

F4110
Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2012 - 2013

II.
Tepelné fluktuace: Brownův pohyb
Cvičení

KOTLÁŘSKÁ 6. BŘEZNA 2013

Univerzální konstanty

R	8.314 4621(75)	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
k_B	$1.380\ 6488(13) \times 10^{-23}$	J K^{-1}
N_A	$6.022\ 141\ 29(27) \times 10^{23}$	mol^{-1}

Barometrická formule

... Kolloidní 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

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

$$R = k_B \cdot N_A$$

Pro koloidní částice (gumiguty) v kapalině a poli tíže

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

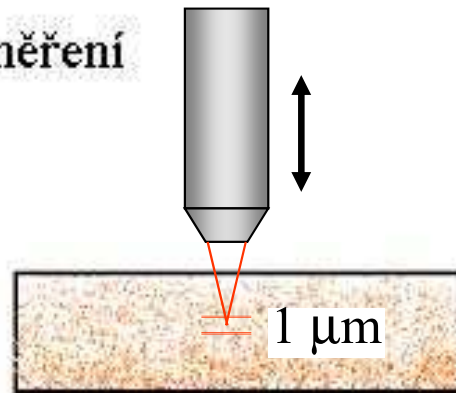
$$\bar{w}(z) \propto e^{-\left(mgz(\rho_K - \rho_\ell) / \rho_K\right) / k_B T}$$

pro Perrina neznámá!!!

1908 Perrin - měření



Jean Baptiste Perrin
(1870-1942)



1926 Nobelova cena

0.1 mm



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

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

Odhad prostřednictví v barometrické formuli

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

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

$$\bar{w}(z) \propto e^{-\kappa z} \quad \kappa = (mg / k_B T) \times \frac{\rho_K - \rho_\ell}{\rho_K}$$

