F4110
Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2010 - 2011

II.
Tepelné fluktuace: Brownův pohyb

KOTLÁŘSKÁ 2. BŘEZNA 2011

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.

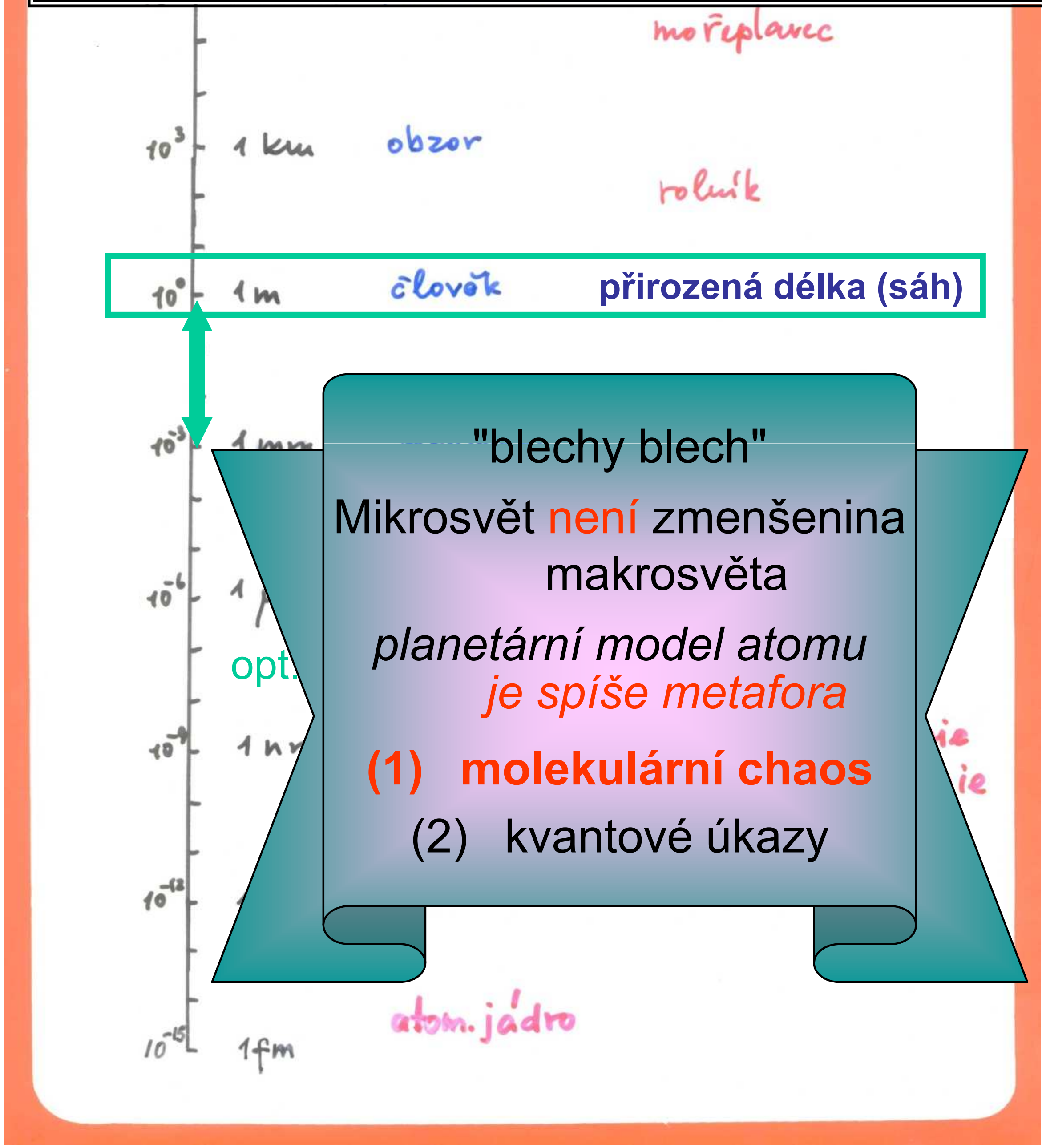
Logaritmická škála velikosti objektů

makrosvět

mesosvět

mikrosvět

Obraz mikrosvěta v "moderní " fysice



přirozená délka (sáh)

"blechy blech"

Mikrosvět není zmenšenina makrosvěta

planetární model atomu je spíše metafora

(1) molekulární chaos

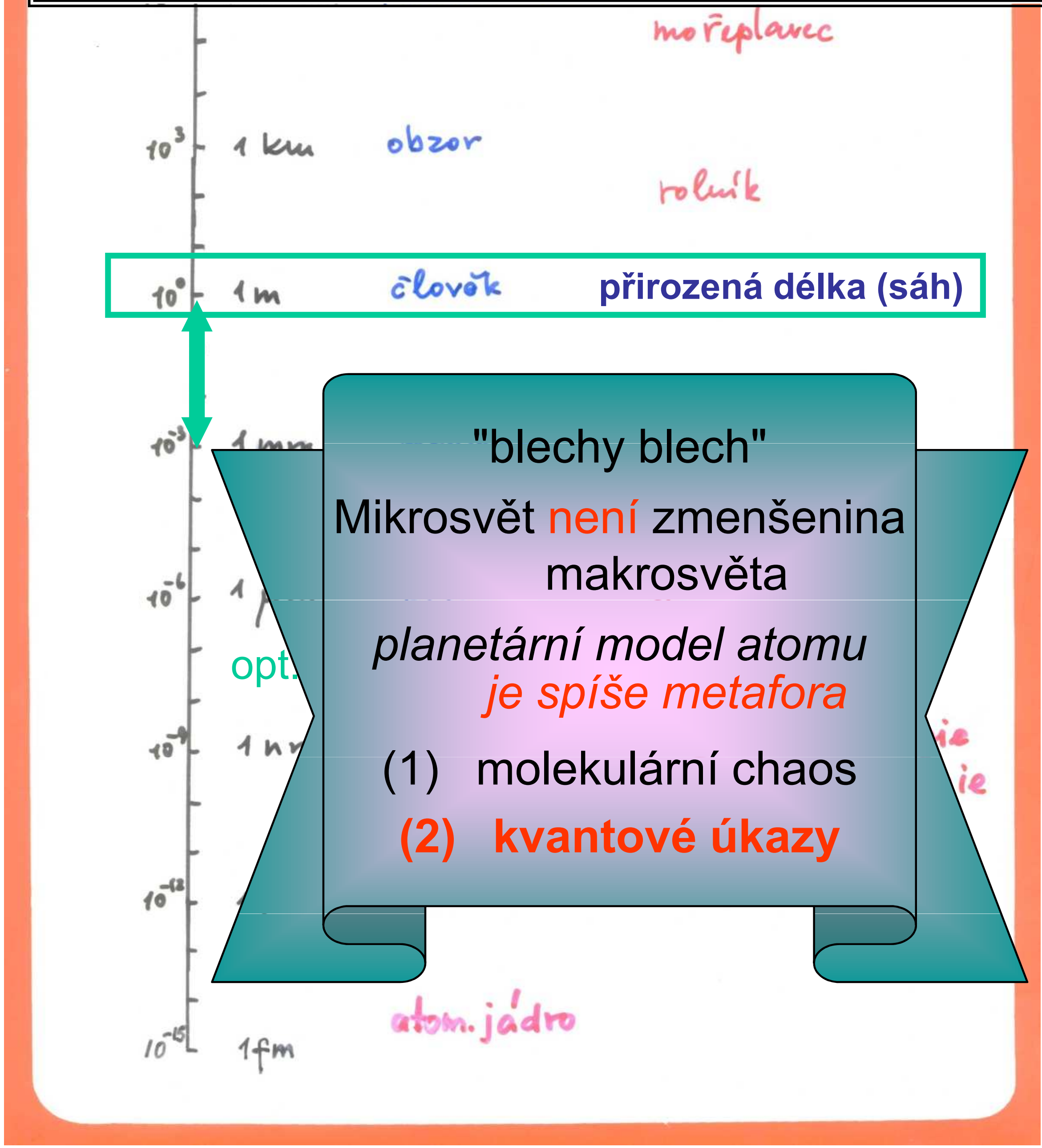
(2) kvantové úkazy

makrosvět

mesosvět

mikrosvět

Obraz mikrosvěta v "moderní " fysice



přirozená délka (sáh)

"blechy blech"

Mikrosvět není zmenšenina makrosvěta

planetární model atomu je spíše metafora

(1) molekulární chaos

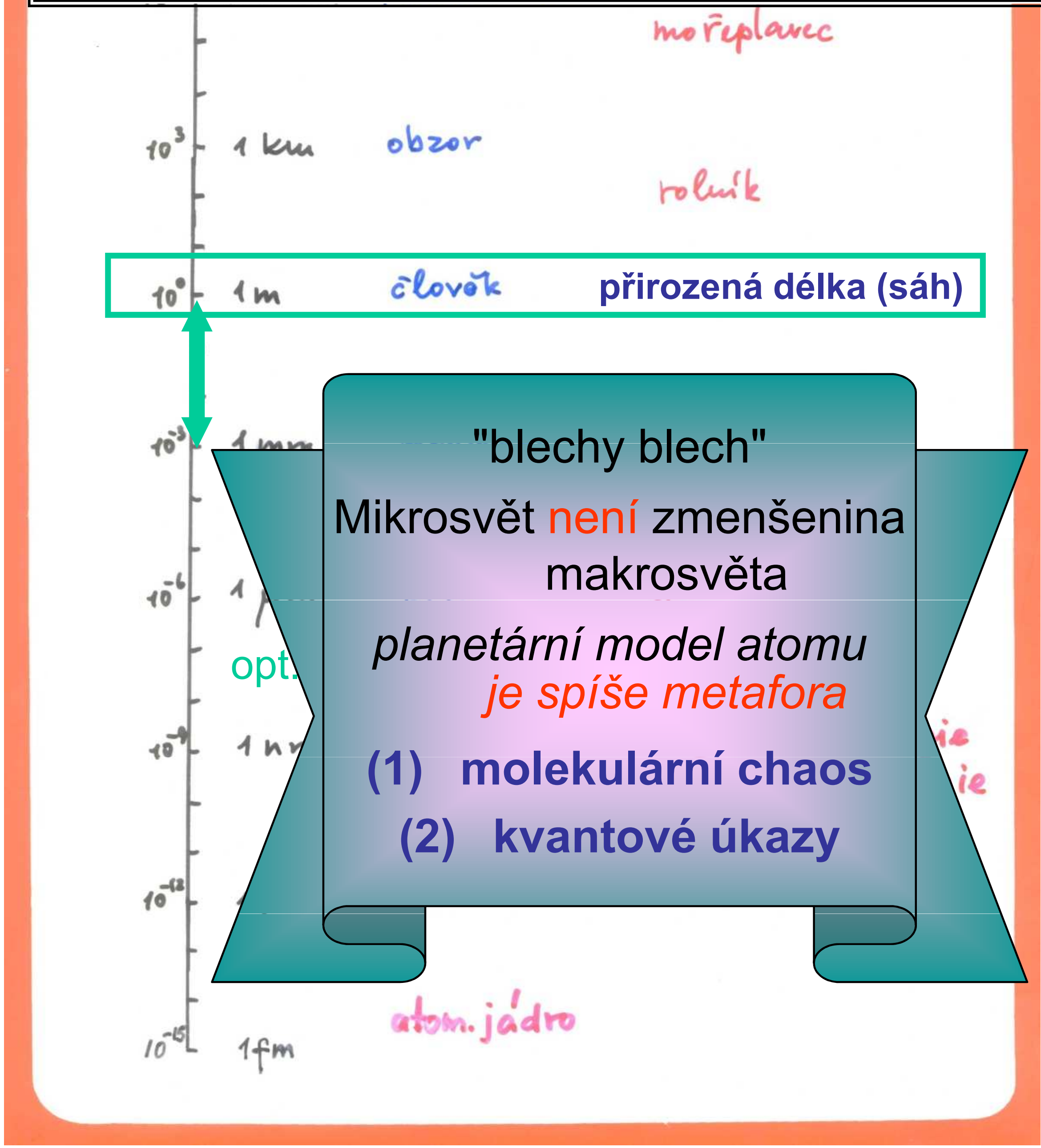
(2) kvantové úkazy

makrosvět

mesosvět

mikrosvět

Obraz mikrosvěta v "moderní " fysice



"blechy blech"

