Brownův pohyb *)

Roku 1827 objevil Robert Brown zajímavý jev. Pomocí mikroskopu pozoroval malá zrnka pylu ve vodě a všiml si, že zrnka se chaoticky pohybují. Pohyb neustával, dokud voda nevyschla. Tento tzv. Brownův pohyb můžete pozorovat trochu lepším mikroskopem např. tak, že ve vodě rozmícháte malé množství smetany do kávy. Drobné částečky tuku o velikosti zhruba 1 μm krásně Brownův pohyb vykonávají. Jinou možností je rozmíchat ve vodě trochu tuše apod. Velmi pravděpodobně jste už Brownův pohyb na vlastní oči viděli.

V době objevu byl tento pohyb pylových zrnek ve vodě velkou záhadou. Téměř 80 let zůstával Brownův pohyb nevysvětlen a byl noční můrou fyziků 19. století. Proč?

1. Brownův pohyb probíhá libovolně dlouho, aniž by bylo zřejmé, co částice popohání. Odporová síla, kterou působí voda proti pohybu částic je nezanedbatelná, musí tedy být něco, co na pylová zrnka (nebo jiné brownovské částice) působí silou, ale co to je...?
2. Pokud připustíme, že brownovské částice odebírají energii potřebnou ke svému pohybu vodě, v níž se pohybují, je to případ situace, kdy částice odebírají teplo jedné lázni o konstantní teplotě. Druhá (chladící) lázeň tady není. Vypadá to na porušování 2. termodynamické věty...
3. Když byl na Brownův pohyb aplikován ekvipartiční princip, dával řádově jiný výsledek, než když byla energie brownovské částice vypočítána pomocí změřených hodnot (hmotnosti a rychlosti částice). Byl tedy značný nepoměr mezi kinetickou energií vypočtenou pomocí vztahů $E_k = \frac{1}{2}mv^2$ a $E_k = \frac{3}{2}k_B T$.

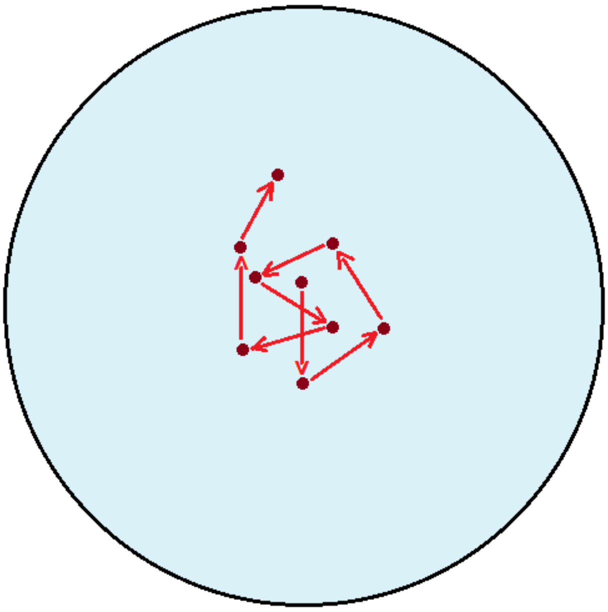
V průběhu 19. století přišli fyzikové s nejrůznějšími teoriemi Brownova pohybu (rozhýbávání částic světlem, teplem z okolí apod.), každá z těchto teorií byla ale zanedlouho zpochybněna. Teprve roku 1905 problém vysvětlil Albert Einstein na základě výsledků které při výzkumu Brownova pohybu získal Marian Smoluchowski.

Brownův pohyb je důsledkem fluktuací tlaku v okolí brownovské částice. Jak jsme si ukázali dříve, fluktuace se začnou projevovat, pokud zkoumáme systém s malým počtem částic. Vzhledem k tomu, že brownovská částice mívá typický rozměr okolo 1 μm je již obklopena dostatečně malým počtem molekul vody, aby se v jejím okolí fluktuace tlaku projevily (malý počet v tomto případě ale znamená stále ještě dosti velké číslo z našeho pohledu...). Pokud je tedy v nějakém okamžiku tlak větší např. vpravo od částice, působí na ni v tomto okamžiku síla směrem doleva. V následujícím okamžiku je tlak větší např. nad částicí a působí na ni síla shora apod. Toto je příčinou neustálého chaotického pohybu brownovské částice.