$$k_B = (mg / T) \times \frac{\rho_K - \rho_\ell}{\rho_K} \times 1 / \kappa$$

$$m = \frac{4\pi}{3} a^3 \rho_K$$

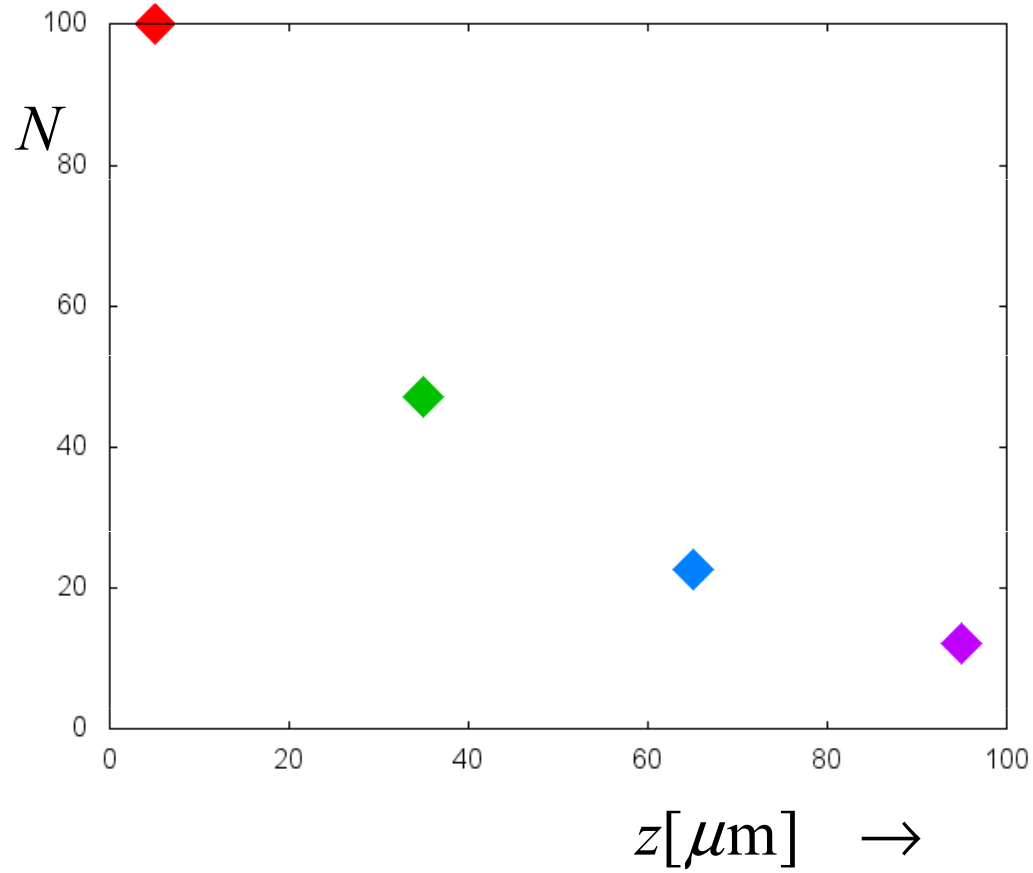
JEDEN PERRINŮV EXPERIMENT