Mikrosvět není zmenšenina makrosvěta

planetární model atomu je spíše metafora

(1) molekulární chaos

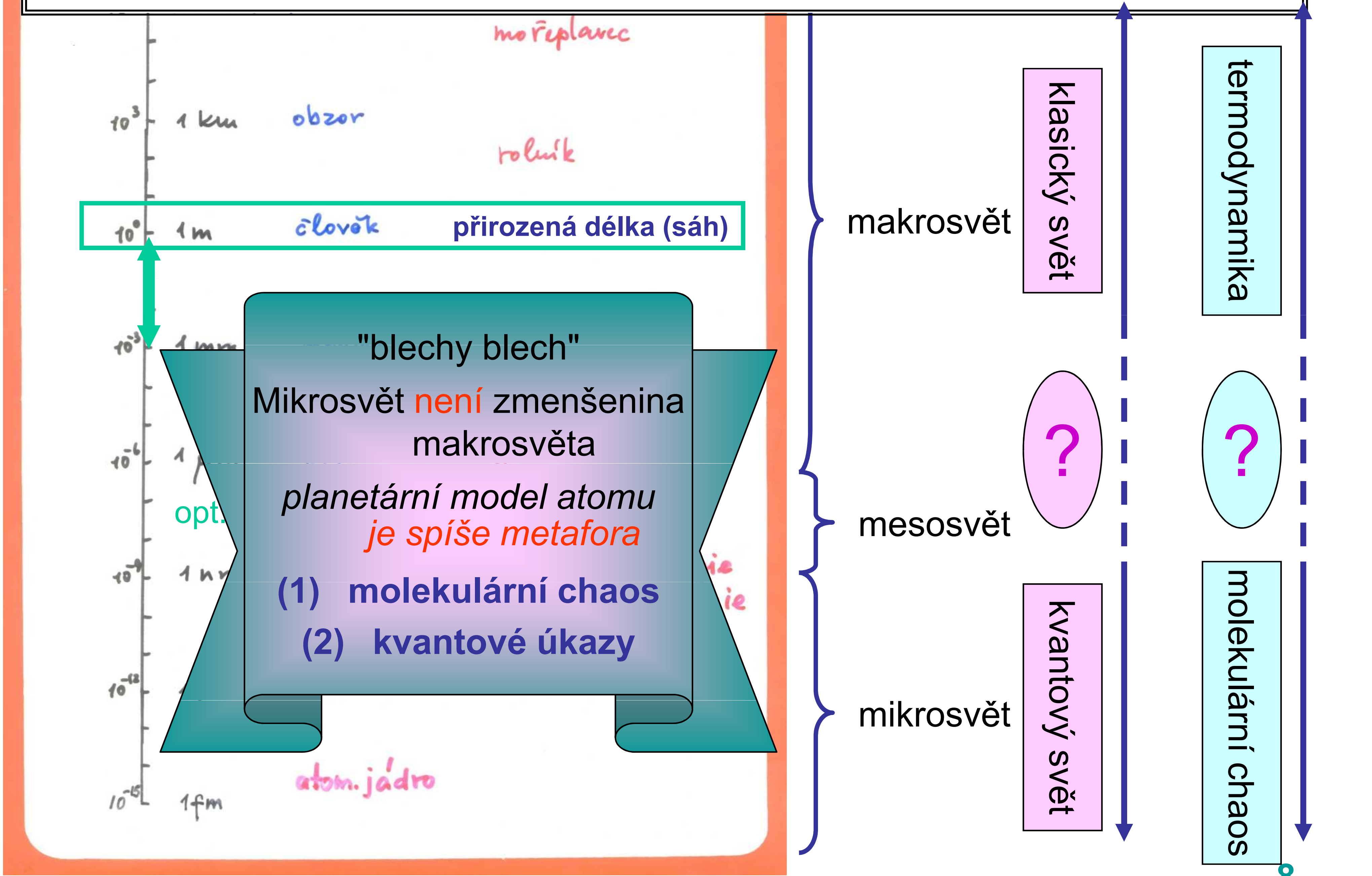
(2) kvantové úkazy

makrosvět

mesosvět

mikrosvět

Souběh stupnic



Mesoskopický prostředník

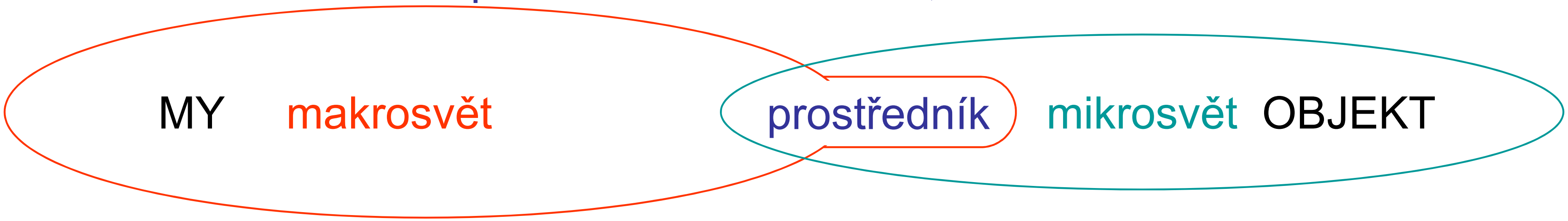
odráží vlastnosti mikrosvěta
– až do atomární úrovně

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

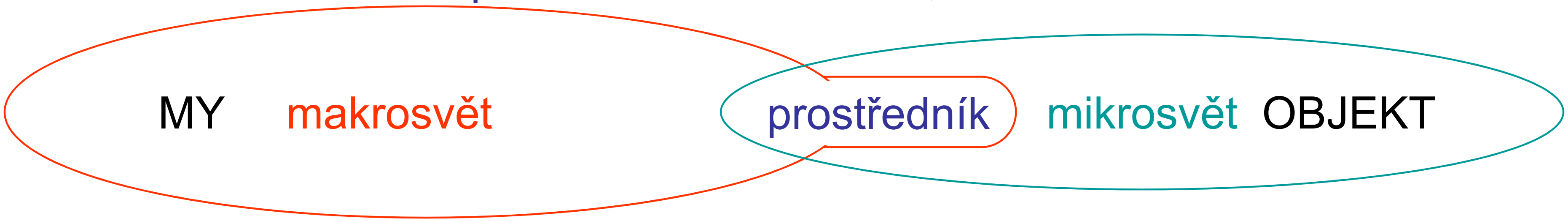


Mesoskopický objekt -- prostředník

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



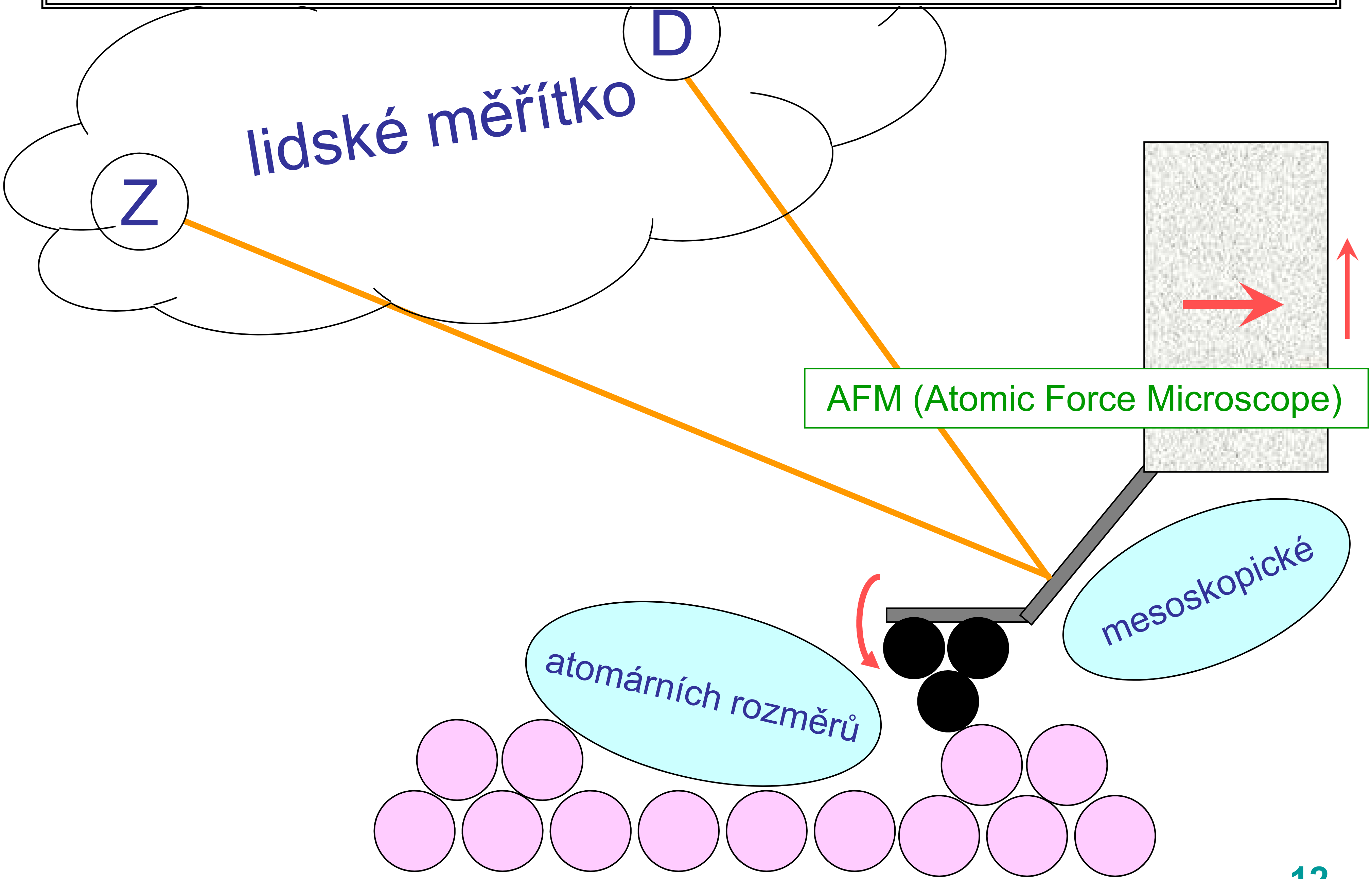
Dva výchozí případy použití – začátek 20. století

1. R. Millikan měřil elementární náboj na kapičkách oleje vzášejících se ve vzduchu. Elektrická síla a gravitační síla na kapičku byly srovnatelné
2. J. Perrin měřil Avogadrovu konstantu: pozoroval **koloidní suspense**. Koloidní částice byly viditelné mikroskopem, ale podléhaly vlivu molekulárního chaosu.

