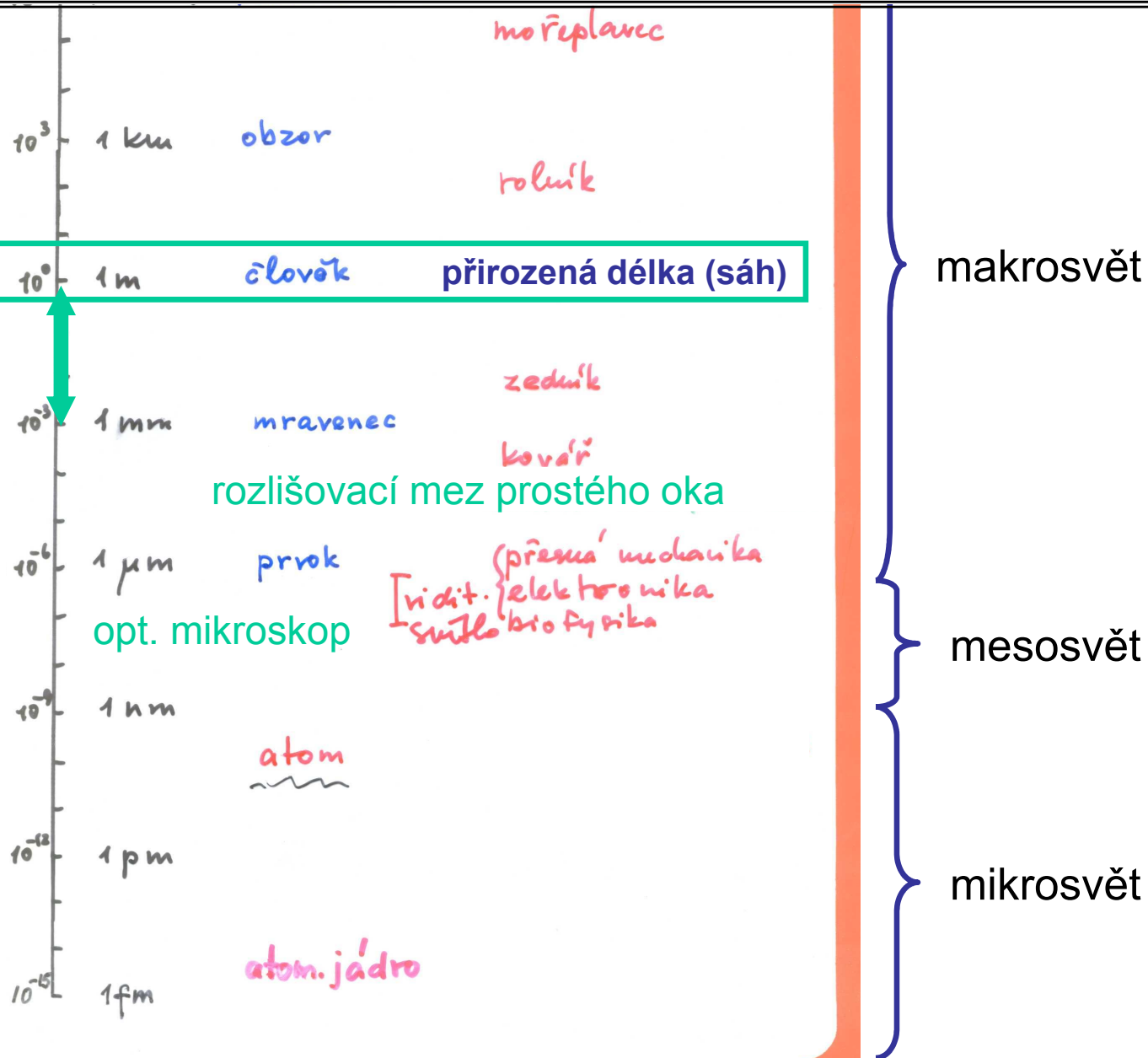
Logaritmická škála velikosti objektů



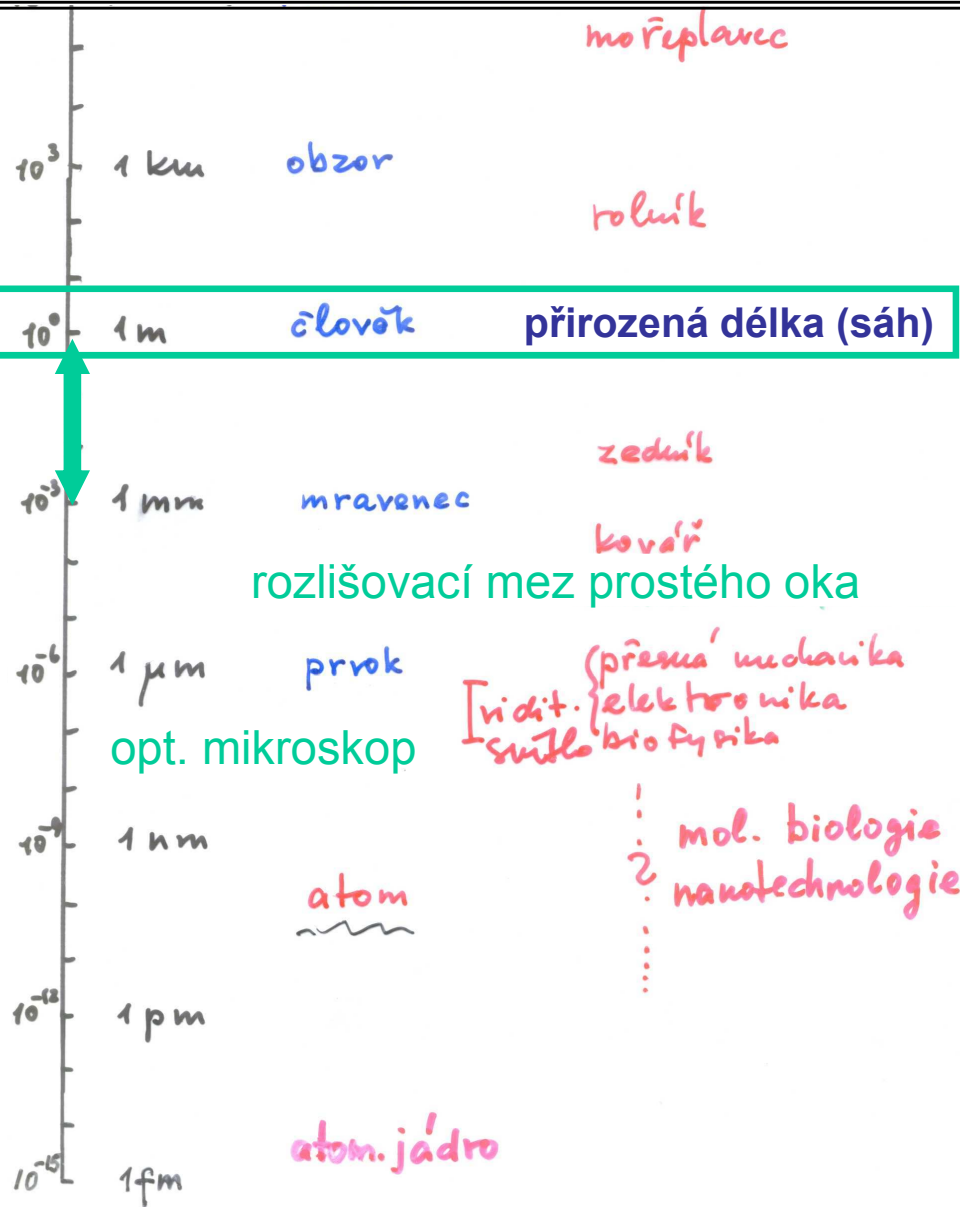
makrosvět

mikrosvět ??

