F4110

Kvantová fyzika atomárních soustav

letní semestr 2010 - 2011

II.
Tepelné fluktuace: Brownův pohyb
Cvičení

KOTLÁŘSKÁ 9. BŘEZNA 2011

Barometrická formule

... Koloidní částice v Perrinových pokusech podléhaly barometrické formuli.

To dokazovalo atomovou hypotézu a zároveň udávalo velikost atomů

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

$$w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}) \propto \mathrm{e}^{-\left(\frac{1}{2}mv^2+U(\boldsymbol{r})\right)/k_BT}$$

$$R = k_B \cdot N_A$$

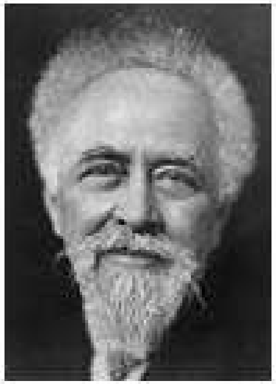
Pro koloidní částice (gumiguty) v kapalině a poli tíže

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

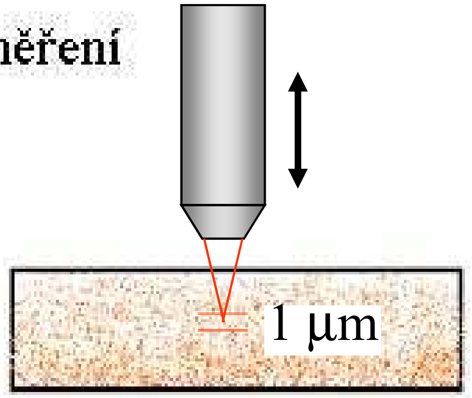
1908 Perrin - měření

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

pro Perrina neznámá!!!



Jean Baptiste Perrin
(1870-1942)



0.1 mm

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

… další měření $\pm\ 1\ 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$

1926 Nobelova cena

Odhad prostřednictví v barometrické formuli

$$U(\boldsymbol{r}) = mgz(\rho_K - \rho_\ell)\,/\,\rho_\ell$$ ... vztlak

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

$$\bar{w}(z) \propto \mathrm{e}^{-z/\zeta} \qquad \zeta = (k_B T\,/\,mg) \times \tfrac{\rho_\ell}{\rho_K - \rho_\ell}$$

Odhad prostřednictví v barometrické formuli

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

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

$$\bar{w}(z) \propto \mathrm{e}^{-z/\zeta} \qquad \zeta = (k_B T / mg) \times \tfrac{\rho_\ell}{\rho_K - \rho_\ell}$$

Hustota kuliček gumiguty, ~ 1.2 ve vodě, ta má 1, podíl je tedy 5.
Teplotu dáme laboratorní, 300 K.

Za ζ zvolíme 0.02 mm … pokles ~100x na Perrinových 0.1 mm

Odhad prostřednictví v barometrické formuli

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

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

$$\bar{w}(z) \propto \mathrm{e}^{-z/\zeta} \qquad \zeta = (k_B T / mg) \times \tfrac{\rho_\ell}{\rho_K - \rho_\ell}$$

Hustota kuliček gumiguty, ~ 1.2 ve vodě, ta má 1, podíl je tedy 5.
Teplotu dáme laboratorní, 300 K.

Za ζ zvolíme 0.02 mm … pokles ~100x na Perrinových 0.1 mm

$$m = (k_B T / \zeta g) \times \tfrac{\rho_\ell}{\rho_K - \rho_\ell} \qquad \text{porovnejte s } \mathrm{u} = 1.66 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$$

$$m = (1.38 \times 10^{-23} \cdot 300 / 2.0 \times 10^{-5} \cdot 9.81) \times 5 \approx 1.2 \times 10^{-16}\,\mathrm{kg}$$

$$V = m / \rho = \sim 1.2 \times 10^{-16}\,\mathrm{kg} / 1200\,\mathrm{kgm}^{-3} = 1.0 \times 10^{-19}\,\mathrm{m}^3$$

$$r_K = (\tfrac{3}{4\pi} \cdot 1.0 \times 10^{-19})^{\frac{1}{3}}\,\mathrm{m} = 0.28\,\mu\mathrm{m} \qquad a_0 = 0.053\ \mathrm{nm}$$