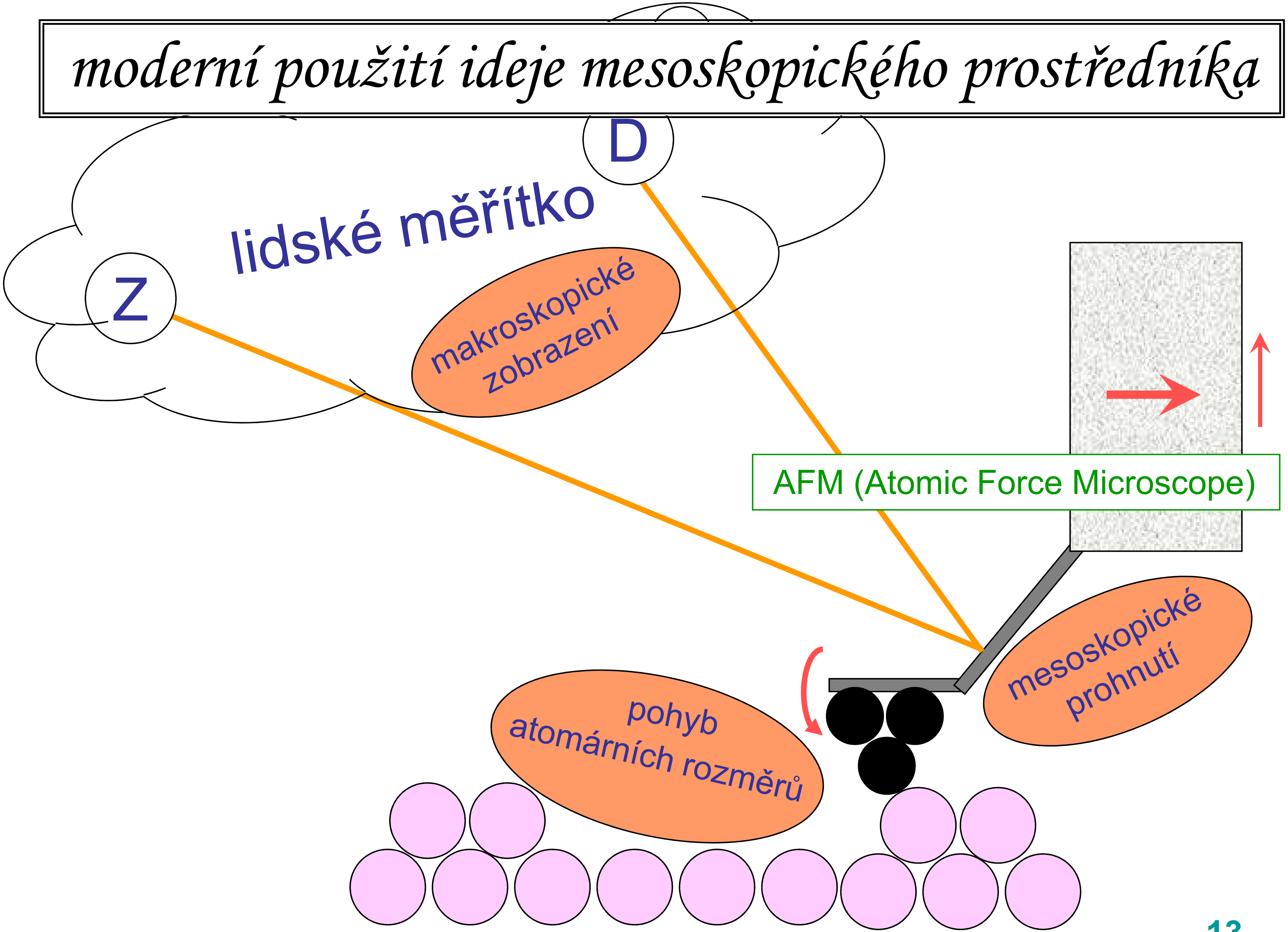
Typická ukázka ze současné laboratorní techniky

3. Pozorování povrchů pomocí AFM (atomic force microscopy)

Minule: Vidět atomy – dnešní možnosti



moderní použití ideje mesoskopického prostředníka



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

MY makrosvět prostředník mikrosvět OBJEKT

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

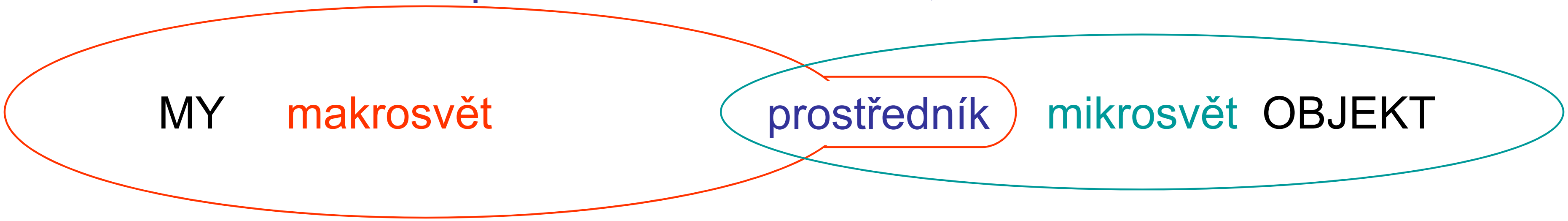
makro $mg \approx \mathrm{e}E$ mikro

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

$$\text{makro} \quad mg \approx \mathrm{e}E \quad \text{mikro}$$

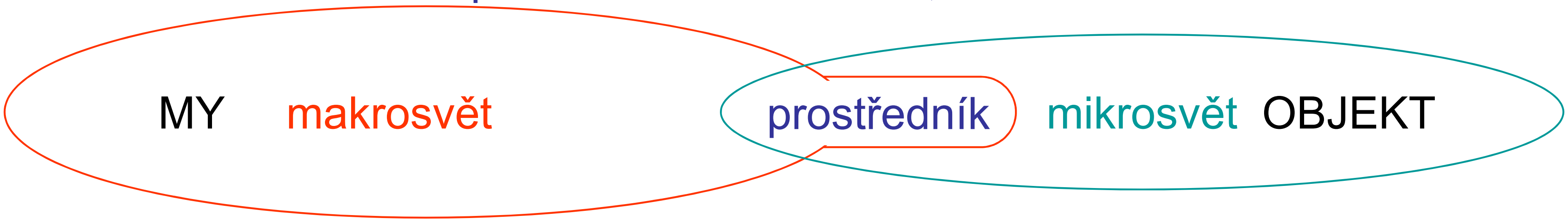
2. J. Perrin měřil Avogadrovu konstantu: pozoroval **koloidní suspense**. Koloidní částice byly viditelné mikroskopem, ale podléhaly vlivu molekulárního chaosu. Dvojí pokusy zviditelnily termický pohyb ("atomy")
   - Barometrická formule pro koloidní roztoky
   - Brownův pohyb 2D

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



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

$$\text{makro} \quad mg \approx \mathrm{e}E \quad \text{mikro}$$

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

Myšlenka byla ale Einsteinova.

Koloidy

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   v e l i k o s t   č á s t i c   1 μm

atomy, molekuly	**makromolekuly**	**koloidní částice**	**makroskop. částice**
r o z t o k y	**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	**koloidní soustavy**		**hrubé disperse**

rozmezí jsou neurčitá

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	**koloidní**	**soustavy**	**hrubé disperse**

rozmezí jsou neurčitá

PŘÍKLADY KOLOIDNÍCH SOUSTAV

		prostředí		
		plyn	kapalina	pevná látka
částice	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

1 nm　　　　v e l i k o s t　č á s t i c　　　　1 μm

atomy, molekuly	makromolekuly	koloidní částice	makroskop. částice
r o z t o k y	**k o l o i d n í**	**s o u s t a v y**	**hrubé disperse**

rozmezí jsou neurčitá

PŘÍKLADY KOLOIDNÍCH SOUSTAV

Perrinův systém

		p r o s t ř e d í		
		plyn	kapalina	pevná látka
s t i c e	yn		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

... 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

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

$$R = k_B \cdot N_A$$

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

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

$$R = k_B \cdot N_A$$

… 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

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

$$R = k_B \cdot N_A$$

$$\overline{w}(\boldsymbol{r}) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{v}\, w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}) \propto \mathrm{e}^{-U(\boldsymbol{r})/k_B T}$$ 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

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

$$R = k_B \cdot N_A$$

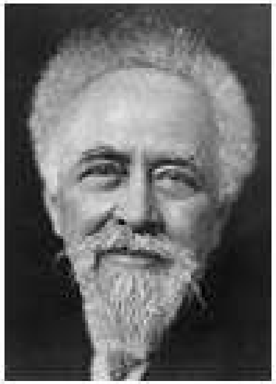
Pro koloidní částice (gumiguty) v kapalině a poli tíže

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

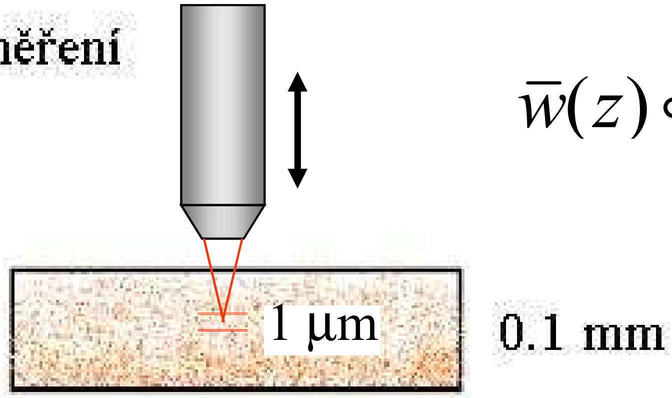
$$\bar{w}(z) \propto \mathrm{e}^{-\left(mgz(\rho_K-\rho_\ell)/\rho_\ell\right)/k_BT}$$

pro Perrina neznámá!!!

1908 Perrin - měření



Jean Baptiste Perrin
(1870-1942)



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

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

$$R = k_B \cdot N_A$$

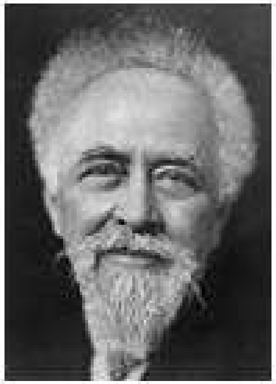
Pro koloidní částice (gumiguty) v kapalině a poli tíže

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

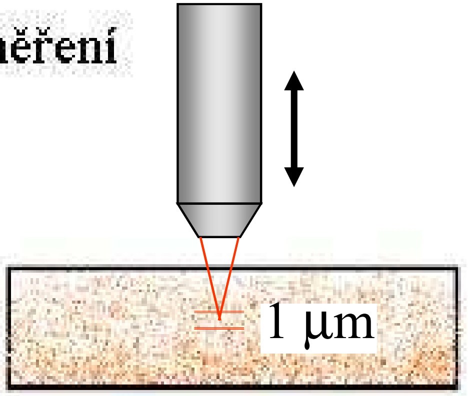
$$\bar{w}(z) \propto \mathrm{e}^{-\left(mgz(\rho_K-\rho_\ell)/\rho_\ell\right)/k_BT}$$

pro Perrina neznámá!!!