Logaritmická škála velikosti objektů



Logaritmická škála velikosti objektů

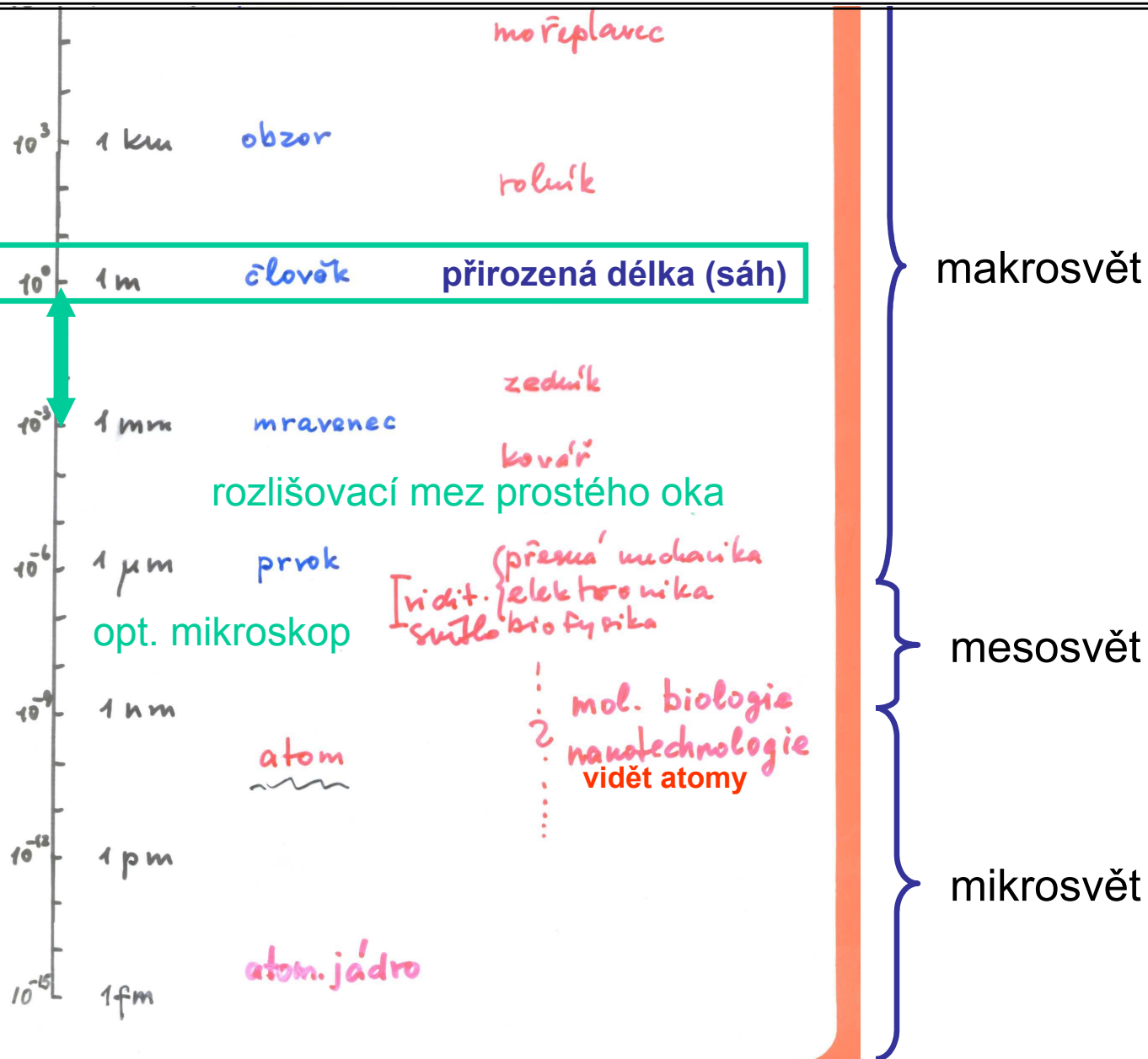


makrosvět

mesosvět

mikrosvět

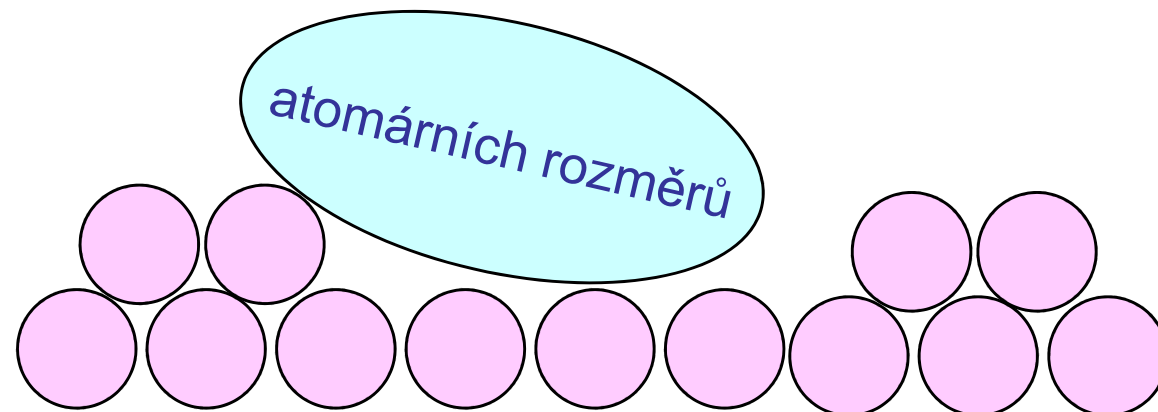
Logaritmická škála velikosti objektů



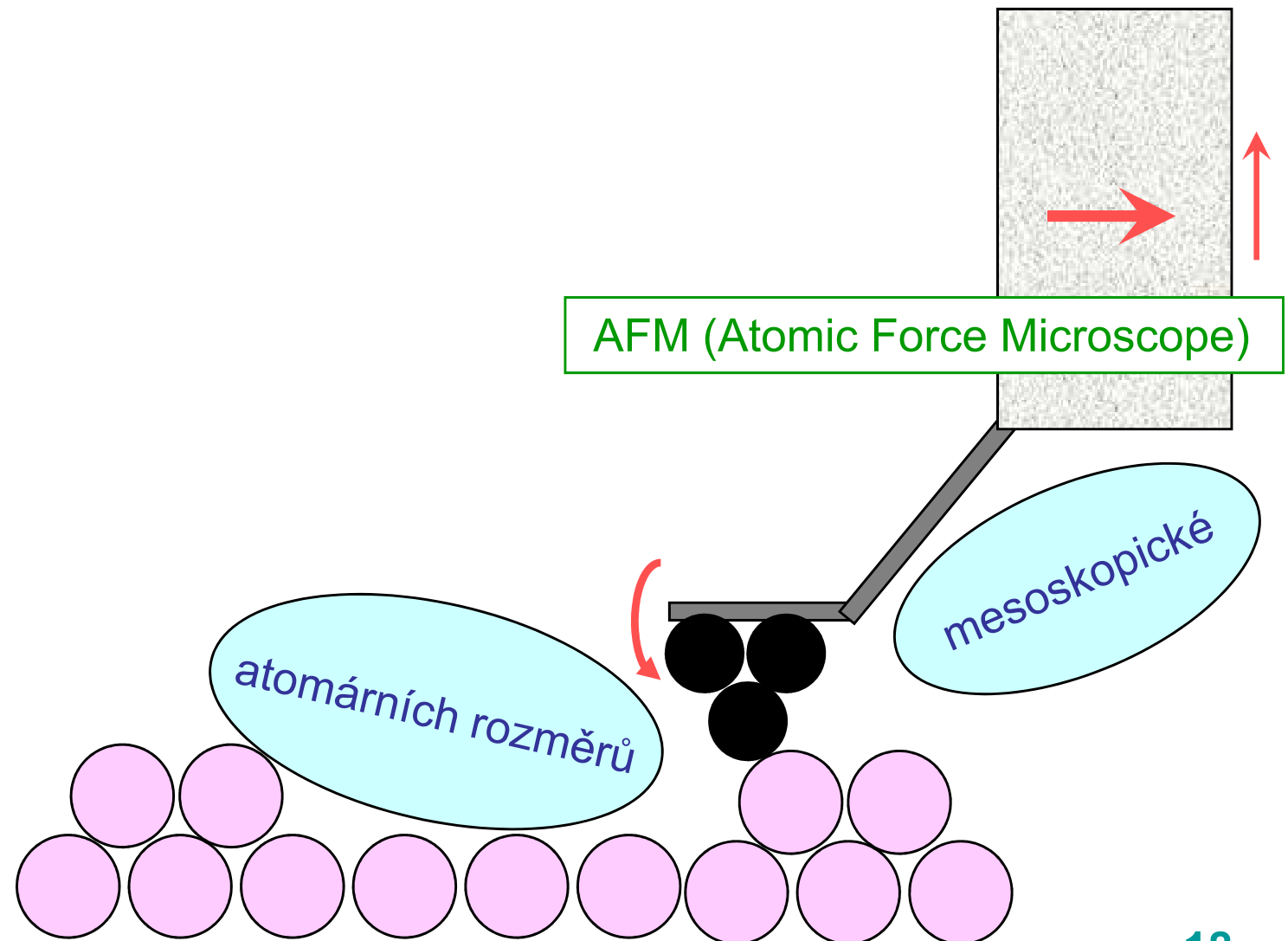
Vidět atomy – dnešní možnosti

Stačí dvaapůl oktávy

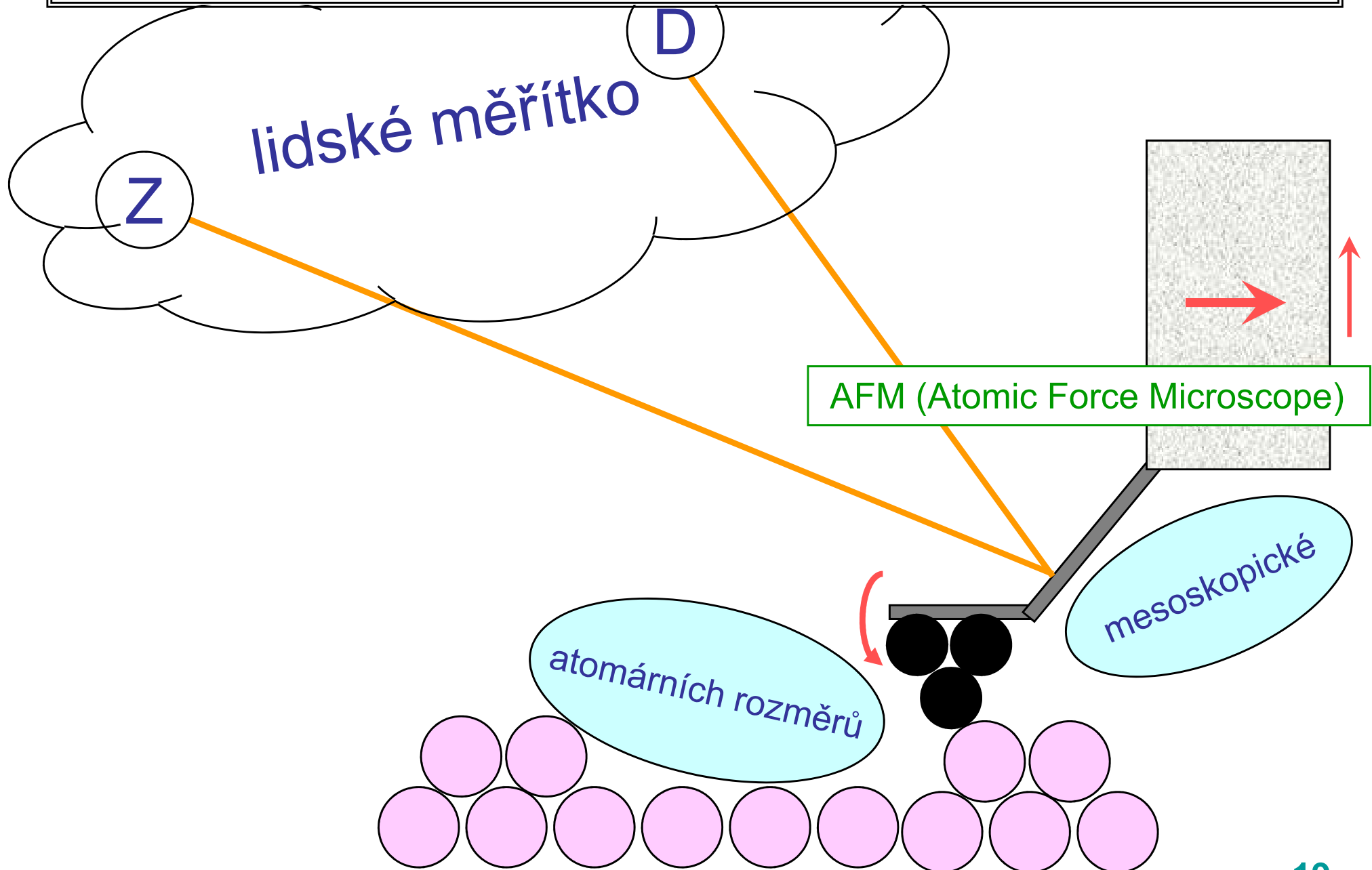
AFM (Atomic Force Microscope)