$$a = 0.212 \mu\text{m}, \rho_K = 1207 \text{ kg/m}^3, \rho_\ell = 998 \text{ kg/m}^3,$$

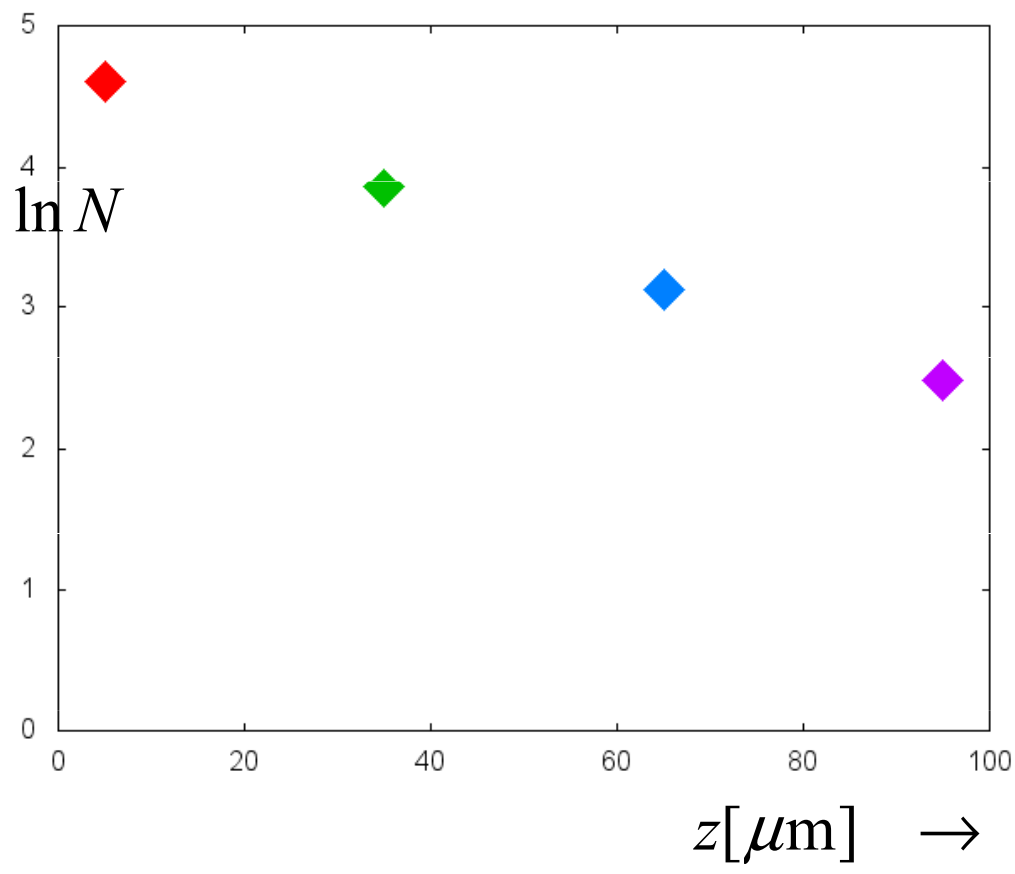
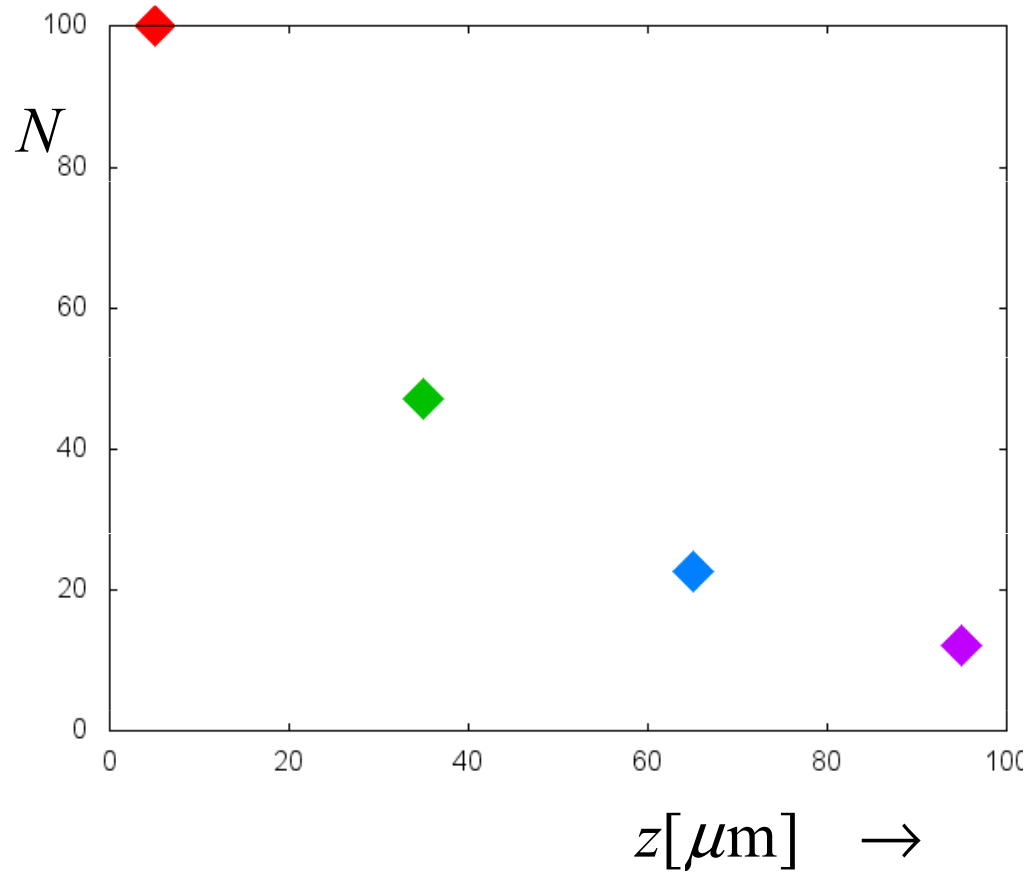
$$T = 293 \text{ K}, g = 9.81 \text{ kgm/s}^2$$