Tlak jsme si vysvětlili tak, že jde o nárazy molekul na stěny nádoby, tlakové čidlo apod. Také tlak v případě brownovské částice je důsledkem toho, že do ní naráží molekuly vody. Brownův pohyb tedy můžeme na mikroskopické úrovni chápat tak, že do částice naráží v daném okamžiku různý počet molekul z různých stran a díky tomu brownovská částice chaoticky poskakuje. Větší částečky Brownův pohyb nevykonávají. Jsou obklopeny tak velkým počtem molekul, že se zde již fluktuace tlaku neprojevují (představit si to můžeme tak, že nárazy molekul ze všech možných stran se vzájemně kompenzují a na částici v každém okamžiku působí nulová výsledná síla od okolních molekul).

Pojďme se teď podrobněji podívat na Einsteinovu-Smoluchowskeho teorii Brownova pohybu.

Když budete pozorovat Brownův pohyb, uvidíte v mikroskopu nepřehledné chaotické hemžení částic (částeček tuku, tuše, pylových zrnek...). Kdybyste si vybrali jednu částečku a označili její polohu, počkali určitou dobu (např. 10 sekund), znovu zaznamenali polohu sledované částečky, počkali 10 s, zaznamenali polohu atd. dostali byste obrázek, který by vám možná něco připomněl (obr. 1).



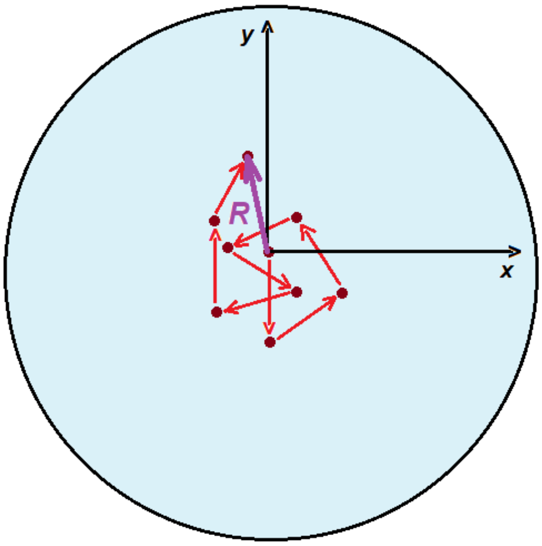
Obr. 1. Rozložení Brownova pohybu do kroků náhodné procházky.

Ano, vypadá to jako chůze opilého námořníka, poskakující blecha... zkrátka náhodná procházka. Je ale možné chápat Brownův pohyb jako náhodnou procházku brownovské částice? Za jistých předpokladů ano.

Pylové zrnko prodělá každou sekundu přibližně 10^{14} srážek s okolními molekulami. Pokud bychom zvolili jako krok náhodné procházky přesun pylového zrnka za dobu 10 sekund, byl by tento přesun důsledkem 10^{15} nárazů molekul do zrnka. To je tak velký počet nárazů, že je vyloučeno, aby měl předchozí krok pylového zrnka (jeho přesun v rámci předchozích 10 s) nějaký vliv na to, jakým směrem se posune v následujících 10 s. Pylové zrnko si nemůže „pamatovat“ co dělalo před 10^{15} nárazy molekul vody. I kdybychom zaznamenávali polohu částice každou setinu sekundy (a to už by bylo technicky dosti náročné), byla by za setinu sekundy částečka bombardována 10^{12} nárazy okolních molekul. To je tak mnoho, že si ani po setině sekundy zrnko pylu nepamatuje, co se dělo předtím. Srážky jsou náhodné takže „krok“ pylového zrnka nezávisí na předchozím „kroku“. V tomto smyslu tedy zrnko vykonává náhodnou procházku.

Začneme zkoumat pohyb vybrané brownovské částice. Polohu, od níž budeme sledovat její náhodnou procházku, ztotožníme s počátkem pravoúhlé soustavy souřadnic x, y, z. Vzdálenost aktuální polohy částice (v čase t od začátku sledování pohybu) označíme R (obr. 2).

Jak víte z kapitolky o náhodné procházce, střední kvadratická vzdálenost roste s odmocninou času. V našem případě je střední kvadratickou vzdáleností R.