1908 Perrin - měření



Jean Baptiste Perrin
(1870-1942)



0.1 mm

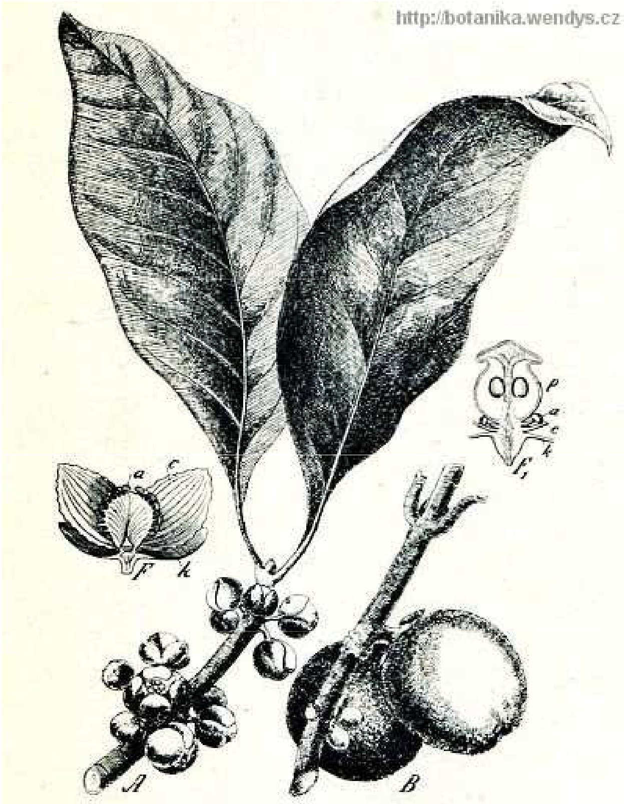
1926 Nobelova cena

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

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

Gumiguta

Ztuhlá pryskyřice rostliny garcinia cambogia gummi-gutta



445. *Garcinie barvířská* (Garcinia Hanburyi); *A* větévka s květy, *B* větévka s plody; *F* řez květem prašníkovým, *B* řez středem květu pestíkového.

Plody jsou používány v léčitelství a jako přísada do kořenných směsí typu curry

Vložka: Barometrická formule – jiné použití

$$\overline{w}(\boldsymbol{r}) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{v}\, w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}) \propto \mathrm{e}^{-U(\boldsymbol{r})/k_B T}$$ barometrická formule

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

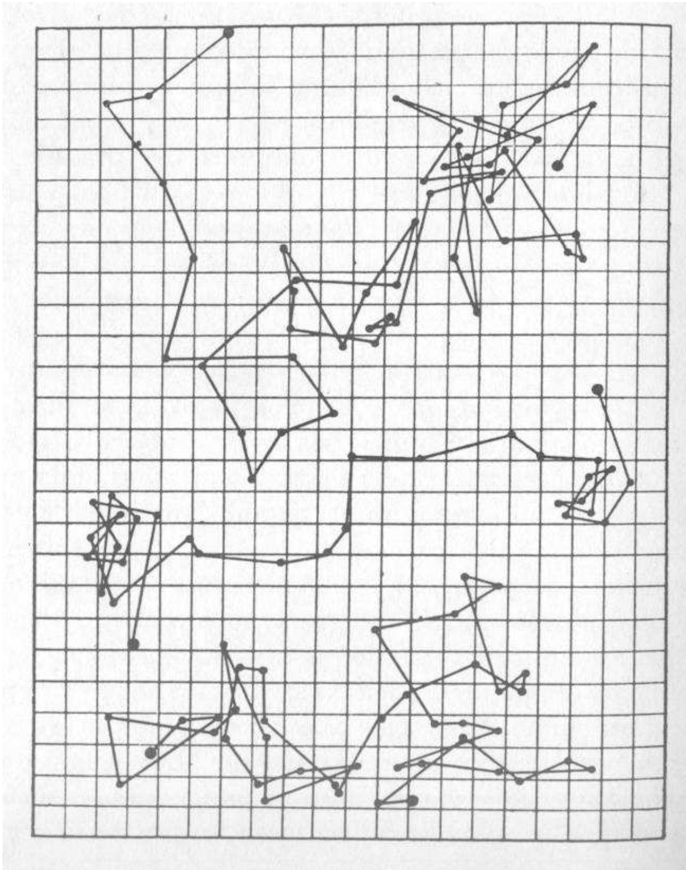
1. Únik vodíku ze Zemské atmosféry
2. Řídká atmosféra Martova
3. Sedimentace těžkých komponent (zlata, platiny, ...) v roztavených slitinách
4. Hmotnost koloidních částic velká, proto rozdělení nerovnoměrné již na 0,1 mm výšky

Brownův pohyb

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

Brownův pohyb

Známé obrázky pocházejí také až od Perrina

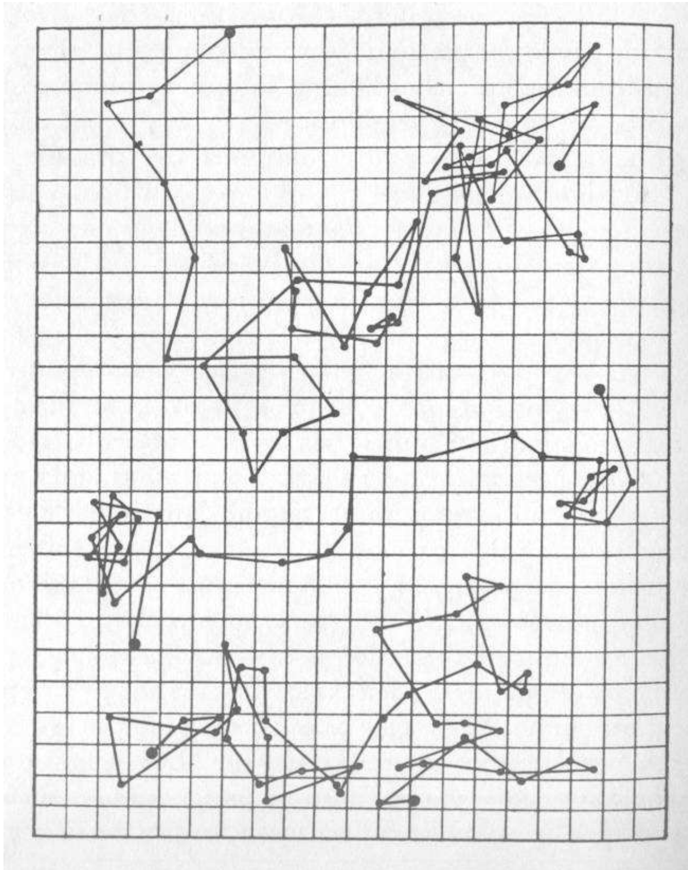


Polohy částic zaznamenány vždy po 30 sec.

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 vodítko pro oko

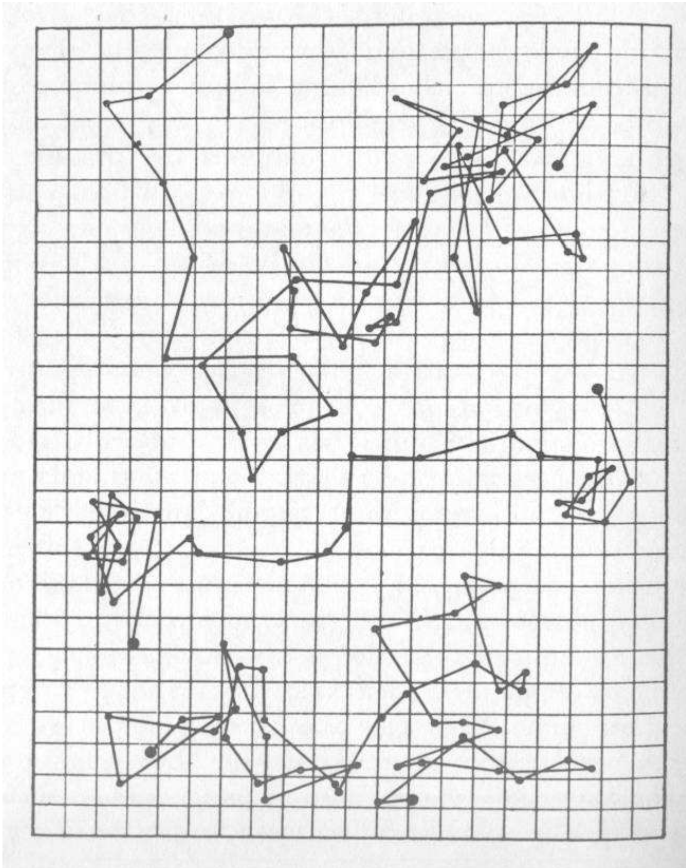
Skutečné trajektorie mají "fraktální" podobu a nejsou diferencovatelné. Proto předmětem zkoumání není *rychlost*, ale *poloha* Brownovy částice

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.

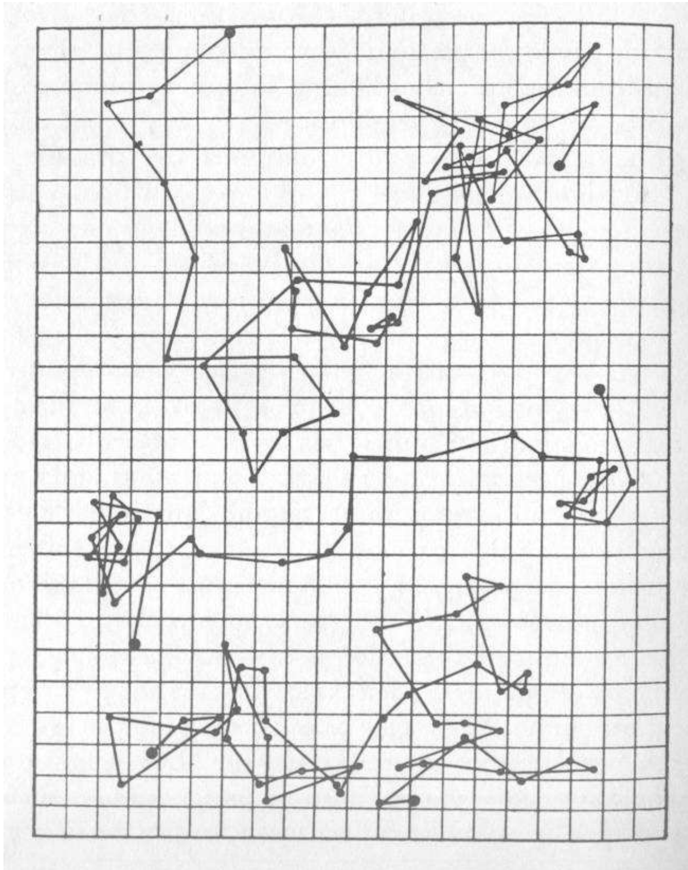
Spojnice jsou jen vodítko pro oko

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 Australie *1805*
Pozoroval jev později nazvaný Brownův molekulární pohyb *1827*
Zavedl pojem buněčného jádra *1831*

Robert Brown (1773 – 1858)

Významný britský botanik – probádal floru Australie *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 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.,

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 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 ure between cylindrical and oblong,

AND

This plant was *Clarckia 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.