Brownův pohyb

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

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 polohy

makroskopicky interpretováno jako **difuse**

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

$$\boxed{\partial_t \nu = D \Delta \nu}$$

Z ní lze odvodit (bez explicitního řešení) formuli

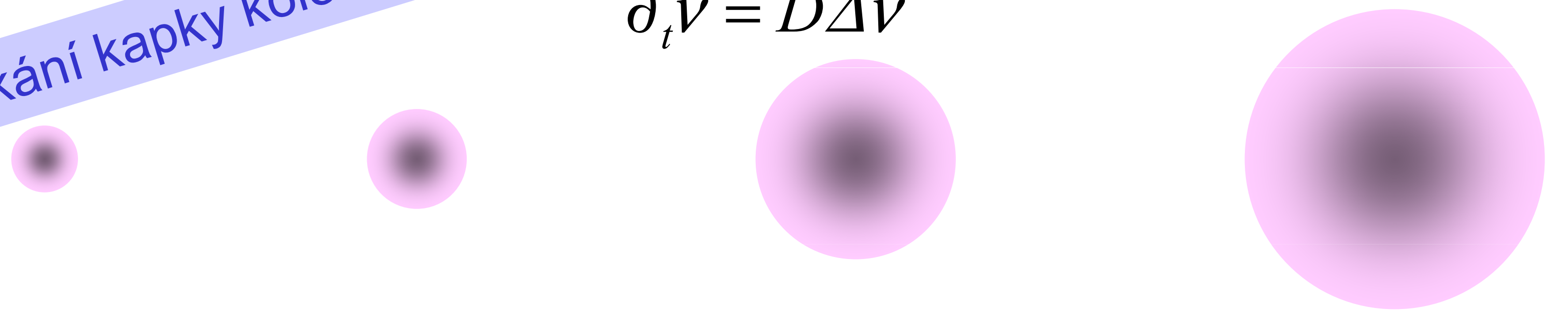
$$\boxed{\overline{x^2} = 2Dt}$$

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

roztékání kapky koloidu

Difusní rovnice

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



$t = 0$ $\qquad$ $\overline{x^2} = 2Dt$ $\qquad$ t

Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy

makroskopicky 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

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

roztékání Brownovy částice: odvození z difusní rovnice

Difusní rovnice

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

Určíme několik nejnižších momentů jako funkci času pomocí Difusní rovnice
Provedu 1D, ve vyšších dimensích obdobné.

$$\partial_t \nu = D \partial_{xx} \nu \qquad I_n(t) = \int dx\, x^n\, \nu(x,t) \qquad \overline{x^n(t)} = I_n(t) / I_0(t)$$

$$\partial_t I_n = D \int dx\, x^n \partial_{xx} \nu$$

$$\partial_t I_0 = D\left[\partial_x \nu\right]_{-\infty}^{+\infty} = 0 \qquad I_0(t) = N = \text{const.}$$

$$\partial_t I_1 = D\left[x \partial_x \nu\right]_{-\infty}^{+\infty} - D\int dx\, \partial_x \nu = D\left[x \partial_x \nu\right]_{-\infty}^{+\infty} - D\left[\nu\right]_{-\infty}^{+\infty} = 0$$

$$\partial_t I_2 = D\left[x^2 \partial_x \nu\right]_{-\infty}^{+\infty} - D\int dx\, 2x \partial_x \nu = D\left[x^2 \partial_x \nu - 2x\nu\right]_{-\infty}^{+\infty} + 2D\int dx\, \nu = 2DI_0$$

$\overline{x(t)} = I_1(t)/I_0(t) = I_1(0)/N = \text{const}$ těžiště stojí

$$\overline{x^2(t)} = I_2(t)/I_0(t) = (I_2(0) + 2Dt \cdot N)/N = \overline{x^2(0)} + 2Dt$$

Roztékání z bodu $\boxed{\overline{x^2(t)} = 2Dt}$ Einsteinův vztah

Ekvipartiční teorém

Univerzální zákonitost klasických rovnovážných systémů

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

$$\boxed{\left\langle \tfrac{1}{2}Ax^2 \right\rangle = \frac{\int \mathrm{d}x \cdot \frac{1}{2}Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2}Ax^2)}{\int \mathrm{d}x \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2}Ax^2)} = \tfrac{1}{2}k_\mathrm{B}T}$$