Obr. 2. Popis polohy brownovské částice (jsou zakresleny pouze osy *x*, *y*).

$$R \sim \sqrt{t} \qquad (1)$$

Vztah (1) umocníme a zavedeme do něj konstantu úměrnosti α. Budeme tedy pracovat s touto závislostí střední kvadratické rychlosti na čase (pro jistotu budeme používat „ostré závorky“ pro zdůraznění faktu, že jde o střední kvadratickou vzdálenost):

$$\langle R^2 \rangle = \alpha \cdot t \qquad (2)$$

Střední kvadratickou vzdálenost vyjádříme pomocí souřadnic *x*, *y*, *z*:

$\langle R^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$

a uvědomíme si, že při náhodném chaotickém pohybu, kterým Brownův pohyb je, není žádný směr pohybu částice preferovaný. Pro střední hodnoty kvadrátů souřadnic tedy musí platit:

$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle.$

Pro střední kvadratickou vzdálenost můžeme s uvážením této skutečnosti napsat vztah:

$$\langle R^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle. \qquad (3)$$

Pokusíme se napsat pohybovou rovnici pro brownowskou částici. S uvážením toho, že se částice pohybuje ve vodě a když vezmeme v úvahu její tvar a rychlost, budeme předpokládat, že proti jejímu pohybu působí odporová síla úměrná rychlosti pohybu částice. Co je „hnací silou“ pohybu nebudeme specifikovat, budeme prostě předpokládat, že na částici působí nějaká síla F^{Br} (nazveme ji třeba brownovskou silou).

Pohybová rovnice bude mít tvar:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = F_x^{Br} - \mu v_x. \qquad (4)$$

Pohybovou rovnici jsme napsali pro pohyb ve směru osy *x*. Konstanta μ je podle Stokesova vztahu rovna $6\pi\eta r$.

Takže

$$\mu = 6\pi\eta r, \tag{5}$$

kde η je dynamický viskozita vody a r poloměr brownovské částice (představujeme si ji kulatou).

Rovnici (4) vynásobíme x, představíme si, že jsme ji napsali pro velký počet brownovských částic a zajímají nás střední hodnoty:

$$\langle mx\frac{d^2x}{dt^2}\rangle = \langle xF_x^{Br}\rangle - \langle \mu x v_x\rangle. \tag{6}$$

V předchozím vztahu vystupuje x-ová složka brownovské síly, pro kterou platí:

$F_x^{Br} = F^{Br}\cdot\cos\beta$, β je úhel, který svírá směr brownovské síly s osou x.

Pro střední hodnotu výrazu xF_x^{Br} můžeme napsat:

$\langle xF_x^{Br}\rangle = \langle x\rangle\langle F^{Br}\cdot\cos\beta\rangle = \langle x\rangle\langle F^{Br}\rangle\langle\cos\beta\rangle.$

Střední hodnota $\cos\beta$ je rovna nule (úhel β může nabývat všech hodnot od 0° do 360° se stejnou pravděpodobností – jde o chaotický náhodný děj).

Rovnice (6) se (po malé úpravě) zjednoduší na tvar:

$$\langle mx\frac{d^2x}{dt^2}\rangle + \langle \mu x v_x\rangle = 0. \tag{7}$$

Předchozí vztah můžeme napsat také jako

$$\langle mx\frac{dv_x}{dt}\rangle + \langle \mu x v_x\rangle = 0. \tag{8}$$

Dále provedeme pomocný „matematický trik“. Zderivujeme součin xv_x podle času:

$$\frac{d}{dt}(xv_x) = \frac{dx}{dt}v_x + x\frac{dv_x}{dt},$$

vztah vynásobíme hmotností částice m a výsledný vztah přepíšeme tak, aby v něm vystupovaly střední hodnoty vzniklých výrazů:

$$\langle m\frac{d}{dt}(xv_x)\rangle = \langle mv_x^2\rangle + \langle mx\frac{dv_x}{dt}\rangle.$$

Budeme předpokládat, že všechny částečky mají hmotnost m, která je zároveň jejich střední hmotností. Můžeme tedy napsat:

$$m\frac{d}{dt}\langle xv_x\rangle = \langle mv_x^2\rangle + \langle mx\frac{dv_x}{dt}\rangle.$$