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 localities.[1] Of metals I may mention manganese, nickel, plumbago, bismuth, antimony, and arsenic.

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

INSTITUTES OF FRANCE AND OF THE NETHERLANDS,

Brownův pohyb

Od roku 1827 do začátku 20. století

Brownův pohyb

mnohokrát pozorovaná a popisovaná kuriosita

bez vysvětlení.

Od Boltzmanna k Einsteinovi

Kinetická teorie se postupně rodila od poloviny XIX. století a byla dovršena prací L. Boltzmanna. Nikoho však nenapadlo aplikovat ji na popis Brownova pohybu. Až A. Einsteina

VORLESUNGEN

ÜBER

GASTHEORIE

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 VERSCHWINDEN.

LEIPZIG,

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

(ARTHUR MEINER)

1896.

1896

1896

NAVÁZAL NA CLAUSIA, MAXWELLA
- molekulární chaos i v ideálním plynu
- teplota ~ kinet. energie molekul

NOVÉ OBJEVY
- entropie a pravděpodobnost
- nevratnost … růst entropie

PROBLÉMY
- Umkehreinwand

Loschmidt

- Wiederkehreinwand

Zermelo, Poincaré

- Atomy nebyly pozorovatelné

Mach, Ostwald


VORLESUNGEN

GASTHEORIE

Dr. LUDWIG BOLTZMANN

LEIPZIG,

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

(ARTHUR MEINER)

1896.

1896

NAVÁZAL NA CLAUSIA, MAXWELLA
- molekulární chaos i v ideálním plynu
- teplota ~ kinet. energie molekul

NOVÉ OBJEVY
- entropie a pravděpodobnost
- nevratnost … růst entropie

PROBLÉMY
- Umkehreinwand
  Loschmidt
- Wiederkehreinwand
  Zermelo, Poincaré
- Atomy nebyly pozorovatelné
  Mach, Ostwald

neuvážil roli Brownova pohybu


VORLESUNGEN

GASTHEORIE

VON

DR. LUDWIG BOLTZMANN

I. THEIL:

LEIPZIG,

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

(ARTHUR MEINER)

1896.

NAVÁZAL NA CLAUSIA, MAXWELLA

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

NOVÉ OBJEVY

- entropie a pravděpodobnost
- nevratnost … růst entropie

PROBLÉMY

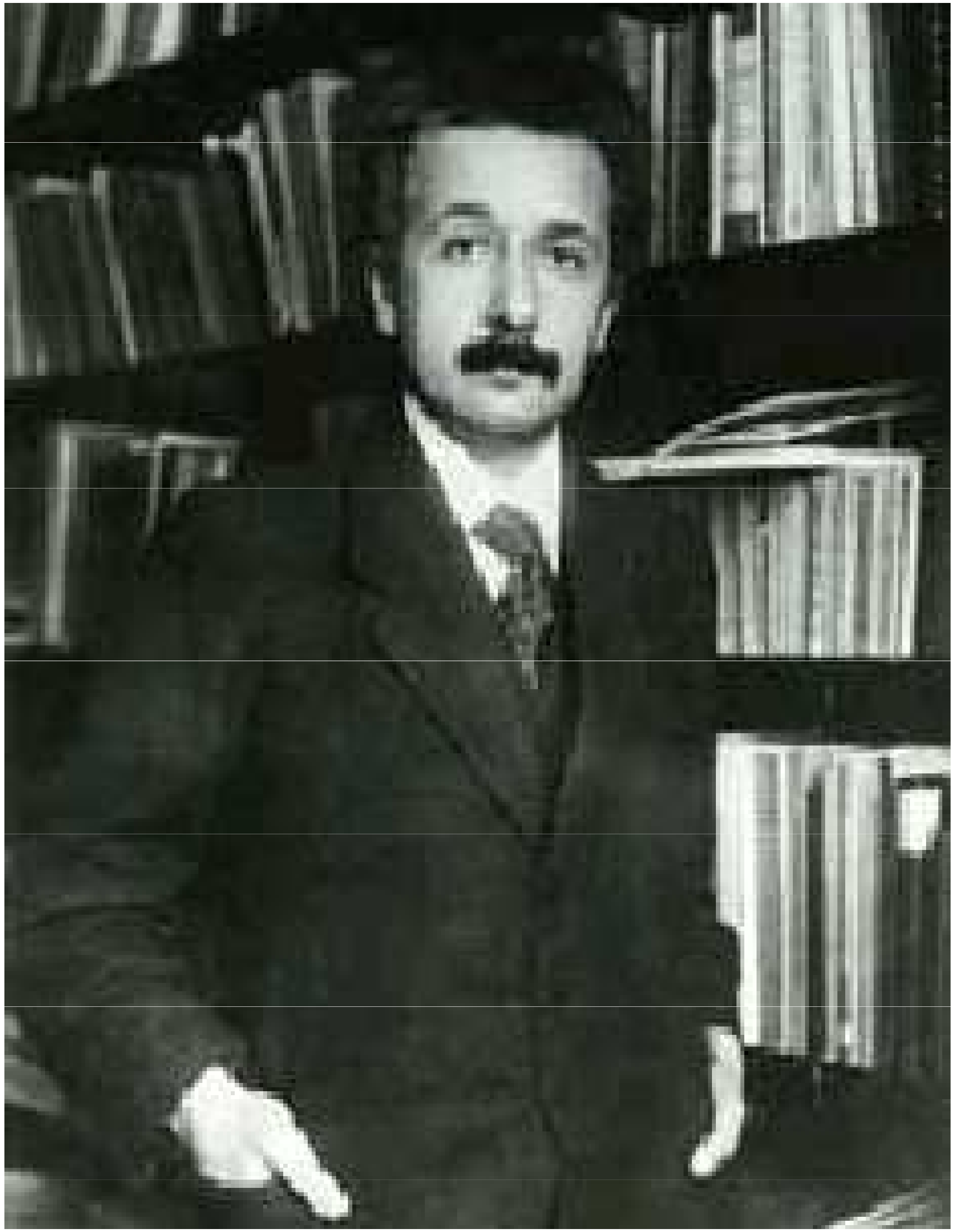
- Umkehreinwand
  Loschmidt
- Wiederkehreinwand
  Zermelo, Poincaré
- Atomy nebyly pozorovatelné
  Mach, Ostwald

1896

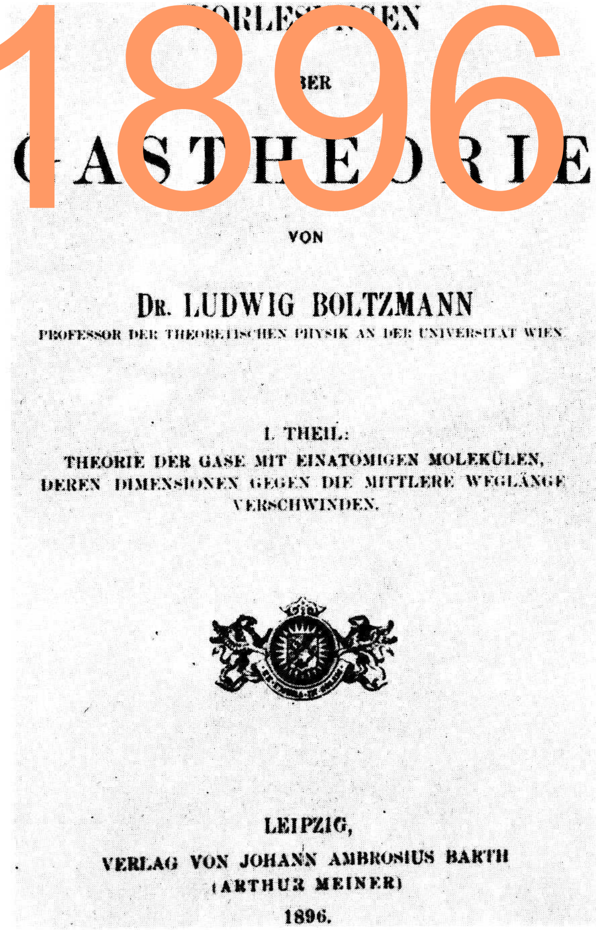
neuvážil roli Brownova pohybu

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

od Boltzmanna k Einsteinovi



1896



ORLES EN

BER

GASTHEORIE

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 VERSCHWINDEN.

LEIPZIG,

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

(ARTHUR MEINER)

1896.

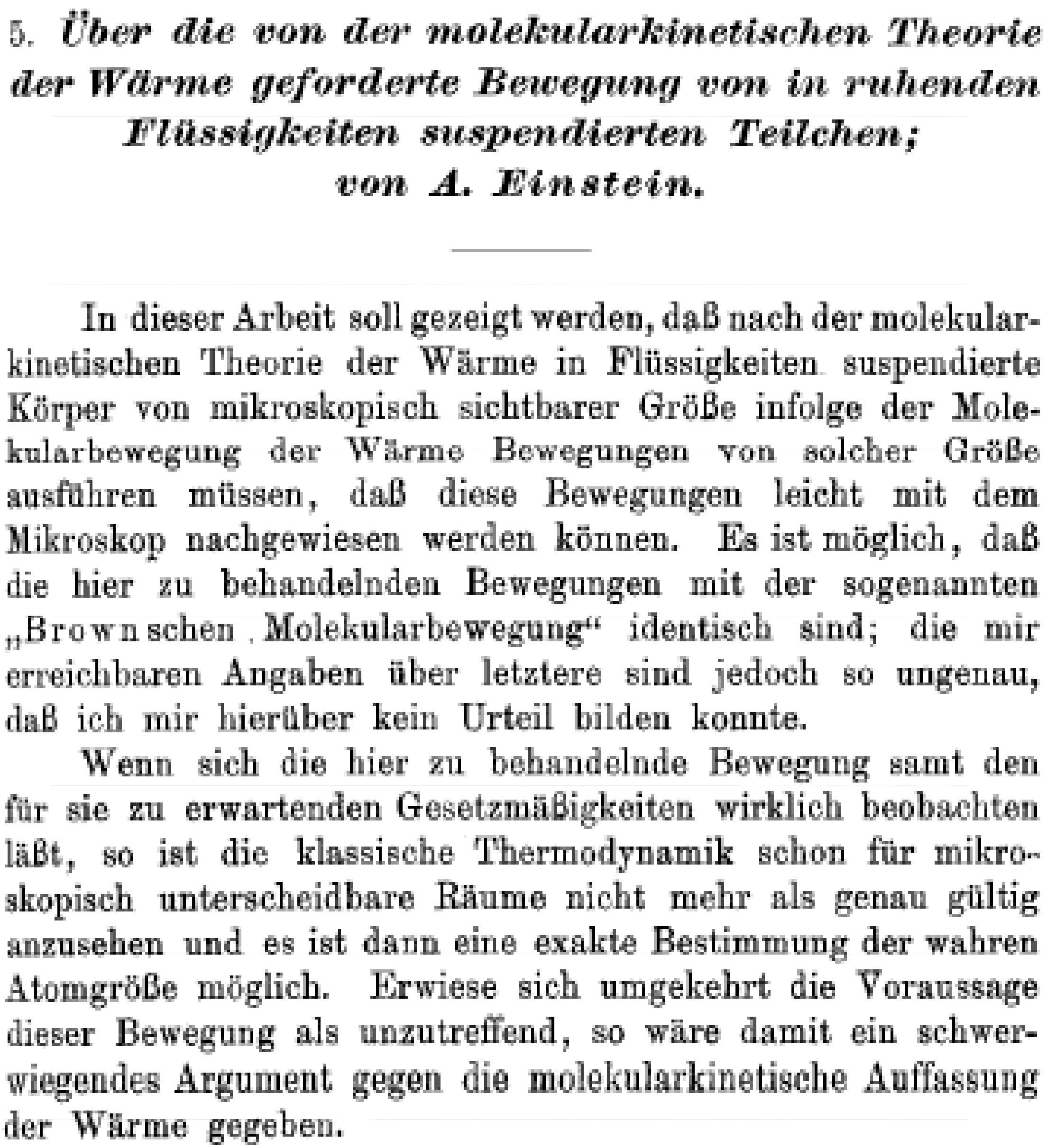
1908

Ann. Phys.

