F4110
Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2013 - 2014

II.
Tepelné fluktuace: Brownův pohyb
Cvičení

KOTLÁŘSKÁ 5. BŘEZNA 2014

Univerzální konstanty

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

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

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

$$R = k_B \cdot N_A$$

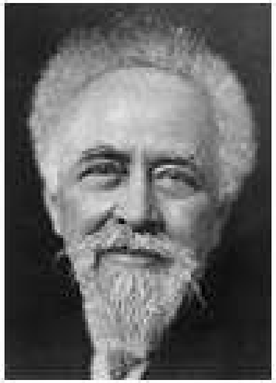
Pro koloidní částice (gumiguty) v kapalině a poli tíže

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

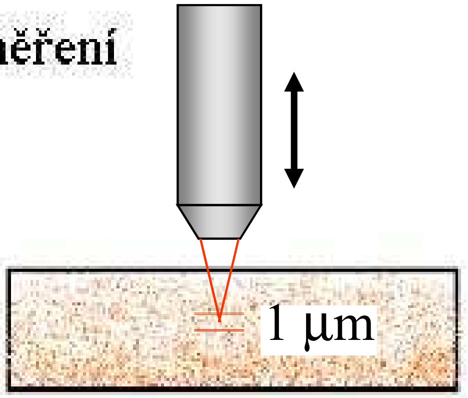
$$\bar{w}(z) \propto \mathrm{e}^{-\left(mgz(\rho_K-\rho_\ell)/\rho_K\right)/k_B T}$$

pro Perrina neznámá!!!