Ekvipartiční teorém -- výpočet bez počítání

$$H_S(p,q) = H'_S(p,q') + \tfrac{1}{2}Ax^2$$

$$\left\langle \tfrac{1}{2}Ax^2 \right\rangle = \frac{\int \mathrm{d}q\,\mathrm{d}p \cdot \frac{1}{2}Ax^2 \cdot f_S(p,q_1,\cdots,x,\cdots,q_S)}{\int \mathrm{d}q\,\mathrm{d}p \cdot f_S(p,q_1,\cdots,x,\cdots,q_S)}$$

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

$$\left\langle \tfrac{1}{2}Ax^2 \right\rangle = \frac{\int \mathrm{d}x\,\mathrm{d}'q\,\mathrm{d}p\, \frac{1}{2}Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2}Ax^2)\exp(-\beta \cdot H'_S(p,q'))}{\int \mathrm{d}x\,\mathrm{d}'q\,\mathrm{d}p\, \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2}Ax^2)\exp(-\beta \cdot H'_S(p,q'))}$$

Fubiniho věta

$$\left\langle \tfrac{1}{2}Ax^2 \right\rangle = \frac{\int \mathrm{d}x \cdot \frac{1}{2}Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2}Ax^2)\int \mathrm{d}'q\,\mathrm{d}p\, \exp(-\beta \cdot H'_S(p,q'))}{\int \mathrm{d}x \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2}Ax^2)\int \mathrm{d}'q\,\mathrm{d}p\, \exp(-\beta \cdot H'_S(p,q'))}$$

Ekvipartiční teorém -- výpočet bez počítání

$$H_S(p,q) = H'_S(p,q') + \tfrac{1}{2}Ax^2$$

$$\left\langle \tfrac{1}{2}Ax^2 \right\rangle = \frac{\int \mathrm{d}q\,\mathrm{d}p \cdot \tfrac{1}{2}Ax^2 \cdot f_S(p,q_1,\cdots,x,\cdots,q_S)}{\int \mathrm{d}q\,\mathrm{d}p \cdot f_S(p,q_1,\cdots,x,\cdots,q_S)}$$

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

$$\left\langle \tfrac{1}{2}Ax^2 \right\rangle = \frac{\int \mathrm{d}x\,\mathrm{d}'q\,\mathrm{d}p\, \tfrac{1}{2}Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \tfrac{1}{2}Ax^2)\exp(-\beta \cdot H'_S(p,q'))}{\int \mathrm{d}x\,\mathrm{d}'q\,\mathrm{d}p\, \exp(-\beta \cdot \tfrac{1}{2}Ax^2)\exp(-\beta \cdot H'_S(p,q'))}$$

Fubiniho věta

$$\left\langle \tfrac{1}{2}Ax^2 \right\rangle = \frac{\int \mathrm{d}x \cdot \tfrac{1}{2}Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \tfrac{1}{2}Ax^2)}{\int \mathrm{d}x \cdot \exp(-\beta \cdot \tfrac{1}{2}Ax^2)}$$

$$J(\beta) \equiv \int \mathrm{d}x \cdot \exp(-\beta \cdot \tfrac{1}{2}Ax^2) = \beta^{-\frac{1}{2}} J(1)$$

$$\left\langle \tfrac{1}{2}Ax^2 \right\rangle = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} J(\beta)}{J(\beta)} = \frac{\tfrac{1}{2}\beta^{-\frac{3}{2}}}{\beta^{-\frac{1}{2}}} = \tfrac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T$$

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

$$\boxed{\left\langle \tfrac{1}{2}Ax^2 \right\rangle = \frac{\int \mathrm{d}\,x \cdot \frac{1}{2}Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2}Ax^2)}{\int \mathrm{d}\,x \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2}Ax^2)} = \tfrac{1}{2}k_\mathrm{B}T}$$

- 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

$$\boxed{\left\langle \tfrac{1}{2}Ax^2 \right\rangle = \frac{\int \mathrm{d}x \cdot \frac{1}{2}Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2}Ax^2)}{\int \mathrm{d}x \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2}Ax^2)} = \tfrac{1}{2}k_\mathrm{B}T}$$

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

- Podobně pro kinetickou energii

$$\boxed{\left\langle p^2/2m \right\rangle \equiv \tfrac{1}{2}m\overline{v}^2 = \tfrac{1}{2}k_\mathrm{B}T}$$

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

The end