Einsteinova práce o Brownově pohybu

Nyní společně prostudujeme podrobnosti
Einsteinovy úvahy
o podstatě Brownova pohybu

$^1/_3$ zázračného roku 1905



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 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 „Brownschen 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. Erwiese sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

1905

Ann. Phys.

Úvod Einsteinova článku

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
1 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
2 „Brownschen Molekularbewegung" identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

3 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
4 dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

O molekulárně kinetickou teorií tepla vyžadovaném pohybu částic suspendovaných v klidné kapalině

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.

K obsahu Einsteinovy práce

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

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

<u>Výsledky</u>

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 koloidnim 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** "

<u>Výsledky</u>

1. <u>Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro *koloidní osmotický tlak*</u> (…"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 koloidnim tlakem. ….

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

selbe 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

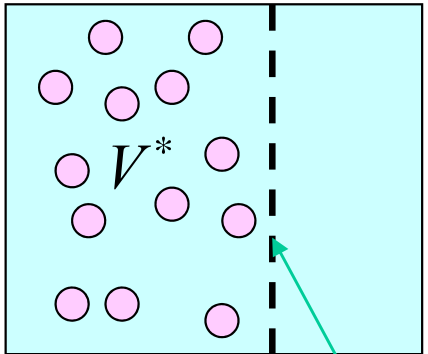
1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro *koloidní osmotický tlak* (…"nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* … Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice*
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* … dnes úloha do praktika

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

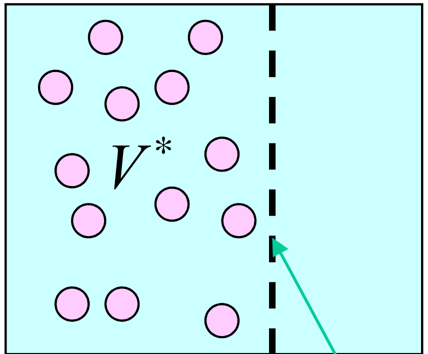
1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro *koloidní osmotický tlak* (…"nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* … Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice*
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* … dnes úloha do praktika

stavová rovnice rozpuštěné složky

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

parciální … osmotický tlak

množství látky v molech



polopropustná membrána

stavová rovnice koloidní složky

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

počet částic

hustota částic

Avogadrova konstanta

K obsahu Einsteinovy práce: koloidní osmotický tlak

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

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

<u>Výsledky</u>

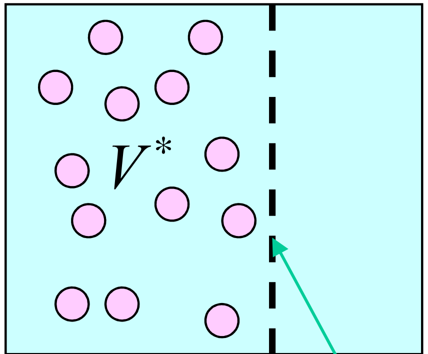
1. <u>Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro *koloidní osmotický tlak*</u> (…"nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* … Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice*
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* … dnes úloha do praktika

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

hustota 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

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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

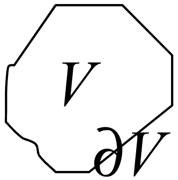
1. rovnováha objemových a povrchových sil na elem. objem *makroskopická část*

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

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*

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



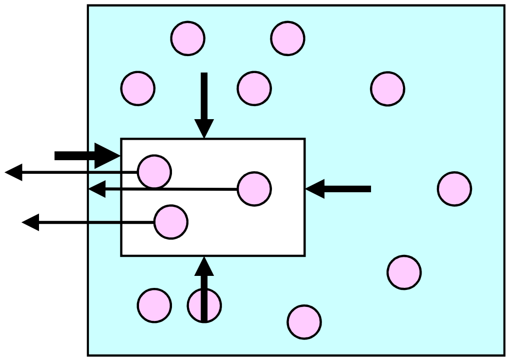
V

$\partial V \equiv S$

$$\int_V dV\,\mathbf{f} = -\int_{\partial V} d\mathbf{S}\, p\overleftrightarrow{\mathbf{I}}$$ ... tensor napětí v koloidním plynu

$$\mathbf{f} = -\operatorname{grad} p$$ Einstein uvažuje 1D úlohu ve směru x

$$\mathbf{f} \approx \tfrac{1}{V}\int_V dV\,\mathbf{f} = \tfrac{1}{V}\sum_{\mathbf{r}_i \in V} \mathbf{K}_i = \tfrac{1}{V}\int_V dV\,\mathbf{K}\sum_{\mathbf{r}_i \in V}\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \approx \mathbf{K}\nu$$



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

síla na koloid. tělísko

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

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

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

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

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

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

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

Stokesova formule

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

Fickův zákon

ηr

(dynamická) viskosita

proudové hustoty částic

$$J_{\mathrm{DRIFT}} = B \cdot K \cdot \nu \qquad J_{\mathrm{DIFF}} = -D\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\nu$$

$$J_{\mathrm{DRIFT}} + J_{\mathrm{DIFF}} = 0$$

Ad Stokesova formule

$$\boxed{[\eta] = \mathrm{Pa.s} = \mathrm{N.s.m}^{-2} = \mathrm{m}^{-1}\mathrm{kg.s}^{-1}}$$

$$F_x = \eta S_{xy}\frac{\partial v}{\partial z}$$ Newtonovská vazká kapalina

$$K = \mathrm{const.} \times \eta^{\alpha} v^{\beta} r^{\gamma} \qquad M^1 K^1 S^{-2} \square M^{-\alpha} K^{\alpha} S^{-\alpha} M^{\beta} S^{-\beta} M^{\gamma}$$

$K = \mathrm{const.} \times \eta v r$ Až na prefaktor 6π odvozeno rozměrovou analysou

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

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

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

ηr

Stokesova formule

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

Fickův zákon

3. uzavřeno započtením molekulárního chaosu *mikroskopická část*

$$-K\nu + \frac{RT}{N_A}\frac{\partial \nu}{\partial x} = 0$$

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

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

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

ηr

Stokesova formule

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

Fickův zákon

3. uzavřeno započtením molekulárního chaosu *mikroskopická část*

$$-K\nu + \frac{RT}{N_A}\frac{\partial \nu}{\partial x} = 0$$

stavová rovnice koloidu

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

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

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

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

ηr

Stokesova formule

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

Fickův zákon

3. uzavřeno započtením molekulárního chaosu *mikroskopická část*

$$-K\nu + \frac{RT}{N_A}\frac{\partial \nu}{\partial x} = 0$$

stavová rovnice koloidu

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

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

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

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

Stokesova formule

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

Fickův zákon

3. uzavřeno započtením molekulárního chaosu *mikroskopická část*

$$-K\nu + \frac{RT}{N_A}\frac{\partial \nu}{\partial x} = 0$$

VÝSLEDEK difusní konstanta

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

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

k_B

dynamická viskosita

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

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

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

k_B

dynamická viskosita

Tři interpretace:

Most mezi makro a mikrosvětem prostřednictvím Avogadrovy konstanty

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

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

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

pohyblivost -- ZNÁMA

Tři interpretace:

Most mezi makro a mikrosvětem prostřednictvím Avogadrovy konstanty

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

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

plynová konst. -- ZNÁMA

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

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

pohyblivost -- ZNÁMA

Tři interpretace:

Most mezi makro a mikrosvětem prostřednictvím Avogadrovy konstanty

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

Most

Bezprostřední epochální význam – atomová hypotéza se stala atomovou teorií

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

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

$$\boxed{D = k_B T \cdot B}$$

pohyblivost

Tři interpretace:

Most mezi makro a mikrosvětem prostřednictvím Avogadrovy konstanty

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

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 Browno*
4. Navržen nový způsob stanov ... o praktika

$$\left.\begin{aligned} J_{\mathrm{DIFF}} &= -D\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,x}\nu \\ J_{\mathrm{DRIFT}} &= B\cdot K\cdot\nu \end{aligned}\right\}$$ proudová hustota částic

difusní konstanta

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

$$\boxed{D = k_B T\cdot B}$$

pohyblivost

Tři interpretace:

Most mezi makro a mikrosvětem prostřednictvím Avogadrovy konstanty

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

Mos

Dlouhodobý základní význam jako výchozí vztah pro fluktuačně – disipační strukturu korelačních funkcí v transportní teorii

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

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

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

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

Jednořádkové odvození

$$\mathbf{J}_{\mathrm{DIFF}} = -D \operatorname{grad} \nu = -D \nabla \nu$$ Fickův zákon

$$\partial_t \nu = -\operatorname{div} \mathbf{J}_{\mathrm{DIFF}}$$ Rovnice kontinuity

$$\Rightarrow \quad \partial_t \nu = -\operatorname{div} \mathbf{J}_{\mathrm{DIFF}} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} \nu = D \nabla \cdot \nabla \nu = D \Delta \nu$$

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

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

Jednořádkové odvození

$\mathbf{J}_{\mathrm{DIFF}} = -D \, \mathrm{grad}\, \nu = -D \nabla \nu$ Fickův zákon $\quad \partial_t \nu = -\mathrm{div}\, \mathbf{J}_{\mathrm{DIFF}}$ Rovnice kontinuity

$$\Rightarrow \quad \left| \partial_t \nu = -\mathrm{div}\, \mathbf{J}_{\mathrm{DIFF}} = D \, \mathrm{div}\, \mathrm{grad}\, \nu = D \nabla \cdot \nabla \nu = D \Delta \nu \right|$$