1908 Perrin - měření



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

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

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

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

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

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

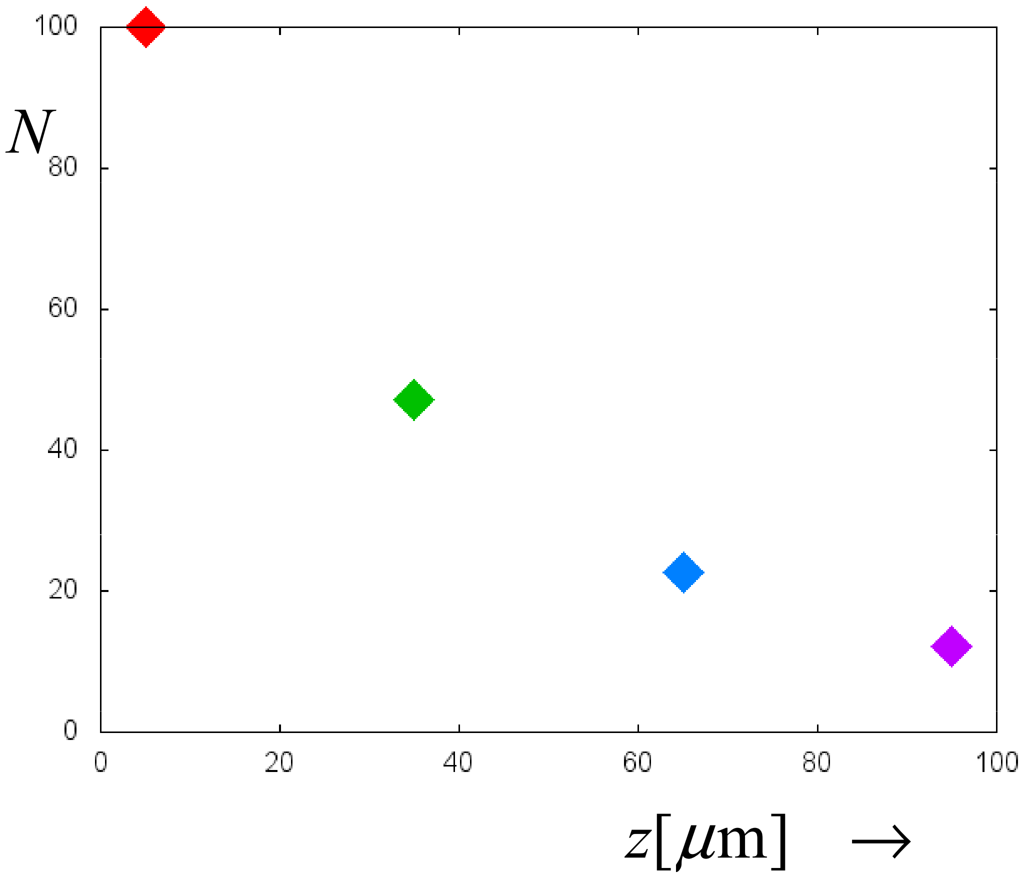
JEDEN PERRINŮV EXPERIMENT

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

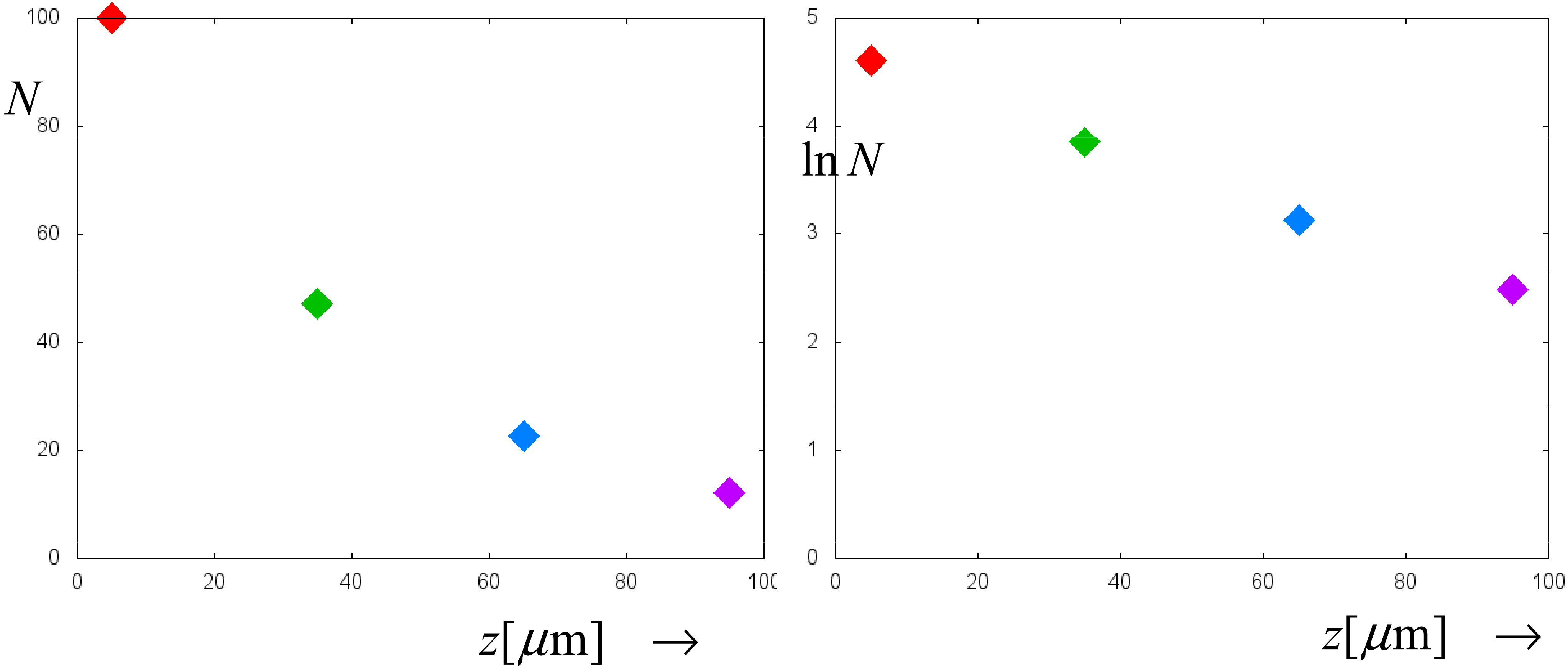
$$T = 293\ \text{K},\ g = 9.81\ \text{kgm/s}^2$$