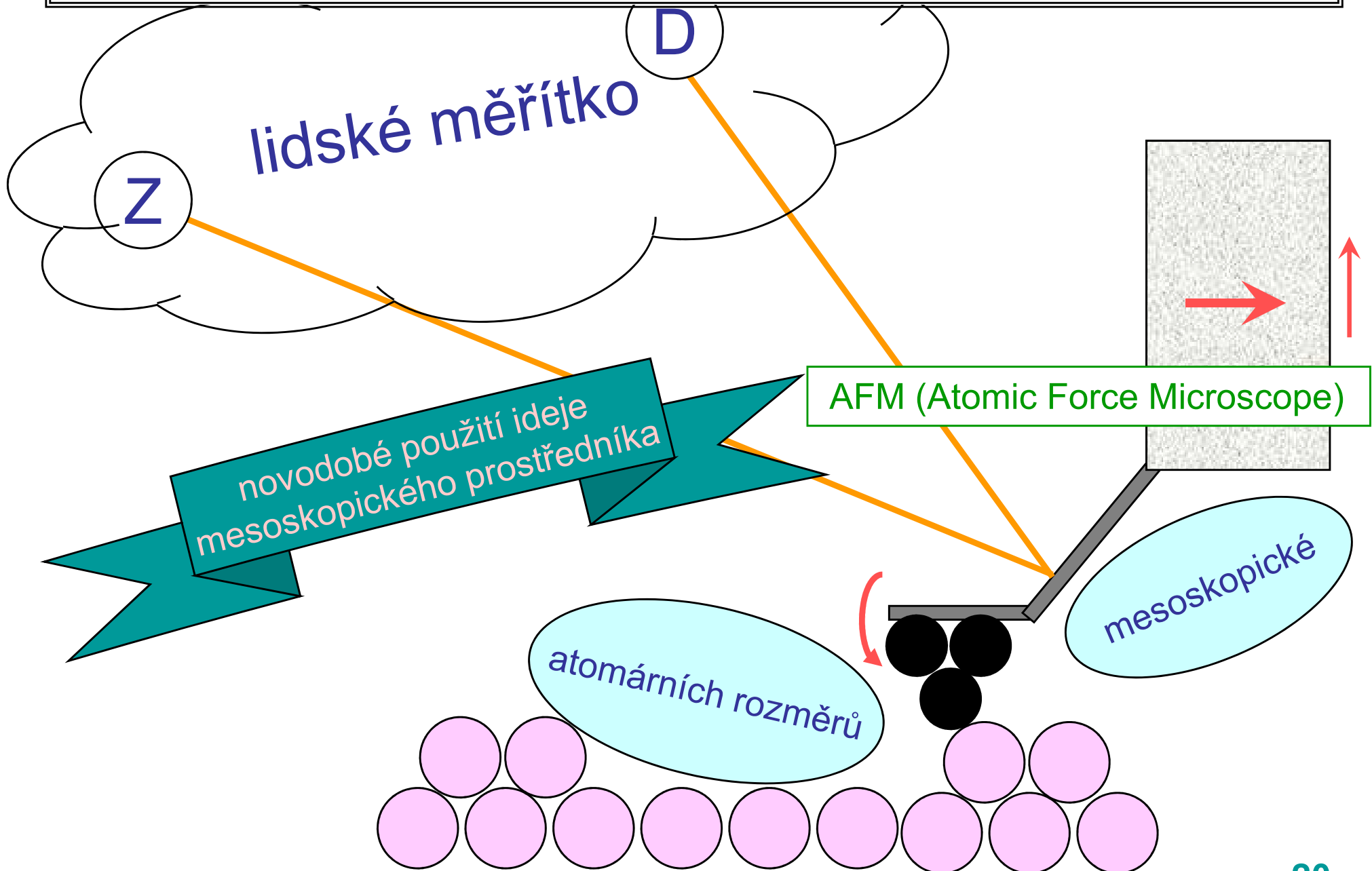
Vidět atomy – dnešní možnosti



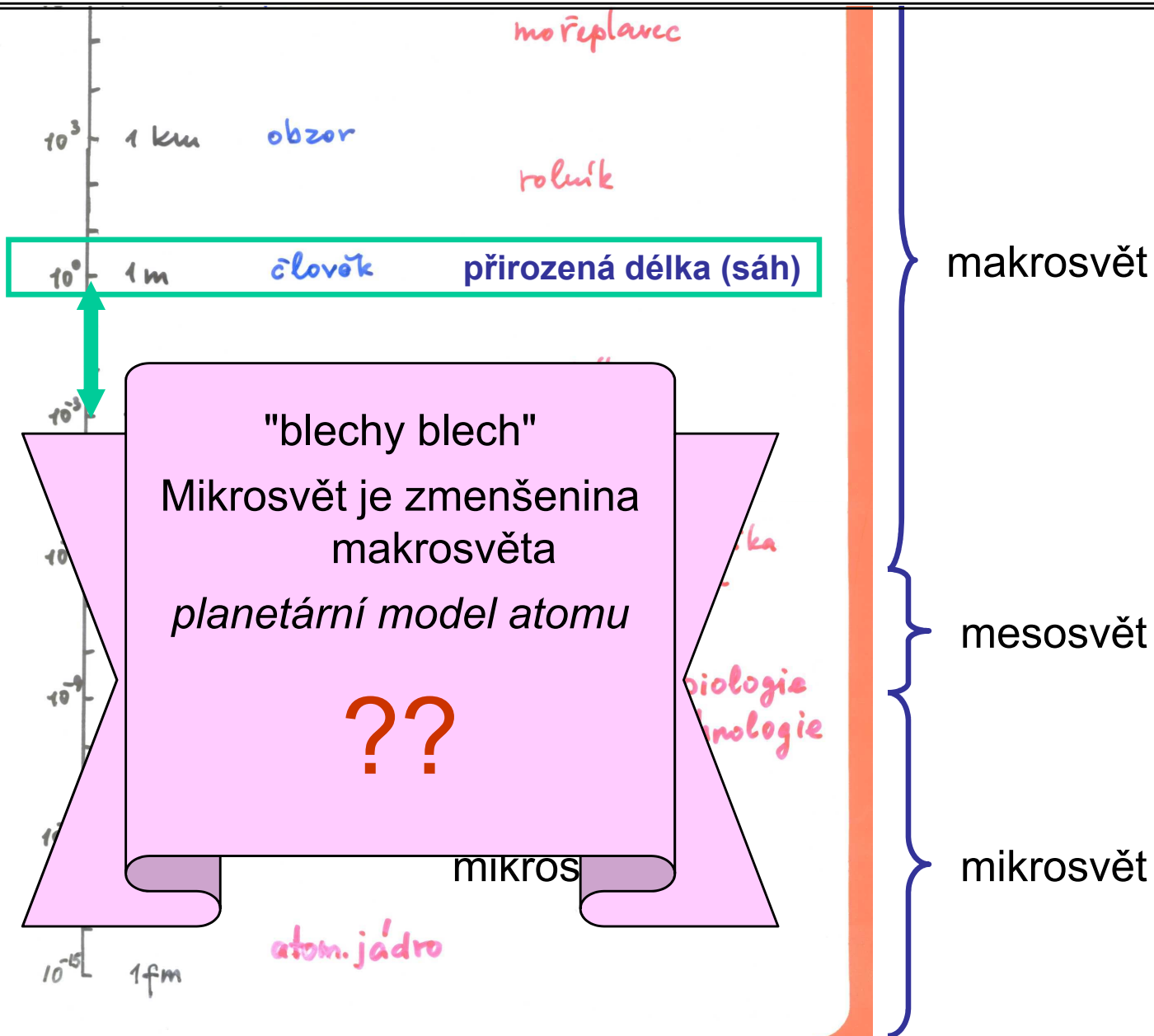
Vidět atomy – dnešní možnosti



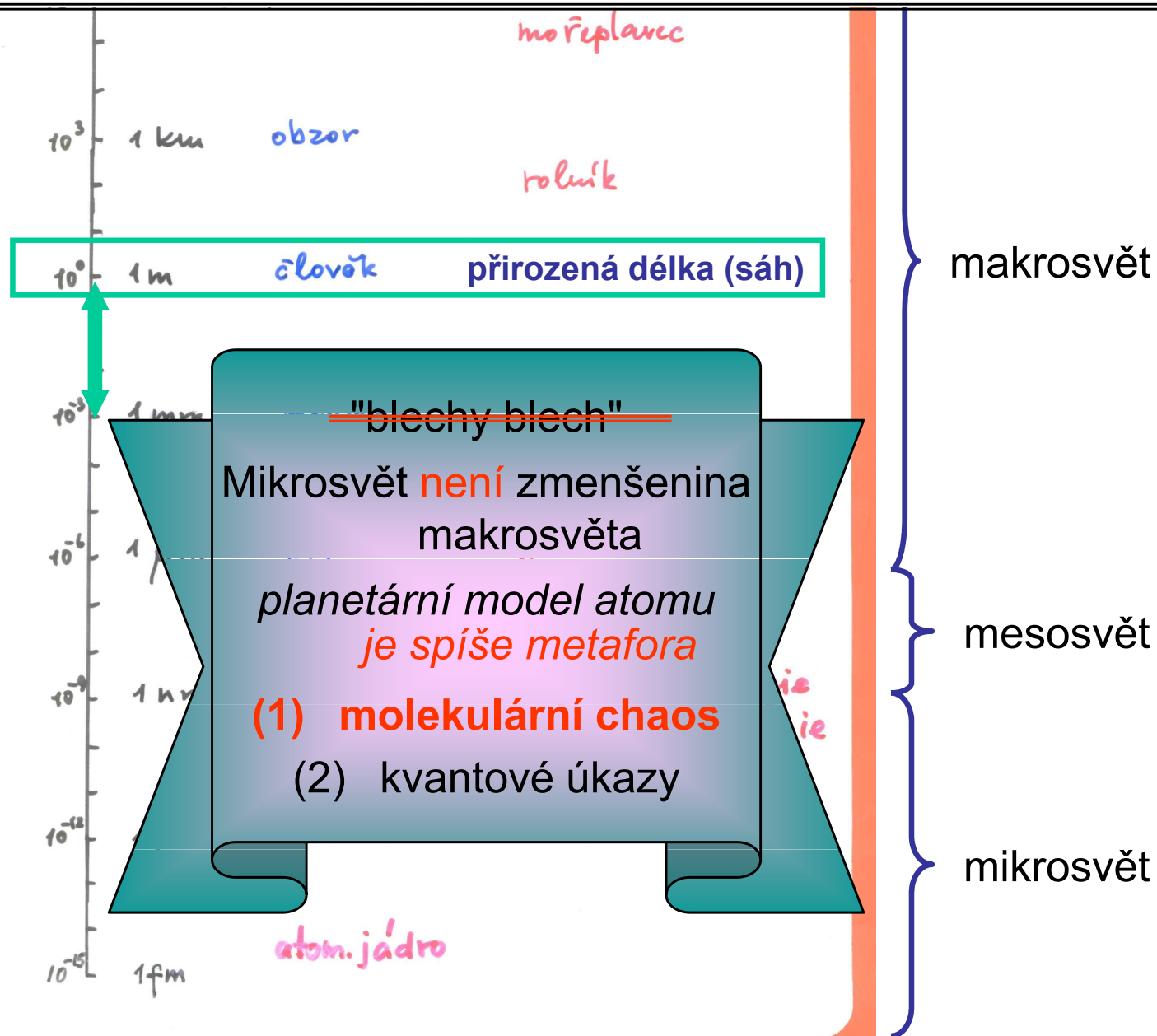
Vidět atomy – dnešní možnosti



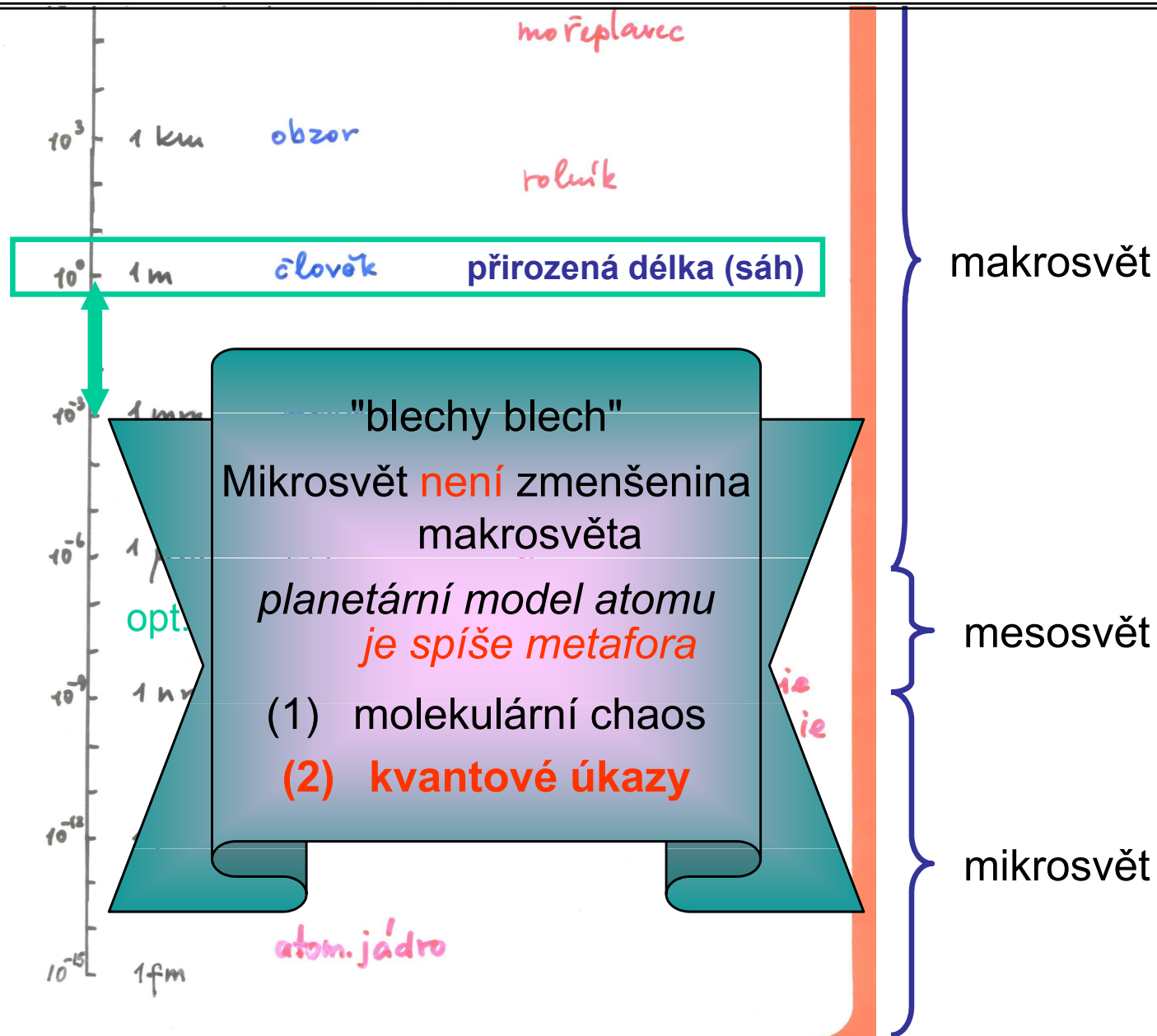
Představa klasické fyziky o hierarchii měřítek