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

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

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

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

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

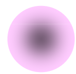
roztékání kapky koloidu

Difusní rovnice

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

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

$t = 0$



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

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

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

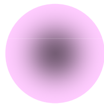
roztékání kapky koloidu

Difusní rovnice

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

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

$t = t_1$



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

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

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

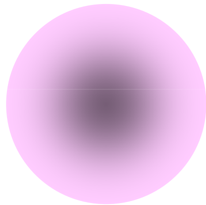
Difusní rovnice

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

roztékání kapky koloidu

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

$$t = t_2$$



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

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

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

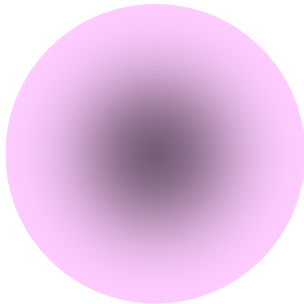
roztékání kapky koloidu

Difusní rovnice

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

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

$$t = t_3$$



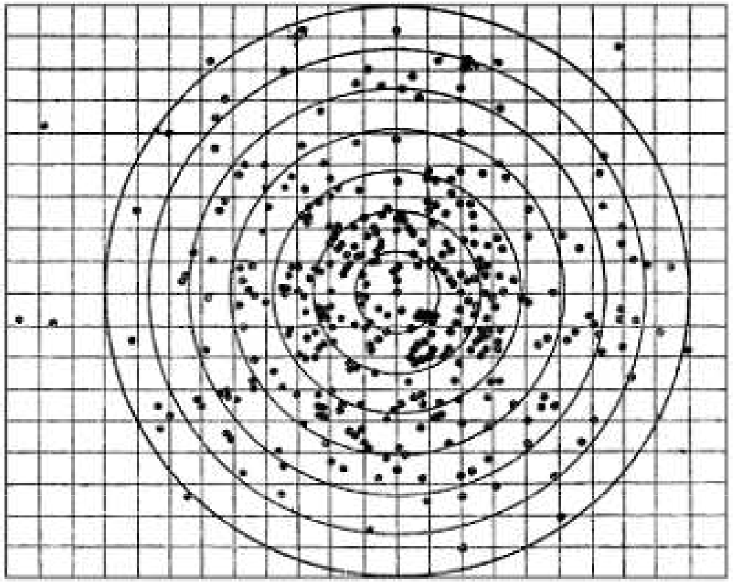
Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy

makroskopicky interpretováno jako **difuse**

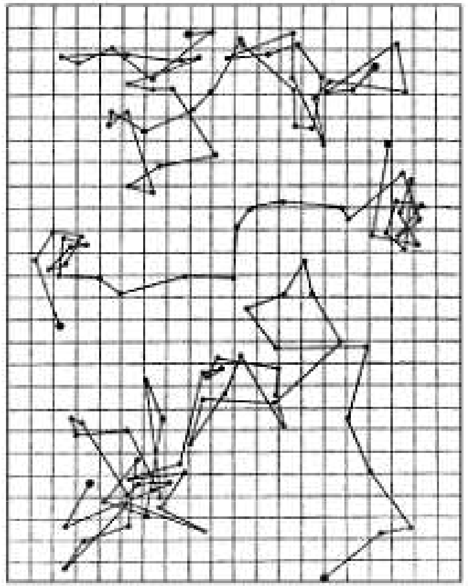
Difuse se chápe jako postupné vyměňování poloh solutu a solventu díky náhodným termálním pohybům
My se tomu budeme věnovat pomocí Langevinovy rovnice
Vztah v rámečku odpovídá rozměrové úvaze

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

Perrinovy pokusy



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



mnoho trajektorií přesunutých do téhož počátku

individuální trajektorie tří koloidních částic

Dvě metody výpočtu střední hodnoty

střední vlastnosti mnoha částic v plynu

stavová rovnice, barometrická formule

středování pomocí distribuční funkce

$$\langle A \rangle = \sum_{\alpha} a(r_\alpha, p_\alpha) \to \int \mathrm{d}r\,\mathrm{d}p\, f(r,p)\, a(r,p)$$

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 fluktuaci na přesnost mechanismů a měřicích přístrojů.

Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace || kvantové fluktuace

Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace || kvantové fluktuace

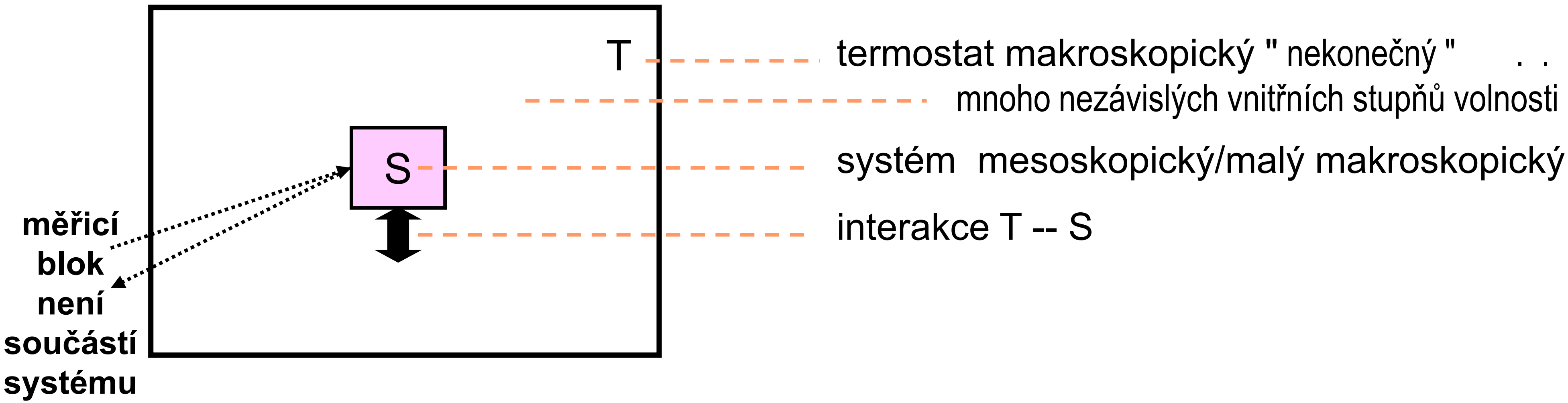
šum
noise

v nanofysice: obojí zároveň

Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA

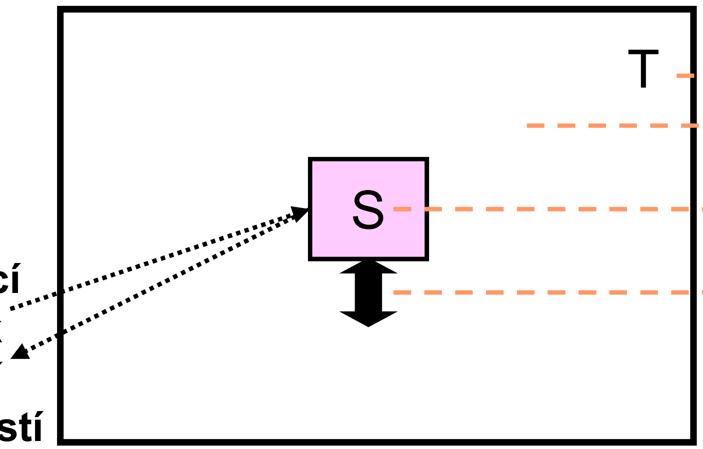


$$\boxed{H_{\mathrm{TOT}} = H_{\mathrm{T}} + H_{\mathrm{S}} + U_{\mathrm{ST}}}$$

Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



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

systém mesoskopický

interakce T -- S

měřicí blok není součástí systému

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

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

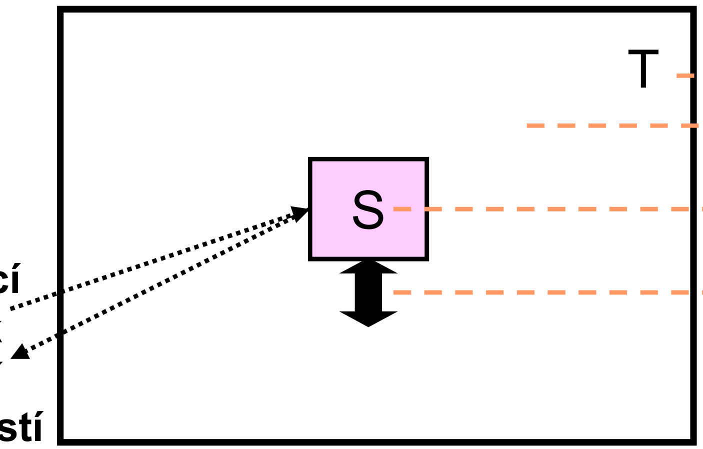
$$H_{\mathrm{S}} = H + H_{\mathrm{vnitř}}$$

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

Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



termostat makroskopický " nekonečný " . .

mnoho nezávislých vnitřních stupňů volnosti

systém mesoskopický

interakce T -- S

měřicí blok není součástí systému

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

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

$$H_{\mathrm{S}} = H + \cancel{H}_{\mathrm{vnitř}}$$

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

"silné slabé" ↔ ***molekulární chaos***

Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APAR

"silné slabé" ↔ ***molekulární chaos***

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

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

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

ný "

volnosti

měřicí blok není součástí systému

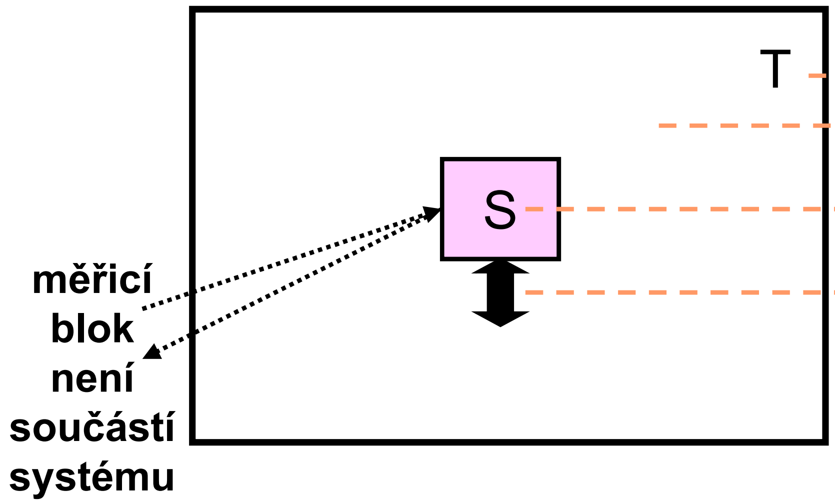
$H_{\mathrm{TOT}} =$

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

Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



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

S – systém mesoskopický

interakce T -- S

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

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

mikroskopické globální
stupně volnosti

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

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

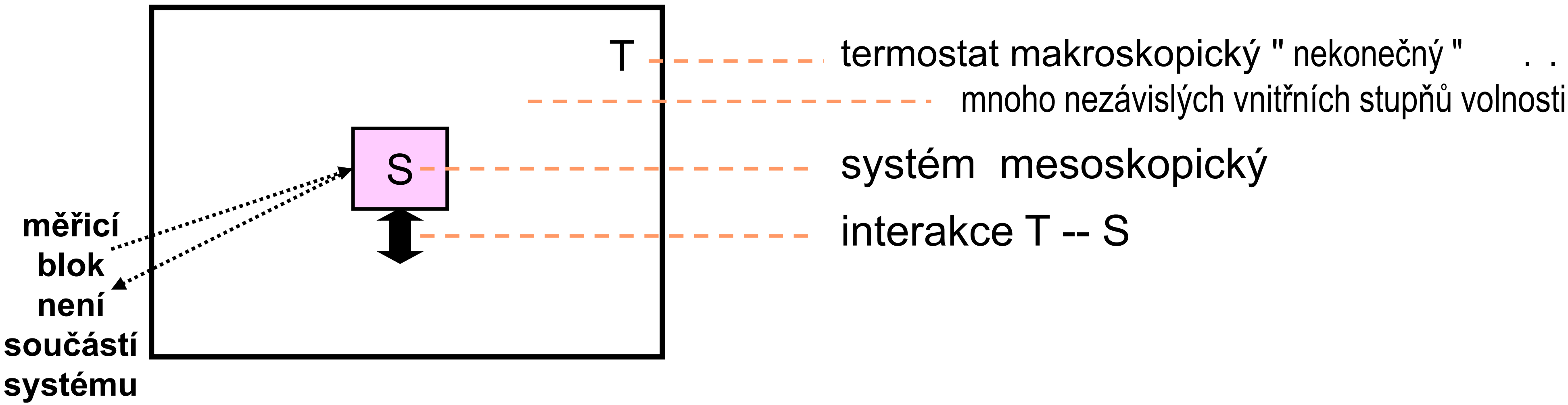
$$U_{\mathrm{ST}} = ?$$

"silné slabé" $\leftrightarrow$ ***molekulární chaos***

Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



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

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

mikroskopické globální

stupně volnosti

molekulární chaos

Termostat tvořený ideálním plynem

Příklad, pro který umíme udat detailní popis elementárními prostředky

Termostat z ideálního plynu

$$H_{\mathsf{T}} = \sum H_{\mathsf{T}\alpha} + U_{\mathsf{TT}}$$ obecný tvar hamiltoniánu