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

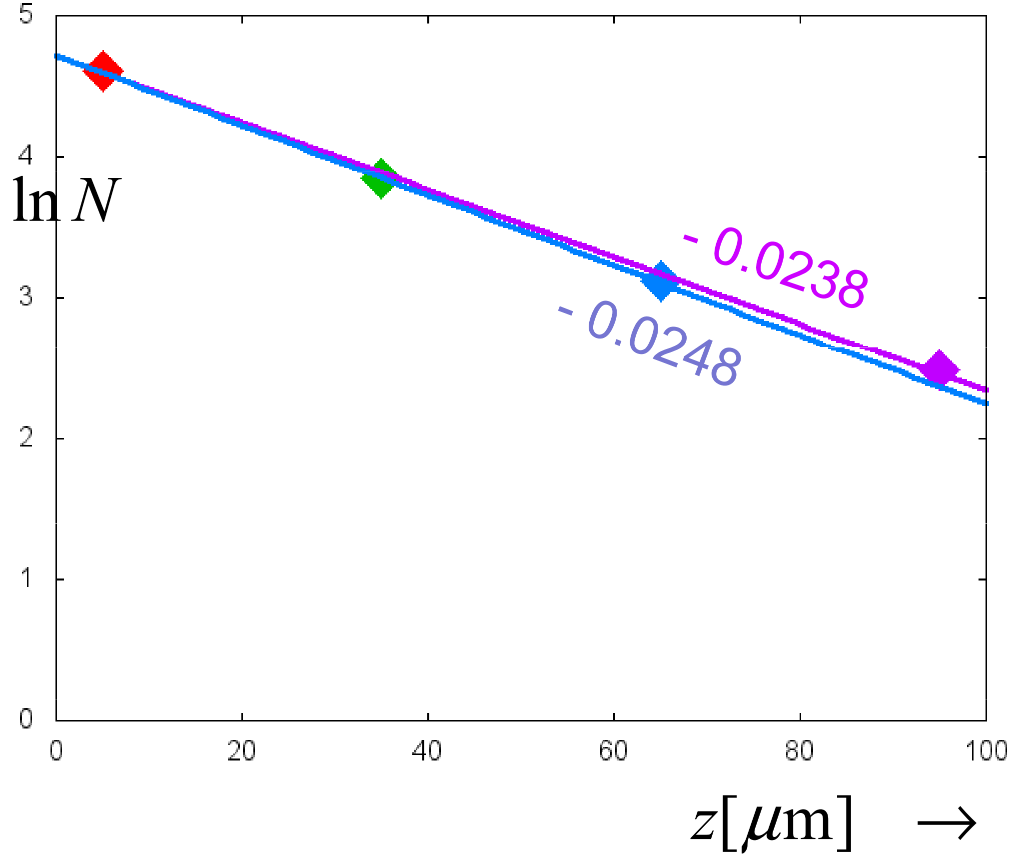
Hledání směrnice κ



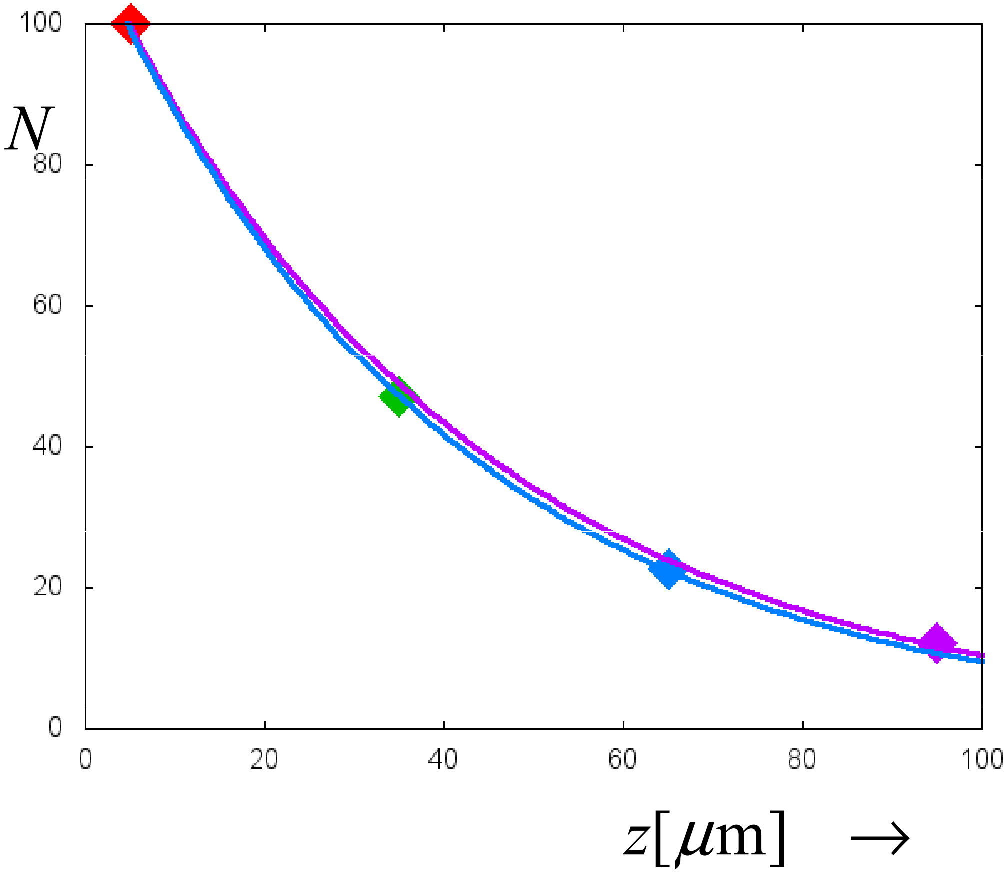
Hledání směrnice κ

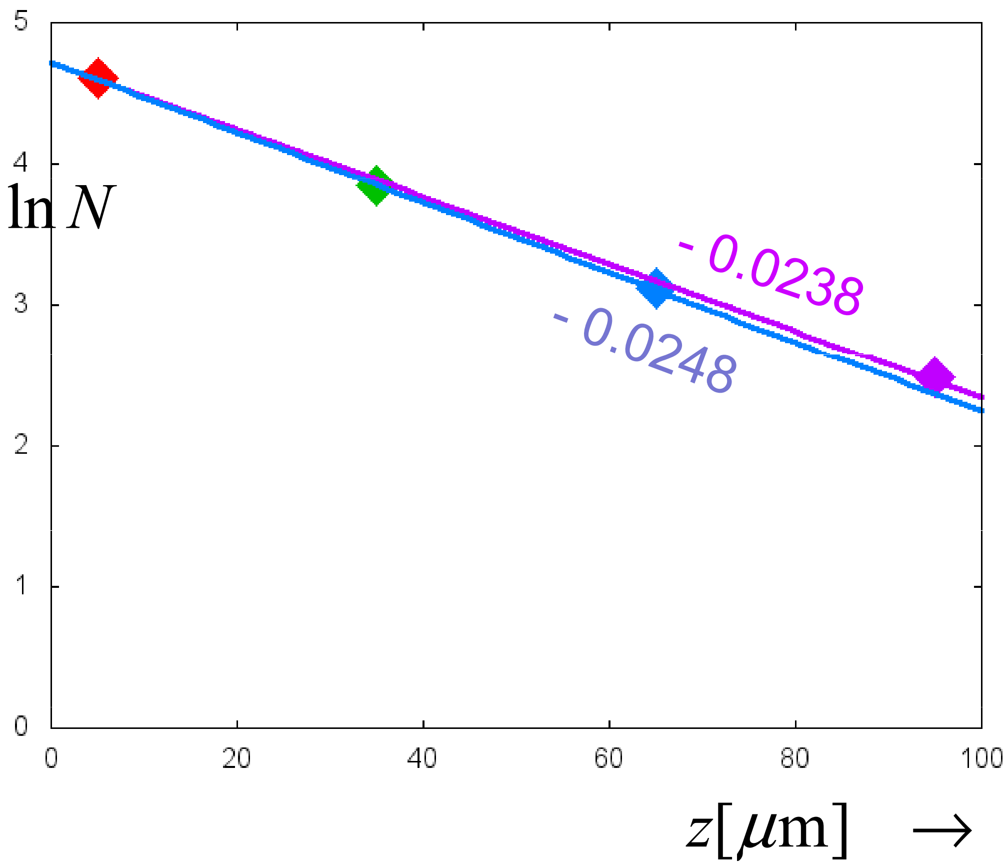


Hledání směrnice κ



Hledání směrnice κ





Odhad prostřednictví v barometrické formuli

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

$$\boxed{k_B = (mg / T) \times \frac{\rho_K - \rho_\ell}{\rho_K} \times 1 / \kappa_{\mathrm{exp}}}$$

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

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

$$m = \frac{4\pi}{3} a^3 \rho_K = \ \mathrm{kg} \qquad K \equiv (mg / T) \times \frac{\rho_K - \rho_\ell}{\rho_K} =$$

$\kappa \times 10^{-6}$	$k_B = K / \kappa$ $\mathrm{J\,K^{-1}}$	$N_A = R / k_B$ $\mathrm{mol^{-1}}$
0.0238		
0.0248		
	$1.380\,6488(13) \times 10^{-23}$	$6.022\,141\,29(27) \times 10^{23}$

$$R = \quad 8.314\,4621(75) \quad \mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}$$