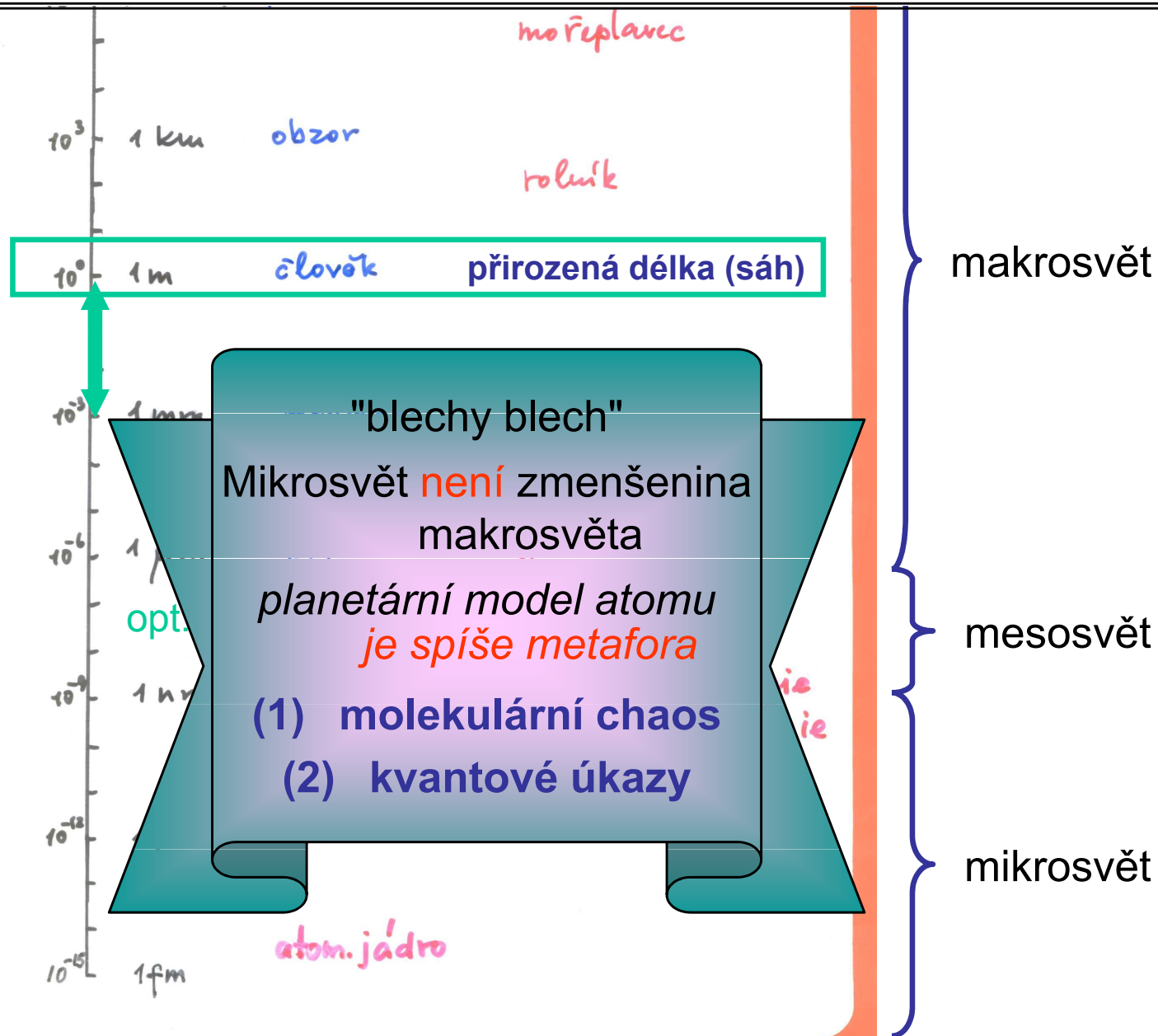
Obraz "moderní" fyziky je jiný



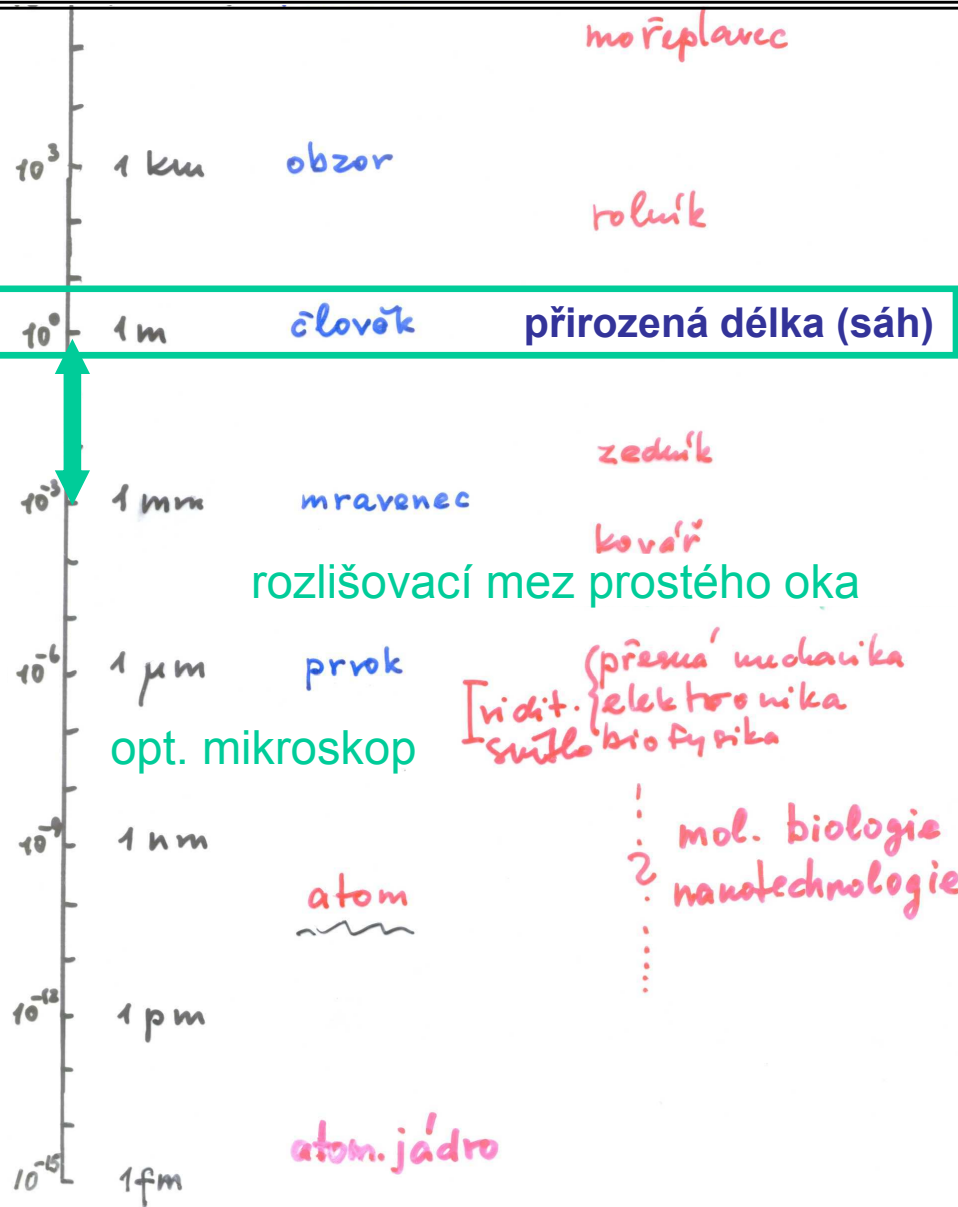
Obraz "moderní" fyziky je jiný



Obraz "moderní" fyziky je jiný



Souběž stupnic



makrosvět

klasický svět

termodynamika

mesosvět



mikrosvět

kvantový svět

molekulární chaos

Mesoskopický objekt -- prostředník

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



Mesoskopický objekt -- prostředník

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 výchozí případy použití

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

$$\text{makro } mg \square eE \text{ mikro}$$

Mesoskopický objekt -- prostředník

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 výchozí případy použití

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

$$\text{makro } mg \square eE \text{ mikro}$$

2. J. Perrin měřil Avogadrovu konstantu: pozoroval **koloidní suspense**. Koloidní částice byly **viditelné mikroskopem**, ale podléhaly vlivu **molekulárního chaosu**. Dvojí pokusy zviditelnily termický pohyb ("atomy")
 - Barometrická formule pro koloidní roztoky
 - Brownův pohyb 2D

Mesoskopický objekt -- prostředník

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 výchozí případy použití

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

makro $mg \square eE$ **mikro**

2. J. Perrin měřil Avogadrovu konstantu: pozoroval **koloidní suspense**. Koloidní částice byly **viditelné mikroskopem**, ale podléhaly vlivu **molekulárního chaosu**. Dvojí pokusy zviditelnily termický pohyb ("atomy")
 - Barometrická formule pro koloidní roztoky
 - Brownův pohyb 2D

Myšlenka byla ale Einsteinova.

Koloidy a jejich kinetika

Koloidní částice mají často správnou velikost, aby stály právě na pomezí makrosvěta a mikrosvěta

Co jsou koloidy

(dvousložkové) dispersní soustavy

částice jedné složky rozptýleny (dispergovány) v prostředí druhé složky

1 nm

velikost částic

1 μm

atomy, molekuly

makromolekuly

koloidní částice

makroskop. částice

roztoky

k o l o i d n í s o u s t a v y

hrubé disperse

Co jsou koloidy

(dvousložkové) dispersní soustavy

částice jedné složky rozptýleny (dispergovány) v prostředí druhé složky

1 nm

velikost částic

1 μm

atomy, molekuly

makromolekuly

koloidní částice

makroskop. částice

roztoky

k o l o i d n í s o u s t a v y

hrubé disperse

rozmezí jsou neurčitá

Co jsou koloidy

(dvousložkové) dispersní soustavy

částice jedné složky rozptýleny (dispergovány) v prostředí druhé složky



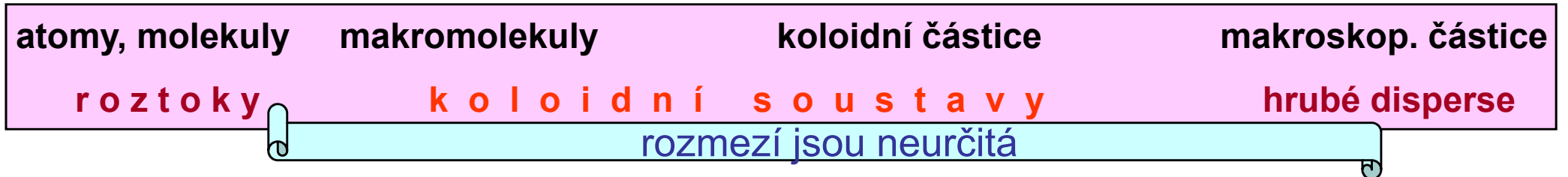
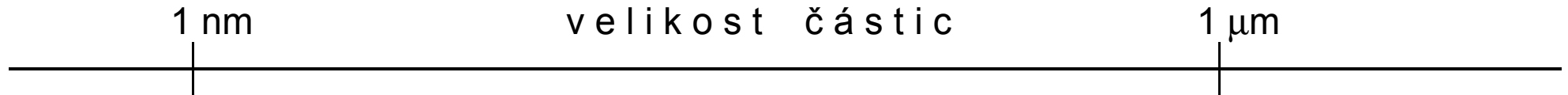
PŘÍKLADY KOLOIDNÍCH SOUSTAV

		p r o s t ř e d í		
		plyn	kapalina	pevná látka
č á s t i c e	plyn		pěna vroucí voda	pěna pěnová guma
	kapalina	mlha kumulus	emulze mléko	vlhká půda
	pevná látka	aerosol dýmy, cirrus	sol/gel latex	sol rubínové sklo

Co jsou koloidy

(dvousložkové) dispersní soustavy

částice jedné složky rozptýleny (dispergovány) v prostředí druhé složky



PŘÍKLADY KOLOIDNÍCH SOUSTAV

Perrinův systém

		p r o s t ř e d í		
		plyn	kapalina	pevná látka
s t i c e	plyn		pěna vroucí voda	pěna pěnová guma
	kapalina	mlha kumulus	emulze mléko	vlhká půda
	pevná látka	aerosol dýmy, cirrus	sol/gel latex	sol rubínové sklo

Barometrická formule

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

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

$$R = k_B \cdot N_A$$

Barometrická formule

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

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

$$R = k_B \cdot N_A$$

... o tom za chvíli mnohem více

Barometrická formule

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

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

$$R = k_B \cdot N_A$$

$$\bar{w}(\mathbf{r}) = \int d^3 \mathbf{v} w(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \propto e^{-U(\mathbf{r})/k_B T} \quad \text{barometrická formule}$$

Barometrická formule

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

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

$$R = k_B \cdot N_A$$

Pro koloidní částice (gumiguty) v kapalině a poli tíže

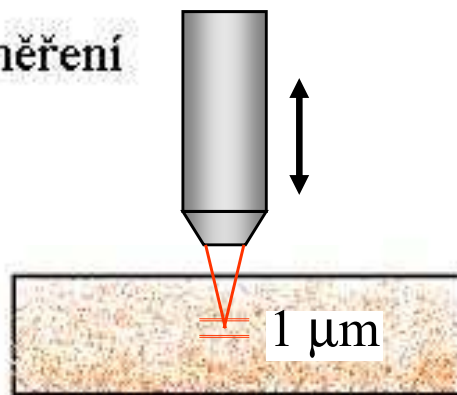
$$U(\mathbf{r}) = mgz(\rho_K - \rho_\ell) / \rho_\ell \quad \dots \text{vztlak}$$

$$\bar{w}(z) \propto e^{-\left(mgz(\rho_K - \rho_\ell) / \rho_\ell\right) / k_B T}$$

1908 Perrin - měření



Jean Baptiste Perrin
(1870-1942)



0.1 mm



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

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

1926 Nobelova cena

Barometrická formule

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

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

$$R = k_B \cdot N_A$$

Pro koloidní částice (gumiguty) v kapalině a poli tíže

$$U(\mathbf{r}) = mgz(\rho_K - \rho_\ell) / \rho_\ell \quad \dots \text{vztlak}$$

$$\bar{w}(z) \propto e^{-\left(mgz(\rho_K - \rho_\ell) / \rho_\ell\right) / k_B T}$$

neznámá!!!

0.1 mm

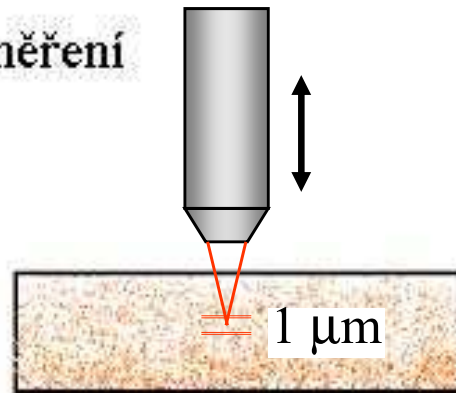
$$N_A = 7.05 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

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

1908 Perrin - měření



Jean Baptiste Perrin
(1870-1942)



1926 Nobelova cena

Barometrická formule – jiné použití

$$\bar{w}(\mathbf{r}) = \int d^3 \mathbf{v} w(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \propto e^{-U(\mathbf{r})/k_B T} \quad \text{barometrická formule}$$

$$\bar{w}(z) \propto e^{-mgz/k_B T}$$

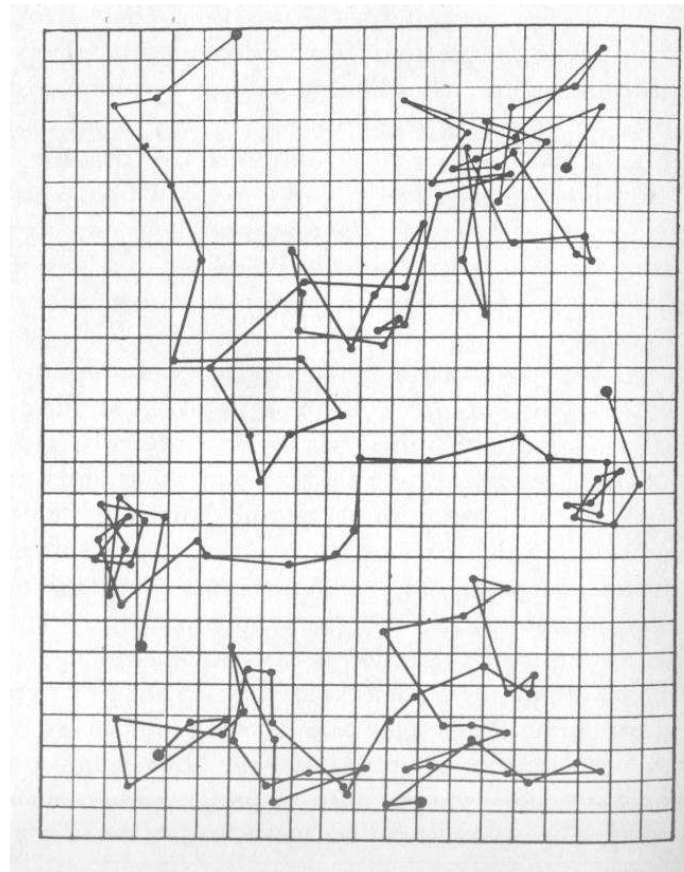
1. Únik vodíku ze Zemské atmosféry
2. Řídká atmosféra Martova
3. Sedimentace těžkých komponent (zlata, platiny, ...) v roztavených slitinách
4. Hmotnost koloidních částic velká, proto rozdělení nerovnoměrné již na 0,1 mm výšky

Brownův pohyb

Jev, který byl pokládán spíše za kuriositu,
ale který byl nakonec jedním z pilířů
"nové" fyziky před 100 lety

Brownův pohyb

Známé obrázky pocházejí také až od Perrina

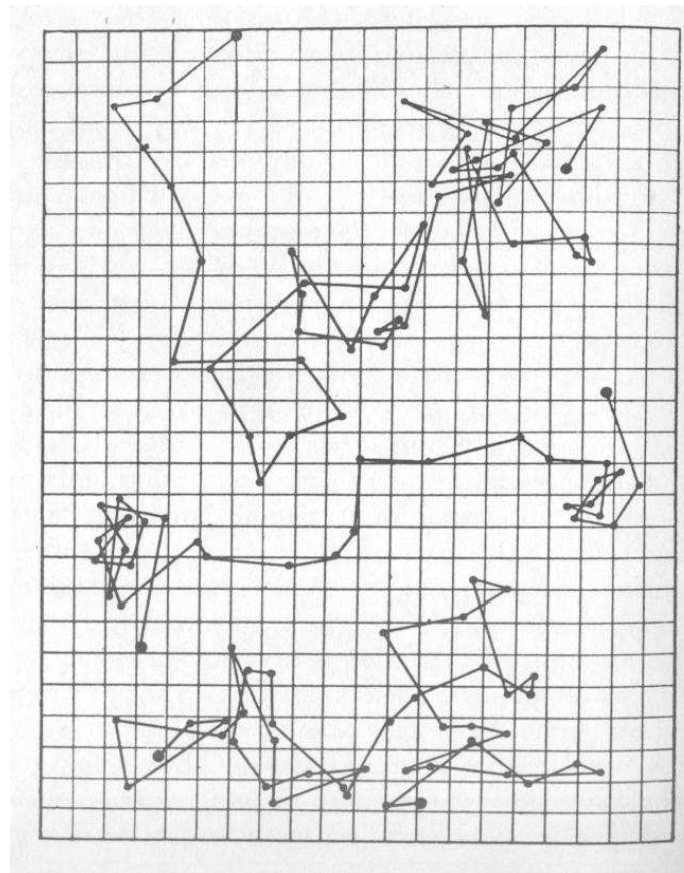


Polohy částic
zaznamenány vždy po
30 sec.