výška z (μm)	5.00	35.0	65.0	95.0
rel. četnost N	100.	47.0	22.6	12.0

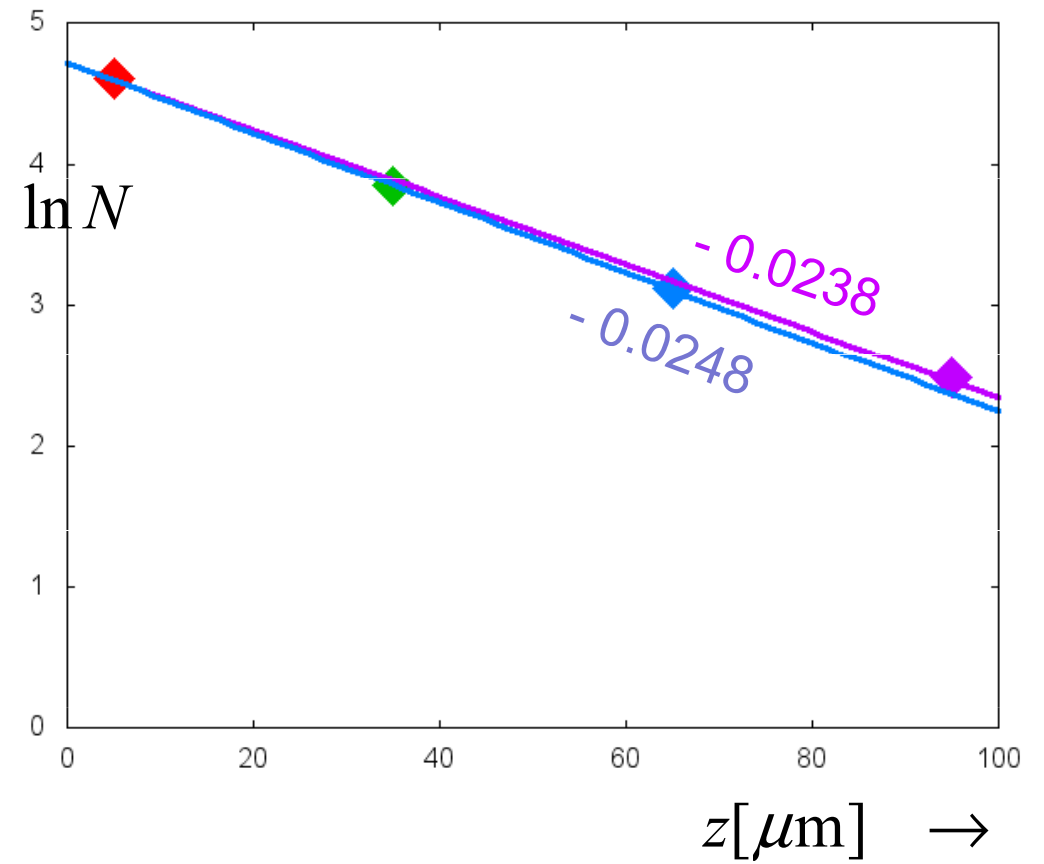