Na levé straně rovnice je časová derivace střední hodnoty součinu xv_x. Střední hodnota je konstanta, a proto je její derivace nulová. Vztah se zjednodušuje:

$$0 = \langle mv_x^2\rangle + \langle mx\frac{dv_x}{dt}\rangle.$$

Podívejte se na první člen na pravé straně rovnice. Kdybychom ho vynásobili jednou polovinou, získali bychom výraz pro střední hodnotu kinetické energie částice vztažené k pohybu ve směru osy x. To by ale byla střední hodnota kinetické energie brownovské částice připadající na jeden stupeň volnosti. No, a to je podle ekvipartičního teorému $\frac{1}{2}k_BT$. První člen na pravé straně je tedy dvojnásobkem kinetické energie, která v průměru připadá na jeden stupeň volnosti částice a můžeme ho napsat jako k_BT. Získáváme tedy vztah:

$$0 = k_BT + \langle mx\frac{dv_x}{dt}\rangle\,.$$

Porovnáme-li tento vztah s rovnicí (8) dostaneme poměrně jednoduchou rovnici:

$$k_BT = \langle \mu x v_x\rangle\,.$$

μ je viskozita vody, tedy konstanta. Nemusíme jí tedy „držet zavřenou v závorce střední hodnoty" a převedeme ji na levou stranu rovnice:

$$\frac{k_BT}{\mu} = \langle x v_x\rangle. \qquad (9)$$

Na konec vyšetříme, jak se s časem mění $\langle x^2\rangle$. (Hodnota $\langle x^2\rangle$ totiž určuje střední kvadratickou vzdálenost, takže je pro nás velmi zajímavá.)

$$\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle = 2\langle x\rangle\cdot\frac{d\langle x\rangle}{dt} = 2\langle x\rangle\langle v_x\rangle\,.$$

S uvážením rovnice (9) můžeme napsat:

$$\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle = 2\frac{k_B}{\mu}T\,.$$

Tuto rovnici zintegrujeme ($\int dt$) a dostaneme:

$$\langle x^2\rangle = 2\frac{k_B}{\mu}Tt\,.$$

Integrační konstanta je při vhodné volbě počátku souřadnic (kterou jsme udělali na začátku) rovna nule.

Nyní ještě dosadíme za μ ze vztahu (5) a vezmeme v úvahu (3):

$$\langle x^2\rangle = \frac{2k_BT}{6\pi\eta r}\cdot t$$

$$\langle R^2\rangle = 3\langle x^2\rangle = \frac{k_BT}{\pi\eta r}\cdot t$$

A odtud již snadno určíme vztah dávající do souvislosti střední kvadratickou vzdálenost a čas (při dané teplotě, pro konkrétní kapalinu a pro známý poloměr brownovské částice):

$$\sqrt{\langle R^2\rangle} = \sqrt{\frac{k_BT}{\pi\eta}\cdot t}$$

Tato rovnice byla odvozena roku 1905 a bývá nazývána **Einsteinův-Smoluchowského vztah**.

Naše odvození bylo poněkud zjednodušené. Kdybychom chtěli získat ještě přesnější popis Brownova pohybu, museli bychom vzít v úvahu i rotaci brownovských částic.

Pomocí Einsteinova-Smoluchowského vztahu (toho, který obsahoval zpřesnění týkající se rotace částic) určoval na začátku 20. století francouzský fyzik Jean Baptiste Perrin hodnotu Boltzmannovy konstanty. Strávil několik let precizním pozorováním Brownova pohybu. Měřil závislost střední kvadratické vzdálenosti na čase pro částice známého tvaru v kapalině známé viskozity při určité teplotě. Z ohromného souboru naměřených hodnot potom určil Boltzmannovu konstantu a pomocí ní Avogadrovo číslo. Jeho výsledkem byla v té době nejpřesněji známá hodnota Avogadrova čísla. Za tato svá měření získal roku 1926 Nobelovu cenu.

---

*) *Tvorba materiálu byla podpořena z Fondu vzdělávací politiky MŠMT na rok 2020, projekt Podpora zkvalitnění přípravy učitelů matematiky, fyziky a informatiky na MFF UK.*