Odhad prostřednictví v barometrické formuli

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

$$\boxed{k_B = (mg / T) \times \frac{\rho_K - \rho_\ell}{\rho_K} \times 1 / \kappa_{\mathrm{exp}}}$$

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

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

$$m = \frac{4\pi}{3} a^3 \rho_K = 4.82 \times 10^{-17}\ \mathrm{kg} \quad K \equiv (mg / T) \times \frac{\rho_K - \rho_\ell}{\rho_K} =$$

$\kappa \times 10^{-6}$	$k_B = K / \kappa$ J K^{-1}	$N_A = R / k_B$ mol^{-1}
0.0238		
0.0248		
	$1.380\ 6488(13)$ x 10^{-23}	$6.022\ 141\ 29(27)$ x 10^{23}

$R = \quad 8.314\ 4621(75) \quad \mathrm{J\ mol^{-1} K^{-1}}$

Odhad prostřednictví v barometrické formuli

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

$$\boxed{k_B = (mg / T) \times \frac{\rho_K - \rho_\ell}{\rho_K} \times 1 / \kappa_{\mathrm{exp}}}$$

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

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

$$m = \frac{4\pi}{3} a^3 \rho_K = 4.82 \times 10^{-17}\ \mathrm{kg} \qquad K \equiv (mg / T) \times \frac{\rho_K - \rho_\ell}{\rho_K} = 2.79 \times 10^{-19}$$

$\kappa \times 10^{-6}$	$k_B = K / \kappa$ $\mathrm{J\,K^{-1}}$	$N_A = R / k_B$ $\mathrm{mol^{-1}}$
0.0238		
0.0248		
	$1.380\,6488(13) \times 10^{-23}$	$6.022\,141\,29(27) \times 10^{23}$

$$R = 8.314\,4621(75) \quad \mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}$$

Odhad prostřednictví v barometrické formuli

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

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

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

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

$$m = \frac{4\pi}{3} a^3 \rho_K = 4.82 \times 10^{-17}\ \text{kg} \qquad K \equiv (mg / T) \times \frac{\rho_K - \rho_\ell}{\rho_K} = 2.79 \times 10^{-19}$$

$\kappa \times 10^{-6}$	$k_B = K / \kappa$ J K^{-1}	$N_A = R / k_B$ mol^{-1}
0.0238	1.173×10^{-23}	7.087×10^{23}
0.0248	1.126×10^{-23}	7.384×10^{23}
	$1.380\,6488(13) \times 10^{-23}$	$6.022\,141\,29(27) \times 10^{23}$

$$R = 8.314\,4621(75)\ \ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

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

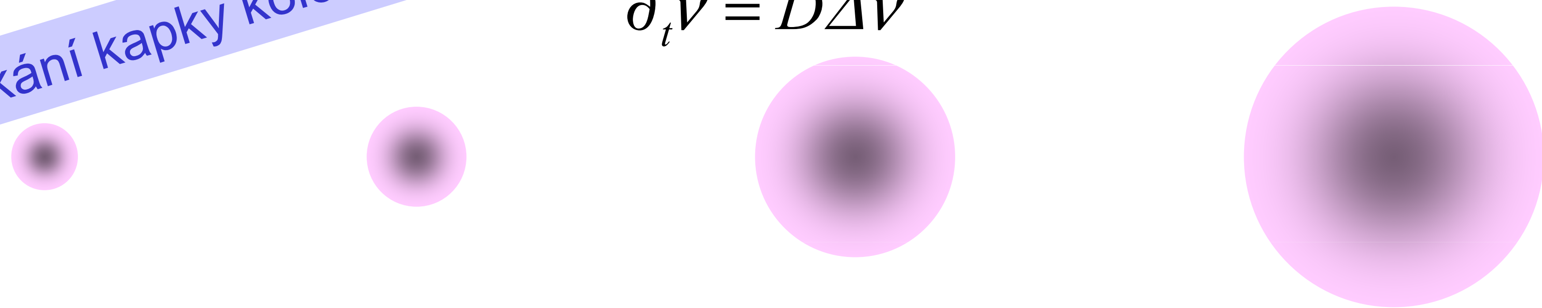
$$\boxed{\overline{x^2} = 2Dt}$$

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

Difusní rovnice

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

roztékání kapky koloidu



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

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

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

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

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

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

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

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

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

Fubiniho věta

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

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

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

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

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

- 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