Hledání směrnice K



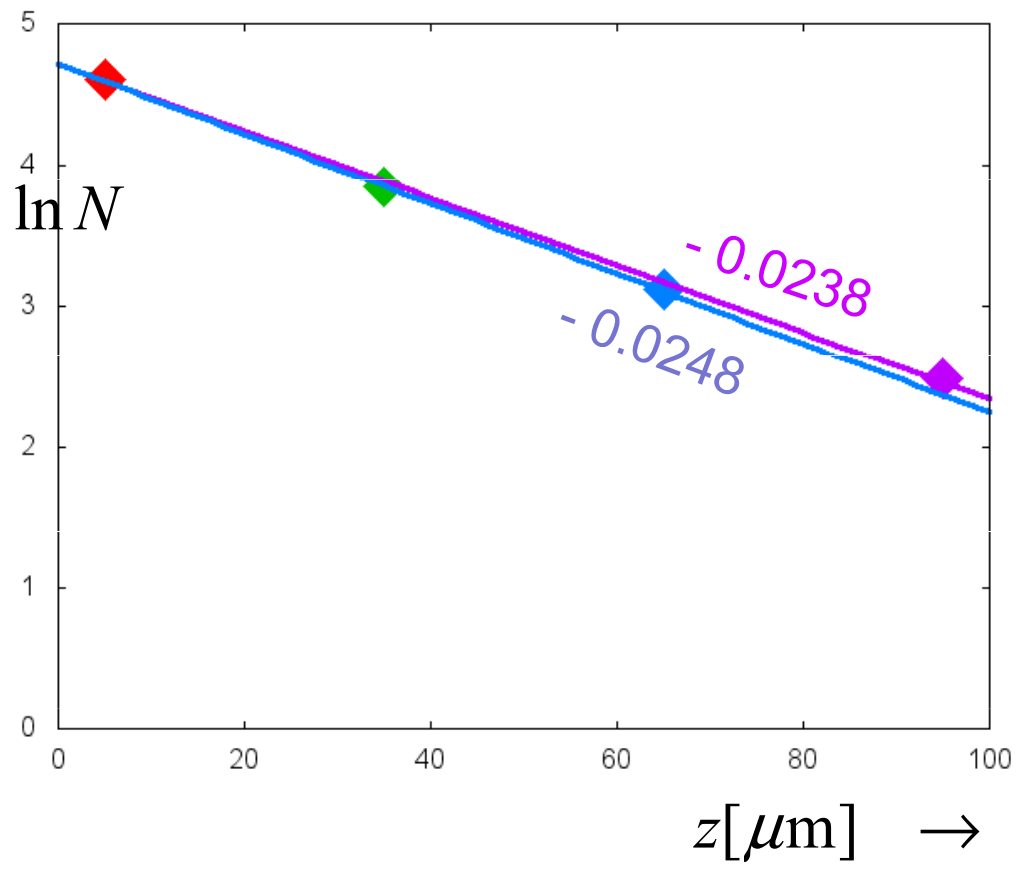
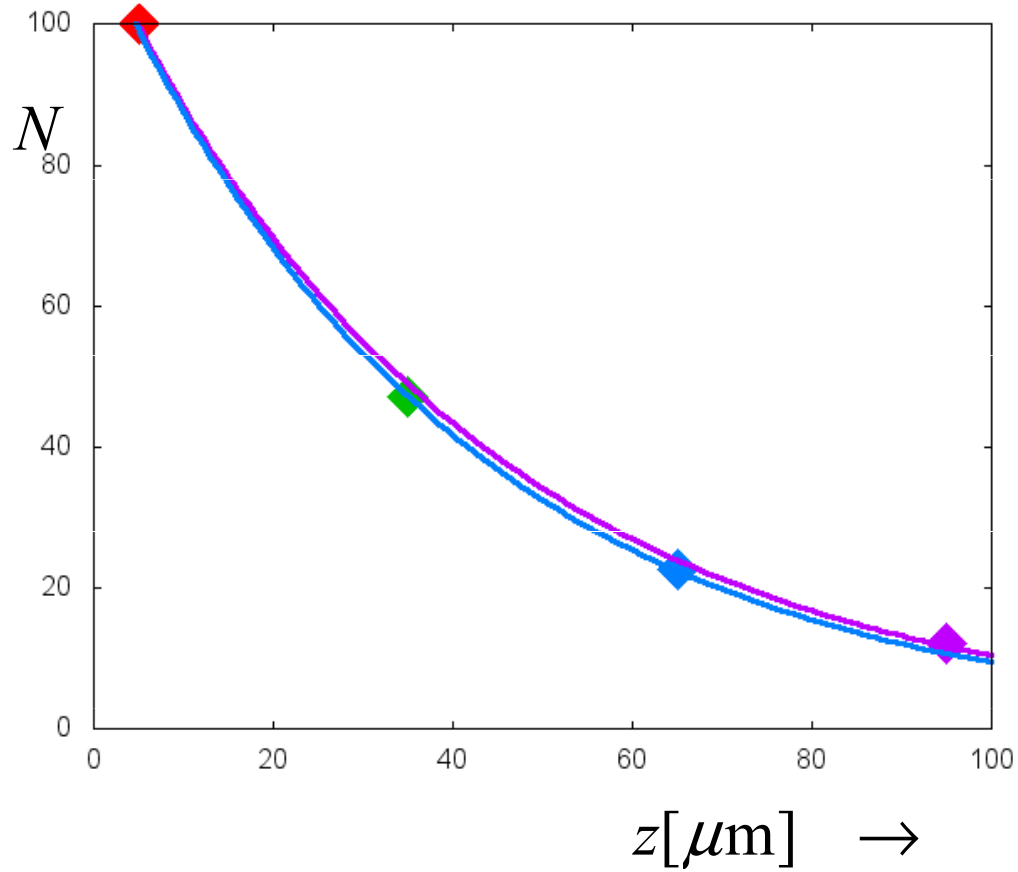
Hledání směrnice K