Spojnice jsou jen vodítko
pro oko

Brownův pohyb

Známé obrázky pocházejí také až od Perrina



Polohy částic
zaznamenány vždy po
30 sec.

Spojnice jsou jen vodičko
pro oko

Skutečné trajektorie mají
"fraktální" podobu a
nejsou diferencovatelné.

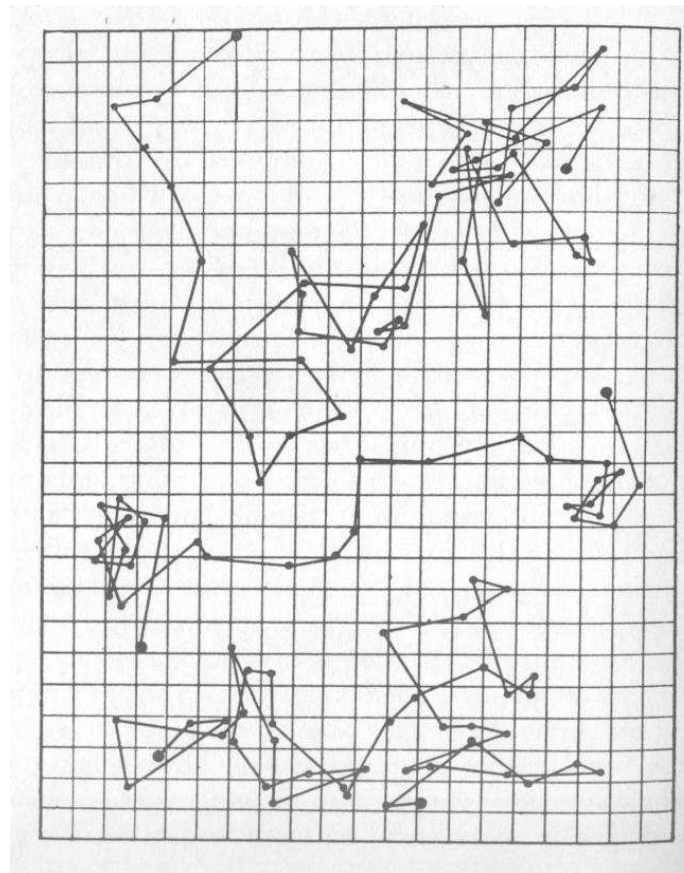
Proto předmětem
zkoumání není *rychlost*,
ale *poloha* Brownovy
částice

Brownův pohyb

Známé obrázky pocházejí také až od Perrina

KVIZ

V čem je
zásadní
rozdíl mezi
barometricko
u formulí
a
Brownovým
pohybem
???



Polohy částic
zaznamenány vždy po
30 sec.

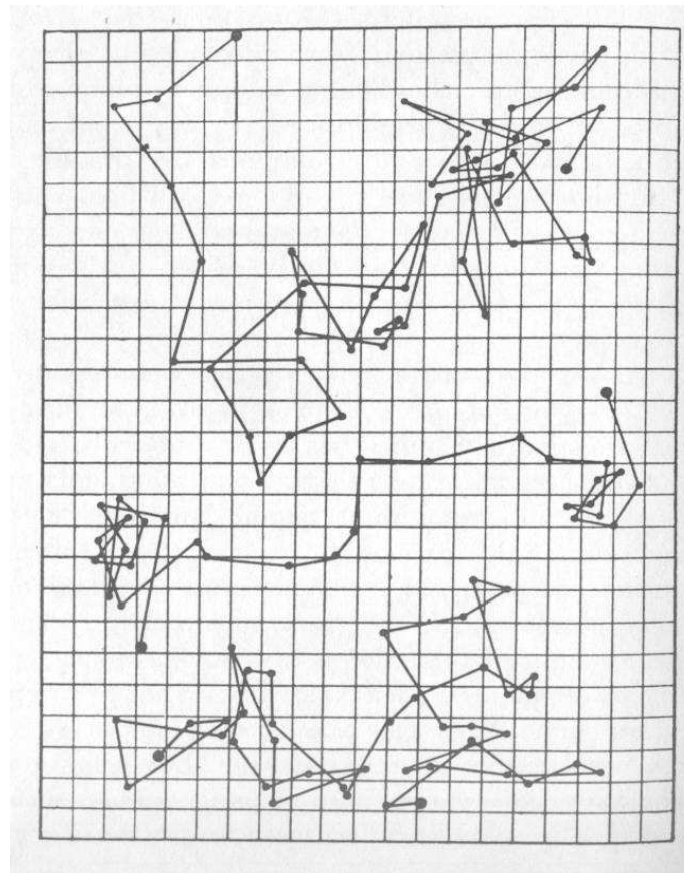
Spojnice jsou jen vodítko
pro oko

Brownův pohyb

Známé obrázky pocházejí také až od Perrina

barometrická
formule
se týká
středních hodnot

Brownův pohyb
fluktuací,
tedy odchylek
od středních
hodnot



Polohy částic
zaznamenány vždy po
30 sec.

Spojnice jsou jen vodítko
pro oko

Robert Brown (1773 – 1858)



Významný britský botanik – probádal floru Austrálie 1805
Pozoroval jev později nazvaný Brownův molekulární pohyb 1827
Zavedl pojem buněčného jádra 1831

Robert Brown (1773 – 1858)



Významný britský botanik – probádal floru Austrálie 1805
Pozoroval jev později nazvaný Brownův molekulární pohyb 1827
Zavedl pojem buněčného jádra 1831

Oblíbené bludy

Brown byl objevitel (Jan Ingenhousz 1765)

Brown pozoroval pohyby pylových zrn (pohybovaly se částice uvnitř vakuol)

Brown svým mikroskopem nemohl nic vidět (pokusy byly opakovány)

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

← INSTITUTE 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.,

<http://www.fzu.cz/departments/theory/seminars/presentations/sem-present-051220.pdf>

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 NATUREÆ

CURIOSORUM; CORRESPONDING MEMBER OF THE ROYAL

← INSTITUTE 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, and of a figure between cylindrical and oblong,

AND

This plant was *Clarekia 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,
pumice, volcanic ashes, and meteorites from various locali-
ties.¹ Of metals I may mention manganese, nickel, plum-
bago, bismuth, antimony, and arsenic.

Brownův pohyb

Od roku 1827 do začátku 20. století

Brownův pohyb

mnohokrát pozorovaná a popisovaná kuriosita

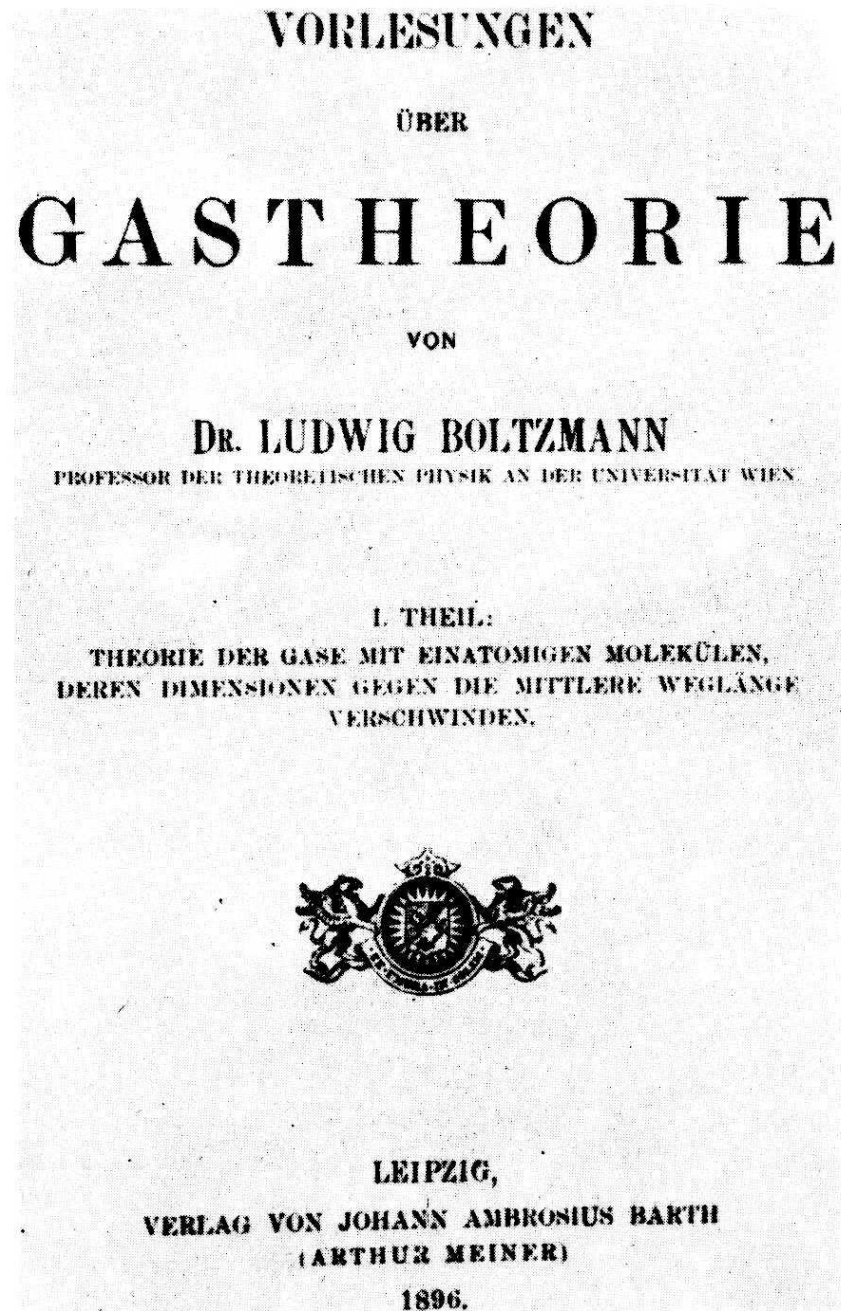
bez vysvětlení.