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

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat
z ideálního plynu

$$\boxed{\frac{a}{\overline{v}} << \frac{\ell}{\overline{v}} << \tau_{\mathrm{S}}}$$

Termostat z ideálního plynu

$$H_\mathrm{T} = \sum H_{\mathrm{T}\alpha} + U_\mathrm{TT}$$ obecný tvar hamiltoniánu

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

podmínky pro dobrý termostat
z ideálního plynu

$$\boxed{\frac{a}{\overline{v}} << \frac{\ell}{\overline{v}} << \tau_\mathrm{S}}$$

DOBA

chaotisace
(srážková d.)

termalisace
(relaxační d.)

charakt.doba
systému

Termostat z ideálního plynu

$$H_{\mathrm{T}} = \sum H_{\mathrm{T}\alpha} + U_{\mathrm{TT}}$$ obecný tvar hamiltoniánu

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

podmínky pro dobrý termostat
z ideálního plynu

$$\boxed{\frac{a}{\overline{v}} << \frac{\ell}{\overline{v}} << \tau_{\mathrm{S}}}$$

DOBA

chaotisace (srážková d.) | termalisace (relaxační d.) | charakt.doba systému

$\Rightarrow$ ideální plyn (chaotisace, termalisace)

$\Rightarrow$ termostat (termalisace, charakt.doba systému)

Termostat z ideálního plynu

$$H_\mathrm{T} = \sum H_{\mathrm{T}\alpha} + U_\mathrm{TT}$$ obecný tvar hamiltoniánu

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

podmínky pro dobrý termostat
z ideálního plynu

$$\boxed{\frac{a}{\bar{v}} << \frac{\ell}{\bar{v}} << \tau_\mathrm{S}}$$

DOBA

chaotisace (srážková d.) | termalisace (relaxační d.) | charakt.doba systému

$\Rightarrow$ ideální plyn (chaotisace, termalisace)

$\Rightarrow$ termostat (termalisace, charakt.doba systému)

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 z ideálního plynu v rovnováze

Chování termostatu v rovnováze …

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

$$\boxed{f_\alpha(p,q) \propto \exp(-\beta \cdot H_\alpha(p,q)), \quad \beta = 1/k_\mathrm{B}T}$$ *hustota pravděpodobnosti*

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

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

zobecňující Boltzmannovo rozdělení

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

Potenciál stěn → chaotisace tzv. biliárovým efektem → vypuštěn.

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

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

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

Systém v rovnováze s termostatem

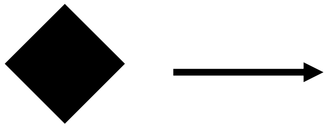
Malý systém v rovnováze s termostatem od něj přebírá stav dynamické tepelné rovnováhy

Tři příklady mesoskopických systémů

globální stupně volnosti

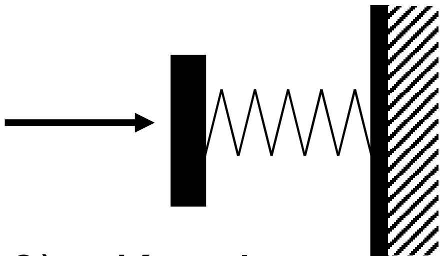
- translační — *mohou být exaktně odděleny od vnitřních SV*
- rotační

1) Brownova částice — *volný translační (+ volný rotační) pohyb*



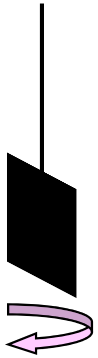
$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}$$

2) pérové váhy — *mezipřípad: translační pohyb s vratnou silou*



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

3) Kapplerovo zrcátko — *těžiště pevné, rotace okolo osy s vratnou silou*



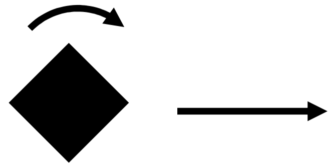
$$H = \frac{L^2}{2I} + \tfrac{1}{2} A \varphi^2$$

Tři příklady mesoskopických systémů

globální stupně volnosti

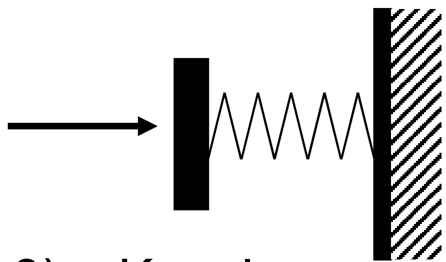
- translační — *mohou být exaktně odděleny od vnitřních SV*
- rotační

1) Brownova částice — *volný translační (+ volný rotační) pohyb*



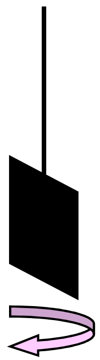
$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + \text{rotace}$$

2) pérové váhy — *mezipřípad: translační pohyb s vratnou silou*



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

3) Kapplerovo zrcátko — *těžiště pevné, rotace okolo osy s vratnou silou*



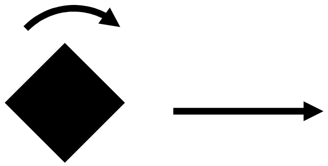
$$H = \frac{L^2}{2I} + \tfrac{1}{2} A \varphi^2$$

Tři příklady mesoskopických systémů

globální stupně volnosti

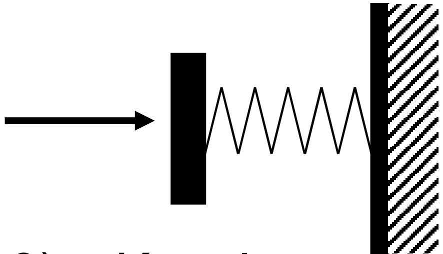
- translační   *mohou být exaktně odděleny od vnitřních SV*
- rotační

1) Brownova částice   *volný translační (+ volný rotační) pohyb*



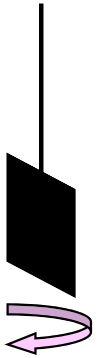
$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + \text{rotace}$$

2) pérové váhy   *mezipřípad: translační pohyb s vratnou silou*



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

3) Kapplerovo zrcátko   *těžiště pevné, rotace okolo osy s vratnou silou*



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

Hamiltoniány kvadratické
v globálních kanonických proměnných

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

Škrtnutý člen vyvolá nevratnou dynamiku.

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

Škrtnutý člen vyvolá nevratnou dynamiku.

Dvě cesty

- Prostřednictvím skrytých chaotisačních interakcí se termický chaos přenese 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

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

Ekvipartiční teorém

- 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

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

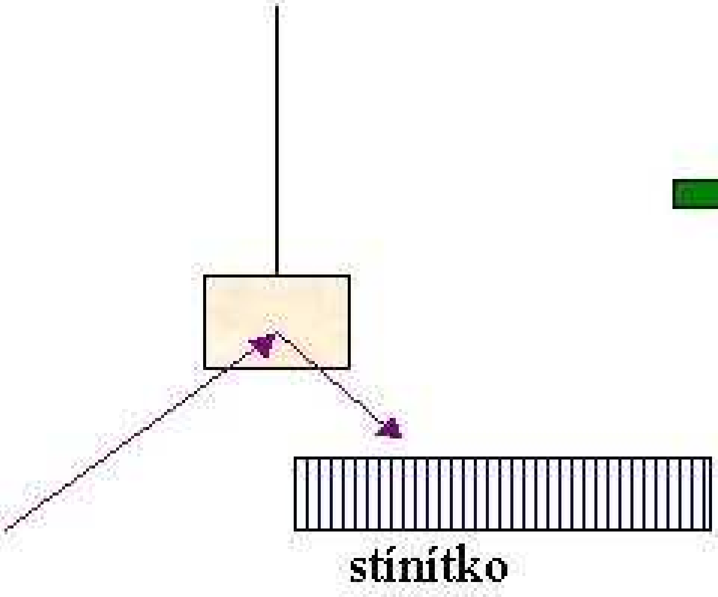
- Nezáleží na: ⌘ kinetické energii, ⌘ rozdílném dynamickém chování pro různé podmínky (tlak vzduchu)
- Podobně pro kinetickou energii

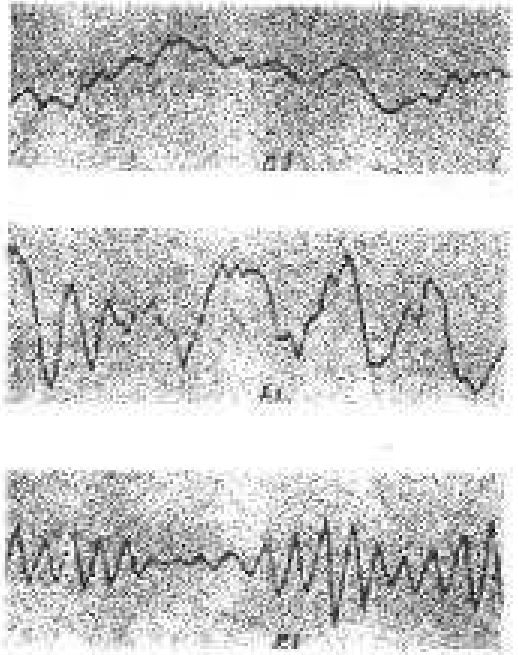
$$\boxed{\left\langle p^2/2m \right\rangle \equiv \tfrac{1}{2}m\overline{v}^2 = \tfrac{1}{2}k_\mathrm{B}T}$$

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

Kapplerův experiment

1931 <u>Kappler</u>





atmosférický tlak

tlak klesá

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

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

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

první přesné stanovení N_A

Příště dynamický popis Kapplerova zrcátka pomocí Langevinovy rovnice

... stochastická diferenciální rovnice

The end