Hledání směrnice K



Hledání směrnice K



Odhad prostřednictví v barometrické formuli

$$a = 0.212 \mu\text{m}, \rho_K = 1207 \text{ kg/m}^3, \rho_\ell = 998 \text{ kg/m}^3,$$

$$T = 293 \text{ K}, g = 9.81 \text{ kgm/s}^2$$

$$\kappa_1 = 0,0238, \quad \kappa_2 = 0,0248$$

$$k_B = (mg / T) \times \frac{\rho_K - \rho_\ell}{\rho_K} \times 1 / \kappa$$

$$m = \frac{4\pi}{3} a^3 \rho_K$$

$$k_{B1} = (mg / T) \times \frac{\rho_K - \rho_\ell}{\rho_K} \times 1 / \kappa_1$$

$$k_{B2} = (mg / T) \times \frac{\rho_K - \rho_\ell}{\rho_K} \times 1 / \kappa_2$$

$$N_{A1} = R / k_{B1}$$

$$N_{A2} = R / k_{B2}$$



Brownův pohyb


Jev, který byl pokládán spíše za kuriositu,
ale který byl nakonec jedním z pilířů
"nové" fyziky 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 **difuze**

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

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

Z ní lze odvodit (bez explicitního řešení) formuli

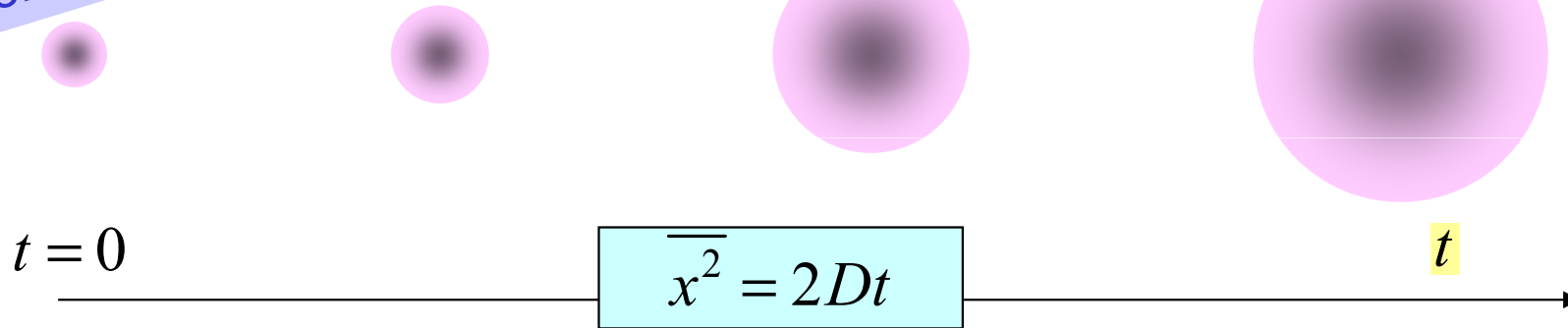
$$\overline{x^2} = 2Dt$$

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

roztékání kapky koloidu

Difusní rovnice

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



Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy

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

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

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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ekvipartiční teorém -- výpočet bez počítání

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

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dq dp \cdot \frac{1}{2} Ax^2 \cdot f_S(p, q_1, \dots, x, \dots, q_S)}{\int dq dp \cdot f_S(p, q_1, \dots, x, \dots, q_S)} \quad f_S(p, q) \propto \exp(-\beta \cdot H_S(p, q))$$

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dx d'q dp \frac{1}{2} Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2) \exp(-\beta \cdot H'_S(p, q'))}{\int dx d'q dp \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2) \exp(-\beta \cdot H'_S(p, q'))} \quad \text{Fubiniho věta}$$

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

Ekvipartiční teorém -- výpočet bez počítání

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

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dq dp \cdot \frac{1}{2} Ax^2 \cdot f_S(p, q_1, \dots, x, \dots, q_S)}{\int dq dp \cdot f_S(p, q_1, \dots, x, \dots, q_S)} \quad f_S(p, q) \propto \exp(-\beta \cdot H_S(p, q))$$

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dx dq dp \frac{1}{2} Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2) \exp(-\beta \cdot H'_S(p, q'))}{\int dx dq dp \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2) \exp(-\beta \cdot H'_S(p, q'))} \quad \text{Fubiniho věta}$$

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

$$J(\beta) \equiv \int dx \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2) = \beta^{-\frac{1}{2}} J(1)$$

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

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!!

The end