Einsteinova práce o Brownově pohybu

Nyní společně prostudujeme podrobnosti
Einsteinovy úvahy
o podstatě Brownova pohybu

od Boltzmann a k Einsteinovi

1896



od Boltzmannova k Einsteinovi

1896

VORLESUNGEN

NAVÁZAL NA CLAUSIA, MAXWELLA

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

NOVÉ OBJEVY

- entropie a pravděpodobnost
- nevratnost ... růst entropie

PROBLÉMY

- Umkehrerwand

Loschmidt

- Wiederkehrerwand

Zermelo, Poincaré

- Atomy nebyly pozorovatelné

Mach, Ostwald

od Boltzmannova k Einsteinovi

1896

VORLESUNGEN

NAVÁZAL NA CLAUDIUSIA, MAXWELLA

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

NOVÉ OBJEVY

- entropie a pravděpodobnost
- nevratnost ... růst entropie

PROBLÉMY

- Umkehrwand

Loschmidt

- Wiederkehrwand

Zermelo, Poincaré

- Atomy nebyly pozorovatelné

Mach, Ostwald

neuvážil roli
Brownova pohybu

1896.

od Boltzmannova k Einsteinovi

1896

VORLESUNGEN

NAVÁZAL NA CLAUSIUS, MAXWELLA

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

NOVÉ OBJEVY

- entropie a pravděpodobnost
- nevratnost ... růst entropie

PROBLÉMY

- Umkehrwand

Loschmidt

- Wiederkehrwand

Zermelo, Poincaré

- Atomy nebyly pozorovatelné

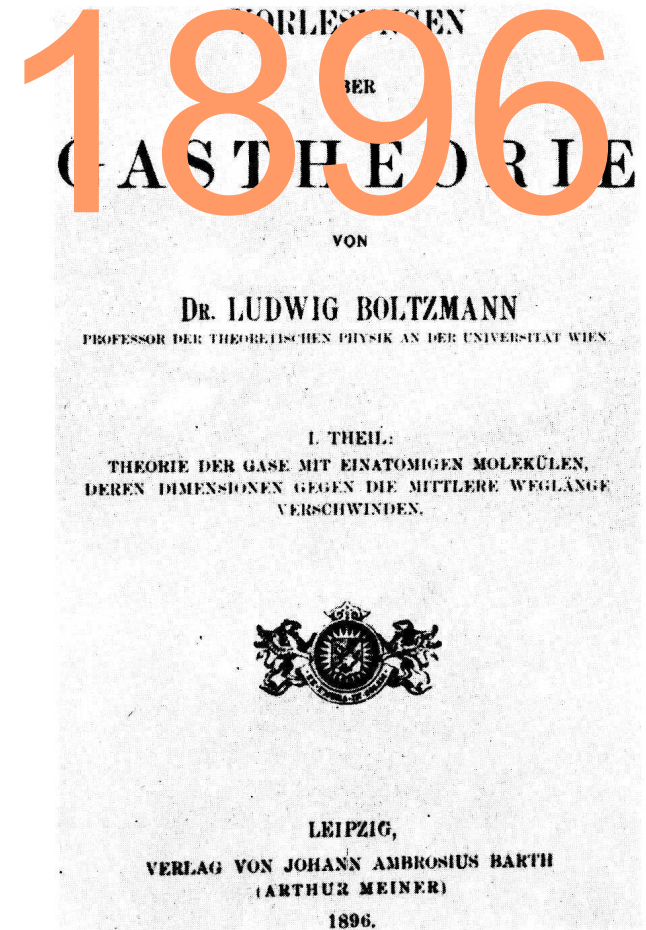
Mach, Ostwald

neuvážil roli
Brownova pohybu

Boltzmann měl správnou intuici o molekulárním chaosu, ale ve své době byl ojedinelý se svým názorem
... kapituloval jen chvíli před vítězstvím svých idejí

1896.

od Boltzmannova k Einsteinovi



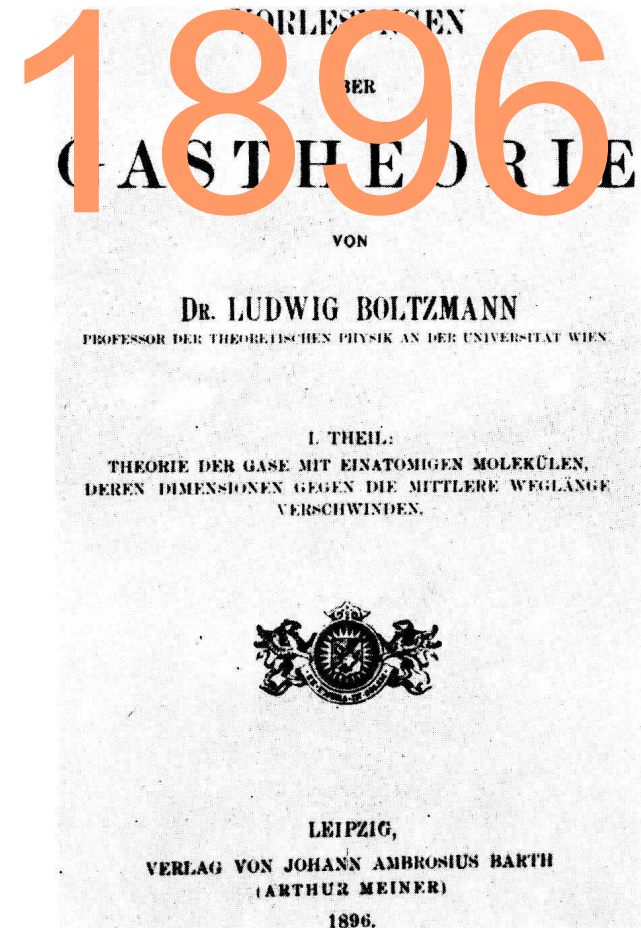
Ann. Phys.

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 Molekularbewegung der Wärme Bewegung 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 „Brownischen Molekularbewegung“ 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. Erwies sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwichtiges Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.



Ann. Phys.

od Boltzmannova k Einsteinovi

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

1905

1 In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularbewegung 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 „Brownischen Molekularbewegung“ 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. Erwies sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

ZKRÁCENÝ PŘEKLAD

Podle molekulárně kinetické teorie částice mikroskopem viditelné a suspendované v kapalině mohou vykonávat v důsledku termických pohybů molekul pohyby snadno prokazatelné pod mikroskopem

Tyto pohyby by mohly být totožné s tzv. „Brownovým molekulárním pohybem“, ale pro definitivní úsudek má autor nedostatečné údaje.

Kdyby se tyto pohyby a jejich očekávané zákonitosti skutečně daly pozorovat, pak termodynamika není přesně platná již v mikroskopické oblasti a přesné určení skutečné velikosti atomů je možné.

Opačný výsledek by byl závažným argumentem proti kinetickému pojetí tepla.


Ann. Phys.

K obsahu Einsteinovy práce

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

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: koloidní osmotický tlak

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

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

... Z termodynamického hlediska není důvod, aby koloidní částice působily koloidním tlakem.


Vom Standpunkte der molekularkinetischen Wärmetheorie aus kommt man aber zu einer anderen Auffassung. Nach dieser Theorie unterscheidet sich eingelöstes Molekül von einem suspendierten Körper *lediglich* durch die Größe, und man sieht nicht ein, warum einer Anzahl suspendierter Körper nicht derselbe osmotische Druck entsprechen sollte, wie der nämlichen Anzahl gelöster Moleküle. Man wird anzunehmen haben, daß

K obsahu Einsteinovy práce: koloidní osmotický tlak

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

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

... Z termodynamického hlediska není důvod, aby koloidní částice působily koloidním tlakem.

Z hlediska molekulárně kinetické teorie tepla docházíme však k jinému pojetí. Podle této teorie se odlišuje rozpuštěná molekula od suspendovaného tělíška *právě jen* velikostí, a nevidím, proč by určitému počtu suspendovaných tělíšek neměl odpovídat tíž osmotický tlak, jako stejnému počtu rozpuštěných molekul. ...

~~selbe OSMOTISCHE DRUCK entsprechen sollte, wie der namischen~~
Anzahl gelöster Moleküle. Man wird anzunehmen haben, daß

K obsahu Einsteinovy práce: koloidní osmotický tlak

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

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

Výsledky

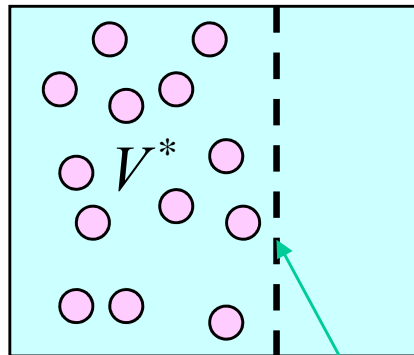
1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice* ■
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

stavová rovnice rozpuštěné složky

$$p V^* = R T z$$

parciální ...
osmotický tlak

množství
látky v
molech



polopropustná membrána

K obsahu Einsteinovy práce: koloidní osmotický tlak

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

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

Výsledky

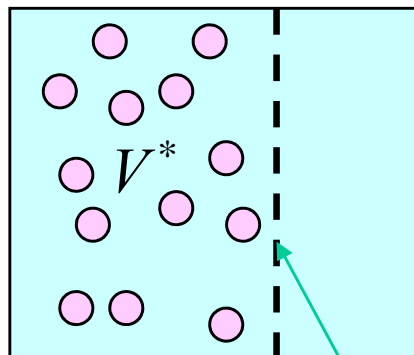
1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice* ■
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

stavová rovnice rozpuštěné složky

$$p V^* = R T z$$

parciální ...
osmotický tlak

množství
látky v
molech



stavová rovnice koloidní složky

$$p = \frac{R T}{V^*} \frac{n}{N_A} = \frac{R T}{N_A} \cdot \nu$$

počet částic

Avogadrova
konstanta

polopropustná membrána

K obsahu Einsteinovy práce: koloidní osmotický tlak

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

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

Výsledky

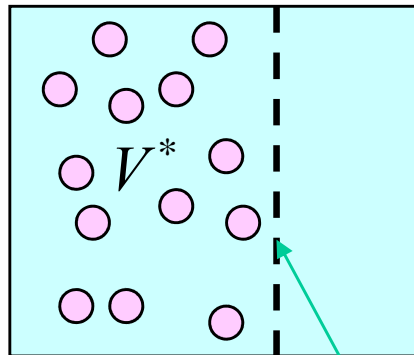
1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice*
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

stavová rovnice rozpuštěné složky

$$p V^* = R T z$$

parciální ...
osmotický tlak

množství
látky v
molech



stavová rovnice koloidní složky

$$p = \frac{R T}{V^*} \frac{n}{N_A} = \frac{R T}{N_A} \cdot \nu$$

počet částic

Avogadrova
konstanta

typicky: buněčné membrány

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "polofenomenologický "

Výsledky

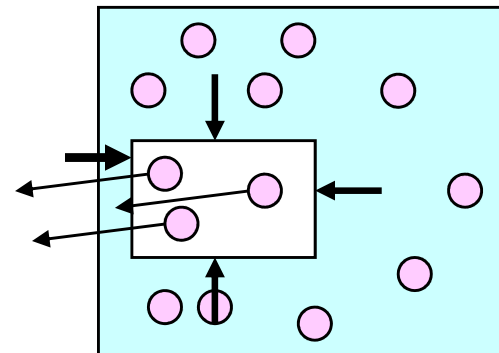
1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro *koloidní osmotický tlak* (... "nezajímavé")
2. Formule pro difusní konstantu ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice*
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

Odvození probíhá ve třech krocích, které postupně propojí makroskopické vztahy s účinkem molekulárního chaosu

1. rovnováha objemových a povrchových sil na elem. objem *makroskopická část*

síla na koloid. tělísko

$$K_v - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$



K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "polofenomenologický"

1. rovnováha objemových a povrchových sil na elem. objem *makroskopická část*

$$Kv - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

2. rovnováha toků Poiseuillův vs. difusní

mesoskopická část

Stokesova formule

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

Fickův zákon

ηr

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "polofenomenologický"

V:

1. rovnováha objemových a povrchových sil na elem. objem *makroskopická část*

$$Kv - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

2. rovnováha toků Poiseuillův vs. difusní

$$\eta r$$

mesoskopická část

Stokesova formule

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

Fickův zákon

3. uzavřeno započtením molekulárního chaosu

stavová rovnice koloidu

$$-Kv + \frac{RT}{N_A} \frac{\partial v}{\partial x} = 0$$

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

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

1. rovnováha objemových a povrchových sil na elem. objem *makroskopická část*

$$Kv - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

2. rovnováha toků Poiseuillův vs. difusní

$$\eta r$$

mesoskopická část

Stokesova formule

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

Fickův zákon

3. uzavřeno započtením molekulárního chaosu

$$-Kv + \frac{RT}{N_A} \frac{\partial v}{\partial x} = 0$$

stavová rovnice koloidu

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

VÝSLEDEK

difusní konstanta

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

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6 \pi \eta r}$$

k_B

dynamická viskozita

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

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

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi k P}$$

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

dynamická viskozita

Tři interpretace:

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

Most mezi makro a mikrosvětlem *prostřednictvím Avogadrovy konstanty*

Most mezi třením a stochastickými silami ... později

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

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

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi kP}$$

difusní konstanta

$$D = k_B T \cdot B$$

pohyblivost

Tři interpretace:

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

Most mezi makro a mikrosvětlem *prostřednictvím Avogadrovy konstanty*

Most mezi třením a stochastickými silami ... později

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

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*
4. Navržen nový způsob stanovení

$$\left. \begin{aligned} J_{\text{DIFF}} &= -D \frac{d}{dx} \nu \\ J_{\text{DRIFT}} &= B \cdot K \cdot \nu \end{aligned} \right\}$$

proudová hustota
částic

o praktika

difusní konstanta

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6 \pi k P}$$

$$D = k_B T \cdot B$$

pohyblivost

Tři interpretace:

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

Most mezi makro a mikrosvětém prostřednictvím Avogadrovy konstanty

Most mezi třením a stochastickými silami ... později

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

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

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi k P}$$

plynová konst. -- ZNÁMA

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

pohyblivost -- ZNÁMA

Tři interpretace:

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

Most mezi makro a mikrosvětlem prostřednictvím Avogadrovy konstanty


Most mezi třením a stochastickými silami ... později

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

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

Odplouvání Brownovy částice od výchozí

interpretováno jako **difuse**

Difusní rovnice ... parciální diferenciální rovnice pro vývoj koncentrace částic

$$\partial_t v = D \Delta v$$

Z ní lze odvodit (škálovací úvahou, bez explicitního řešení) formuli

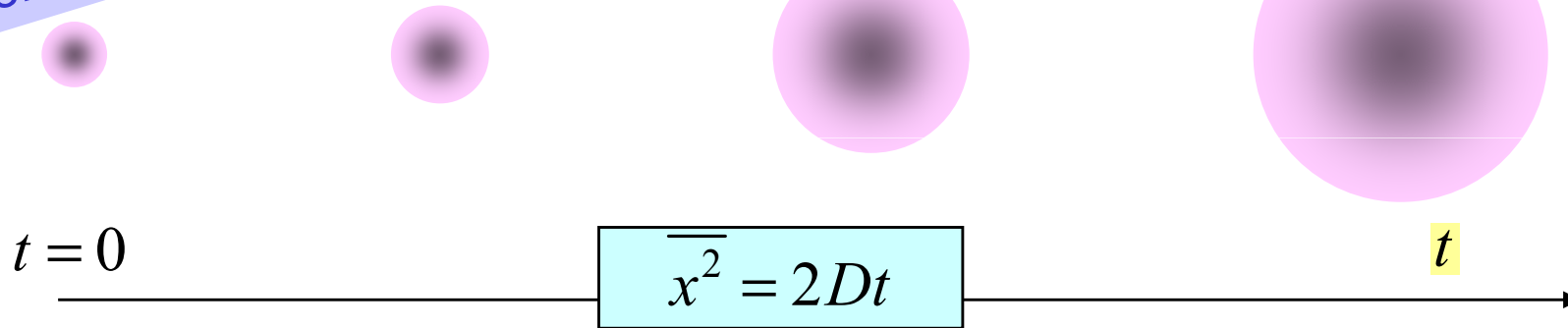
$$\overline{x^2} = 2Dt$$

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

roztékání kapky koloidu

Difusní rovnice

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



Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy

interpretováno jako **difuse**

Difuse se chápe jako postupné vyměňování poloh solutu a solventu díky náhodným termálním pohybům

My se tomu budeme věnovat pomocí Langevinovy rovnice

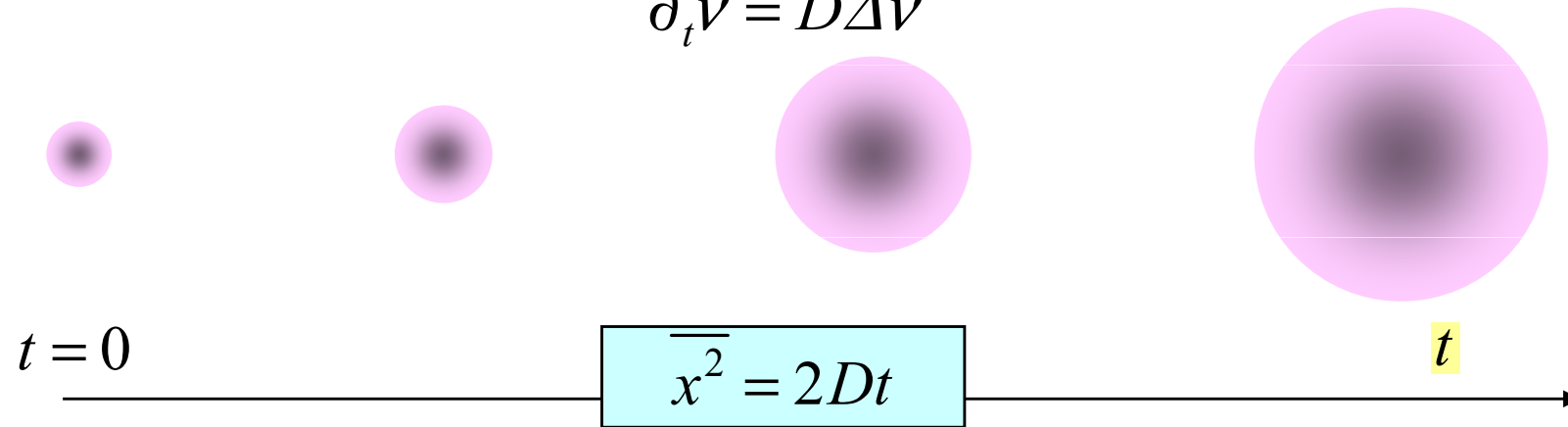
Vztah v rámečku odpovídá rozměrové úvaze

$$[D] = [j_{\text{DIFF}}] : \left[\frac{d\nu}{dx} \right] = (L^{-3} \times L/T) : (L^{-3} / L) = L^2 T^{-1}$$

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

Difusní rovnice

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



Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy

interpretováno jako difuze

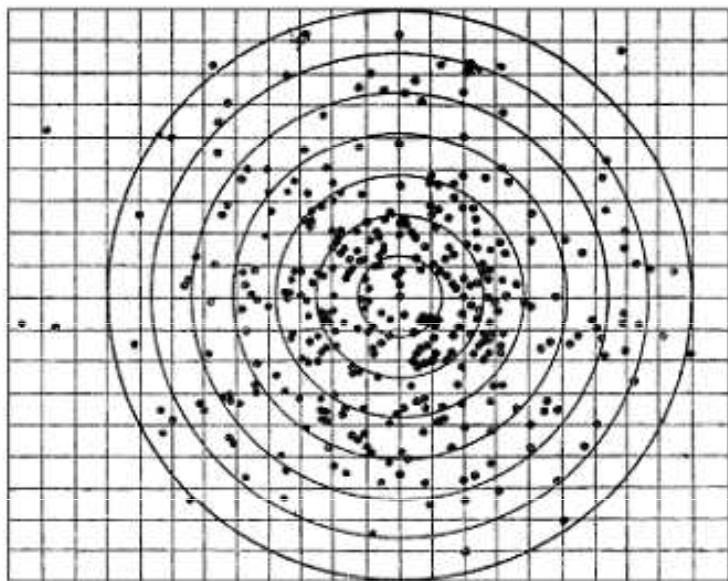
Perrin se spolupracovníky provedl opěťovaná měření a z nich vypočetl difusní konstantu. Pomocí Einsteinovy formule určil

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

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

$$\mathbf{M}_{\text{CODATA}} = 6,0221415(10)$$

Perrinovy pokusy



mnoho trajektorií přesunutých
do téhož počátku

$$\overline{x^2} = 2Dt$$



individuální trajektorie
tří koloidních částic

Dvě metody výpočtu střední hodnoty

střední vlastnosti mnoha částic v plynu

stavová rovnice, barometrická formule

středování pomocí distribuční funkce

$$\langle A \rangle = \sum_{\alpha} a(r_{\alpha}, p_{\alpha}) \rightarrow \int dr dp f(r, p) a(r, p)$$

opakované pokusy s jediným objektem

Brownovy částice

ensemblové středování

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_n X_n$$

Obecnější pohled na termické fluktuace

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

Obecný nástroj při této práci je ekvipartiční zákon.

Pak (příště) se zaměříme na Kapplerův pokus.
Ten začal éru studia vlivu termických fluktuací na
přesnost mechanismů a měřicích přístrojů.

Systematický popis termických fluktuací

termické fluktuace

||

kvantové fluktuace

současnost: zároveň

šum
noise

Systematický popis termických fluktuací

termické fluktuace

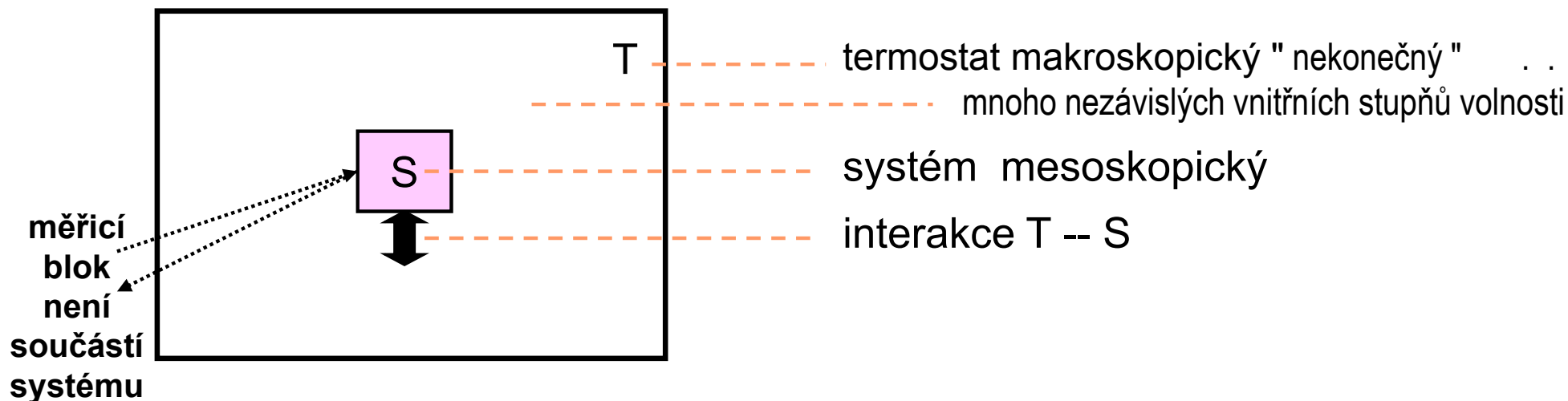
||

kvantové fluktuace

současnost: zároveň

šum
noise

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



$$H_{\text{TOT}} = H_{\text{T}} + H_{\text{S}} + U_{\text{ST}}$$

Systematický popis termických fluktuací

termické fluktuace

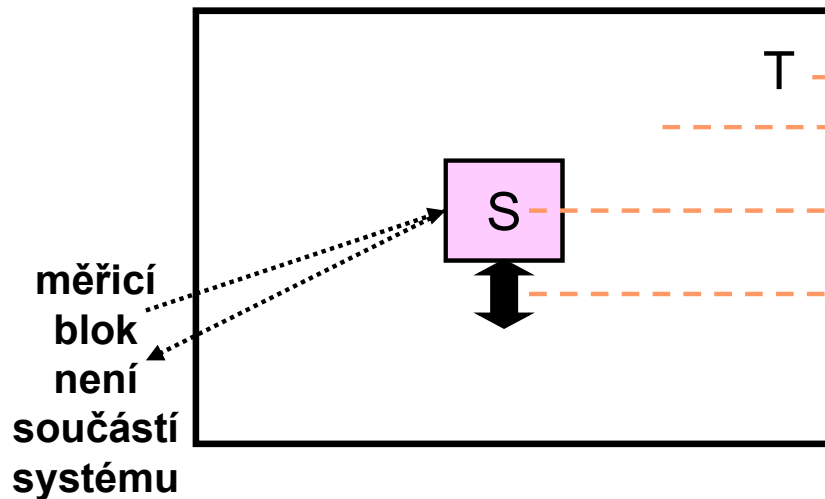
||

kvantové fluktuace

současnost: zároveň

šum
noise

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



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

system mesoskopický

interakce T -- S

$$H_{\text{TOT}} = H_{\text{T}} + H_{\text{S}} + U_{\text{ST}}$$

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

$$H_{\text{S}} = H + H_{\text{vnitř}}$$

$$U_{\text{ST}} = ?$$

Systematický popis termických fluktuací

termické fluktuace

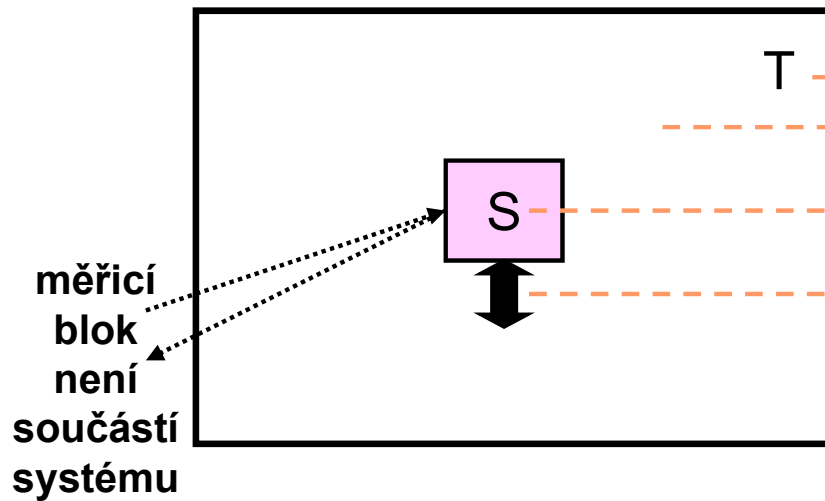
||

kvantové fluktuace

současnost: zároveň

šum
noise

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



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

system mesoskopický

interakce T -- S

$$H_{\text{TOT}} = H_{\text{T}} + H_{\text{S}} + U_{\text{ST}}$$

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

$$H_{\text{S}} = H + \cancel{H_{\text{vnitř}}}$$

$$U_{\text{ST}} = ?$$

"silné slabé" ↔ **molekulární chaos**

Systematický popis termických fluktuací

termické fluktuace

||

kvantové fluktuace

současnost: zároveň

šum
noise

MAKROSKOPICKÁ APARATURA

"silné slabé" ↔ *molekulární chaos*

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

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

$$U_{ST} = ?$$

měřicí
blok
není
součástí
systému

$$H_{TOT} =$$

- Interakce jsou natolik slabé, že zanedbáme jejich příspěvek k celkové energii
- Jejich účinek nahradíme hypotézou termické rovnováhy pro termostat

Systematický popis termických fluktuací

termické fluktuace

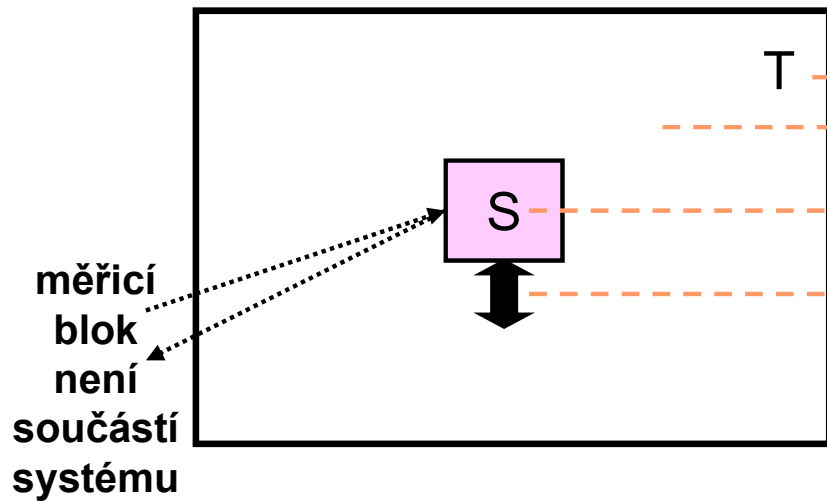
||

kvantové fluktuace

současnost: zároveň

šum
noise

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



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 stupně volnosti globální

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

$$H_S = H + \cancel{H_{vnitř}}$$

$$U_{ST} = ?$$

"silné slabé" ↔ **molekulární chaos**

Systematický popis termických fluktuací

termické fluktuace

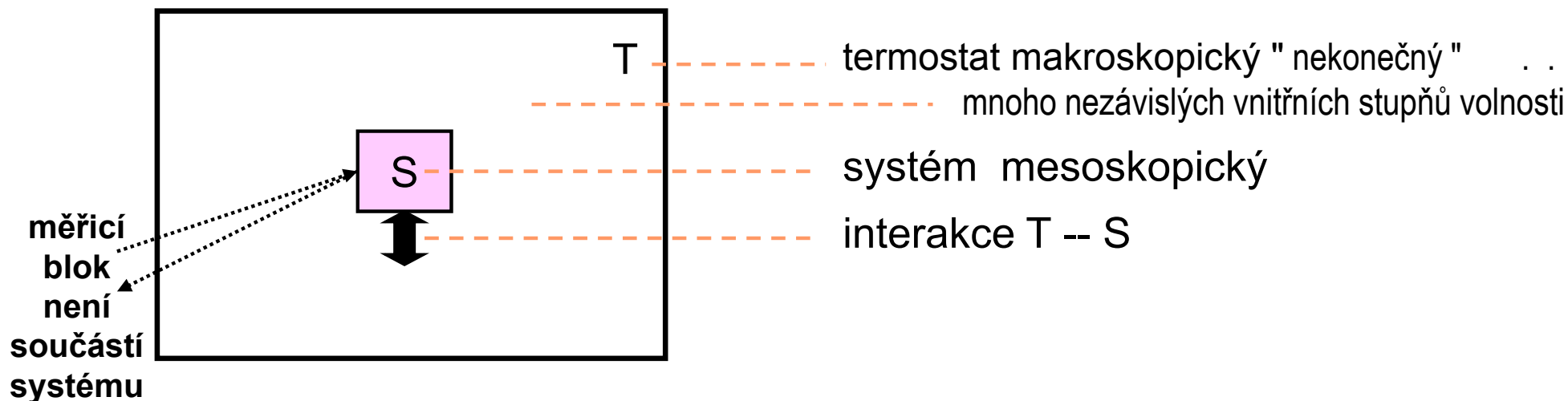
||

kvantové fluktuace

současnost: zároveň

šum
noise

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



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

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

mikroskopické globální
stupně volnosti

molekulární chaos

Tři příklady mesoskopických systémů

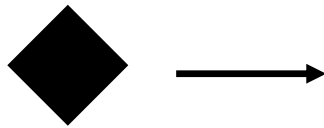
globální stupně volnosti

- translační
- rotační

mohou být exaktně odděleny od vnitřních SV

1) Brownova částice

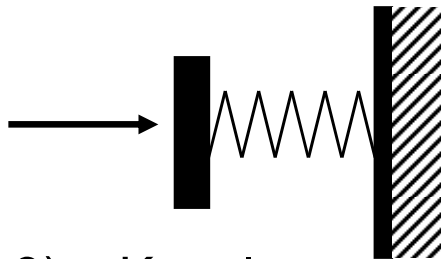
volný translační (+ volný rotační) pohyb



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

2) pérové váhy

mezipřípad: translační pohyb s vratnou silou



$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} Ax^2$$

3) Kapplerovo zrcátko

těžiště pevné, rotace okolo osy s vratnou silou



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

Tři příklady mesoskopických systémů

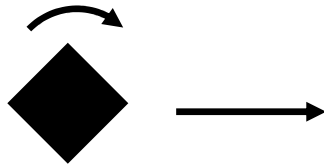
globální stupně volnosti

- translační
- rotační

mohou být exaktně odděleny od vnitřních SV

1) Brownova částice

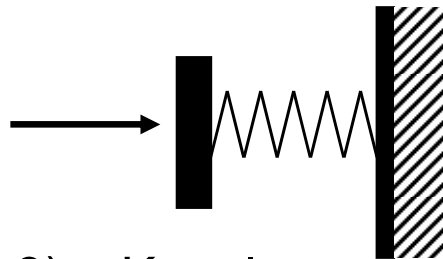
volný translační (+ volný rotační) pohyb



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

2) pérové váhy

mezipřípad: translační pohyb s vratnou silou



$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} Ax^2$$

3) Kapplerovo zrcátko

těžiště pevné, rotace okolo osy s vratnou silou



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

Tři příklady mesoskopických systémů

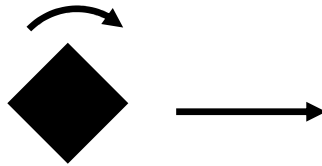
globální stupně volnosti

- translační
- rotační

mohou být exaktně odděleny od vnitřních SV

1) Brownova částice

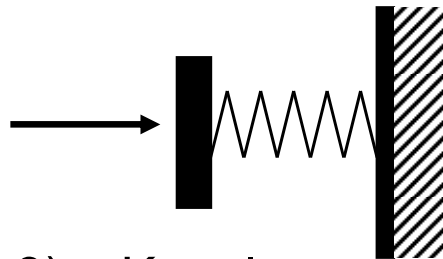
volný translační (+ volný rotační) pohyb



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

2) pérové váhy

mezipřípad: translační pohyb s vratnou silou



$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} Ax^2$$

3) Kapplerovo zrcátko

těžiště pevné, rotace okolo osy s vratnou silou



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

Hamiltoniány kvadratické
v globálních kanonických proměnných

Termostat z ideálního plynu

$$H_T = \sum H_{T\alpha} + U_{TT} \quad \text{obecný tvar hamiltoniánu}$$

$$= \sum \frac{\mathbf{p}_\alpha^2}{2m} + \underbrace{\sum V_{C\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}}_{\text{srážky vedou k chaotisaci}} \quad \text{pro (téměř) ideální plyn}$$

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat
z ideálního plynu

$$\frac{a}{\bar{v}} \ll \frac{\ell}{\bar{v}} \ll \tau_S$$

Termostat z ideálního plynu

$$H_T = \sum H_{T\alpha} + U_{TT} \quad \text{obecný tvar hamiltoniánu}$$
$$= \sum \frac{\mathbf{p}_\alpha^2}{2m} + \underbrace{\sum V_{C\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}}_{\text{srážky vedou k chaotisaci}} \quad \text{pro (téměř) ideální plyn}$$

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat
z ideálního plynu

$$\frac{a}{\bar{v}} \ll \frac{\ell}{\bar{v}} \ll \tau_S$$

DOBA

chaotisace
(srážková d.)

termalisace
(relaxační d.)

charakt.doba
systému

Termostat z ideálního plynu

$$H_T = \sum H_{T\alpha} + U_{TT} \quad \text{obecný tvar hamiltoniánu}$$

$$= \sum \frac{\mathbf{p}_\alpha^2}{2m} + \underbrace{\sum V_{C\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}}_{\text{srážky vedou k chaotisaci}} \quad \text{pro (téměř) ideální plyn}$$

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat
z ideálního plynu

$$\frac{a}{\bar{v}} \ll \frac{\ell}{\bar{v}} \ll \tau_S$$

DOBA

chaotisace
(srážková d.)

termalisace
(relaxační d.)

charakt.doba
systému

⇒ ideální plyn

⇒ termostat

Termostat z ideálního plynu

$$H_T = \sum H_{T\alpha} + U_{TT} \quad \text{obecný tvar hamiltoniánu}$$

$$= \sum \frac{\mathbf{p}_\alpha^2}{2m} + \underbrace{\sum V_{C\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}}_{\text{srážky vedou k chaotisaci}} \quad \text{pro (téměř) ideální plyn}$$

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat
z ideálního plynu

$$\frac{a}{\bar{v}} \ll \frac{\ell}{\bar{v}} \ll \tau_S$$

DOBA

chaotisace
(srážková d.)

termalisace
(relaxační d.)

charakt.doba
systému

⇒ ideální plyn

⇒ termostat

TERMOSTAT:

definuje a fixuje teplotu

je robustní, nedá se vychýlit

je rychlý při návratu do rovnováhy

S termostatem pracujeme tak, jakoby po dobu zkoumaného procesu setrval v rovnováze

Termostat v rovnováze

Chování termostatu v rovnováze ...

- **distribuční funkce** pro každý nezávislý stupeň volnosti zvlášť

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

tedy $f_\alpha(p, q) d\Omega_p d\Omega_q$ má význam pravděpodobnosti.

- Speciální případ ... **barometrická formule**

zobecňující Boltzmannovo rozdělení

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

Potenciál stěn \rightarrow chaotisace tzv. biliárovým efektem \rightarrow vypuštění.

- **Stejné částice** typu Q (se stejným hamiltoniánem) mají **společnou distribuční funkci**

$$f_Q(p, q) \propto \exp(-\beta \cdot H_Q(p, q))$$

$$\iint d p d q f_Q(p, q) = N_Q \quad \dots \text{počet "částic"}$$

System 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 $H_{\text{TOT}} = \underbrace{\sum H_{T\alpha} + H}_{\text{"N + 1" molekul}} + U_{\text{ST}}$

Škrtnutý člen vyvolá nevratnou dynamiku.

System 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 $H_{\text{TOT}} = \underbrace{\sum H_{T\alpha} + H}_{\text{"N + 1" molekul}} + U_{ST}$

Škrtnutý člen vyvolá nevratnou dynamiku.

Dvě cesty

- Prostřednictvím skrytých chaotisačnických interakcí se termický chaos přenesse z **T** i na dynamický systém **S**.

Počítáme střední hodnoty proměnných systému s rozdělovací funkcí

$$f_S(p, q) \propto \exp(-\beta \cdot H_S(p, q))$$

Tímto vnucením 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 obecně platný za dvou předpokladů:
 1. Systém je **klasický** (**fatálně důležité ... viz Planckova funkce**)
 2. Uvažovaný stupeň volnosti (p nebo q) ... v celkovém hamiltoniánu **aditivní kvadratická funkce**, typicky $\frac{1}{2} Ax^2$
- **Ekvipartiční teorém**

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

Ekvipartiční teorém

- Ekvipartiční teorém obecně platný za dvou předpokladů:
 1. Systém je **klasický** (**fatálně důležité ... viz Planckova funkce**)
 2. Uvažovaný stupeň volnosti (p nebo q) ... v celkovém hamiltoniánu **aditivní kvadratická funkce**, typicky $\frac{1}{2} Ax^2$

- **Ekvipartiční teorém**

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

- Nezáleží na: ⌘ kinetické energii, ⌘ rozdílném dynamickém chování pro různé podmínky (tlak vzduchu)

Ekvipartiční teorém

- Ekvipartiční teorém obecně platný za dvou předpokladů:
 1. Systém je **klasický** (**fatálně důležité ... viz Planckova funkce**)
 2. Uvažovaný stupeň volnosti (p nebo q) ... v celkovém hamiltoniánu **aditivní kvadratická funkce**, typicky $\frac{1}{2} Ax^2$

- **Ekvipartiční teorém**

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

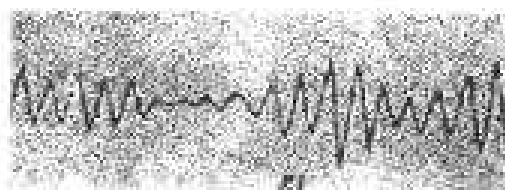
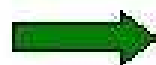
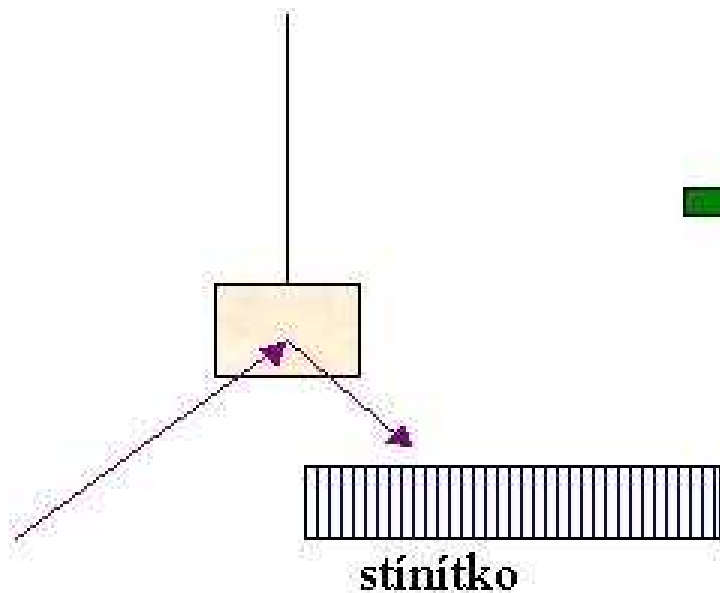
- Nezáleží na: ⌘ kinetické energii, ⌘ rozdílném dynamickém chování pro různé podmínky (tlak vzduchu)
- Podobně pro kinetickou energii

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle \equiv \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{1}{2} k_B T$$

nezávisle na hmotnosti částice. Střední kvadratické rychlosti se ovšem liší!!

Kapplerův experiment

1931 Kappler



atmosférický tlak

tlak klesá

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

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

 $N_A = 6.057 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

první přesné
stanovení N_A

Příště dynamický popis Kapplerova zrcátka
pomocí Langevinovy rovnice

... stochastická diferenciální rovnice

The end