

## Ruchy Browna (S3) <sup>1</sup>

Celem ćwiczenia jest bezpośrednia obserwacja ruchów Browna mikrokulek lateksowych w wodzie oraz wyznaczenie stałej Boltzmanna i stałej Avogadro na podstawie ilościowej analizy trajektorii cząstek brownowskich.

*Zagadnienia do przygotowania:*

- zasada ekwipartycji energii;
- błędzenie przypadkowe;
- równanie Smoluchowskiego-Einsteina;
- stała Avogadro i jej związek ze stałą Boltzmanna;
- zasada działania mikroskopu optycznego;

Ćwiczenia powiązane: M16, C7

## Literatura

- [1] P. F. Góra, *Sto lat teorii ruchów Browna*, Foton **91**, 12 (2005)
- [2] J. Brzychczyk, *Wykład z Podstaw Fizyki: Termodynamika - WFAIS UJ* (strona www)
- [3] R. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *Feynmana wykłady z fizyki (Tom 1, część 2)*, PWN, 2007. (wersja online)
- [4] A. N. Matwiejew, *Fizyka cząsteczkowa*, PWN, 1989.
- [5] B. Dybiec, *Jak dyfuzja anomalna stała się normalna* Foton **129**, 13 (2015)
- [6] M. A. Catipovic, P. M. Tyler, J. G. Trapani, R. Carter, *Improving the quantification of Brownian motion*, Am. J. Phys. **81**, 485 (2013). (wersja online)

---

<sup>1</sup>Instrukcję przygotowali:

K. M. Sowa katarzyna.sowa@doctoral.uj.edu.pl, P. Korecki pawel.korecki@uj.edu.pl

## 1. Elementarna teoria ruchów Browna

**Ruchy Browna.** W 1827 roku Robert Brown obserwując pod mikroskopem zawieszoną pyłków kwiatowych w wodzie zauważył, że cząstki zawiesiny znajdują się w nieustannym nieuporządkowanym ruchu. Zjawisko to wytłumaczyli niezależnie Albert Einstein i Marian Smoluchowski około 1905 roku na podstawie kinetycznej teorii materii. Chaotyczne ruchy, które zauważył Brown, są wynikiem przypadkowych zderzeń drobin zawiesiny z cząsteczkami cieczy. Drobinę cieczy poruszają się chaotycznie, stale zderzając się z cząstką zawiesiny (np. pyłku kwiatowego, kropelek oleju, itp.), przekazując jej pewien pęd. Na skutek fluktuacji termicznych, zderzenia nie zachodzą równomiernie ze wszystkich stron - obserwowana cząstka zawiesiny co chwilę zmienia kierunek, w którym się porusza. Co ważne, trajektoria w różnych skalach czasowych wygląda podobnie.

**Błądzenie przypadkowe** Rozważmy ruchy Browna jako proces błądzenia przypadkowego<sup>2</sup> i ruchy cząstki (np. małej kulki lateksowej w wodzie) w ciągu pewnych odstępów czasu  $\tau$ . Zakładamy, że w czasie  $\tau$  cząstka podlega bardzo wielu zderzeniom z cząstkami wody. W rzeczywistości czas pomiędzy pojedynczymi zderzeniami jest niezwykle krótki i jest rzędu ułamków pikosekund. Całkowite przemieszczenie cząstki jest sumą przemieszczeń wykonanych w  $n$  krokach:

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^n \mathbf{q}_i. \quad (1)$$

Jeżeli błądzenie jest przypadkowe, to średnie przemieszczenie (uśrednione po zespole wielu cząstek) będzie zerowe:

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^n \mathbf{q}_i \right\rangle = \sum_{i=1}^n \langle \mathbf{q}_i \rangle = 0. \quad (2)$$

Bardziej interesujące będzie obliczenie nie średniego przemieszczenia a średniej odległości na jaką cząstka oddali się od punktu początkowego w  $n$  krokach. W tym celu obliczymy średni kwadrat przemieszczenia cząstki po  $n$  krokach w dużej serii doświadczeń:

$$\langle r^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^n \mathbf{q}_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i,j} \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j \right\rangle = \sum_{i,j} \langle \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j \rangle = \sum_{i=1}^n \langle q_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j \rangle. \quad (3)$$

Średnią  $\langle q_i^2 \rangle$  możemy oznaczyć jako pewną dodatnią stałą  $a^2$ , a ponieważ przemieszczenia w kolejnych krokach są od siebie niezależne to  $\langle \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j \rangle = 0$ . Otrzymujemy zatem:

$$\langle r^2 \rangle = na^2 = \frac{a^2 t}{\tau} = 6Dt. \quad (4)$$

W powyższym równaniu skorzystaliśmy z faktu, że  $t = n\tau$  oraz wprowadziliśmy nową stałą  $D$ , tak zwana stałą dyfuzji. Czynniki liczbowy wprowadzony jest ze względów historycznych. Równanie (4) przedstawia bardzo ważną cechę ruchów Browna. Po czasie  $t$  cząstka oddali się od położenia początkowego na średnią odległość  $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{6D}\sqrt{t}$ .

Ruchy Browna w przestrzeni trójwymiarowej są prostym złożeniem jednowymiarowych błądzeń przypadkowych. Dlatego:

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle = 2Dt. \quad (5)$$

<sup>2</sup>Procesem stochastycznym służącym do opisu ruchów Browna jest tzw. proces Wienera, który jest granicznym przypadkiem błądzenia przypadkowego.

**Równanie ruchu dla cząstek Browna.** By związać stałą dyfuzji z mierzalnymi wielkościami fizycznymi rozważmy ruch jednowymiarowy w kierunku osi  $x$  i zapiszmy równanie ruchu dla cząstki w cieczy:

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\gamma \frac{\partial x}{\partial t} + F_x, \quad (6)$$

Siła działająca na cząstkę składa się z dwóch członów. Pierwszy z nich opisuje siłę oporu proporcjonalną do prędkości cząstki czyli prawo Stokes'a (por. ćwiczenie M16). Stała proporcjonalności wynosi  $\gamma = 6\pi\eta r_0$ , gdzie  $\eta$  to lepkość cieczy, a  $r_0$  jest promieniem cząstki. Drugi człon opisuje fluktuacyjną czyli przypadkową siłę działającą na cząstkę. Równanie (6) zostało zaproponowane w 1908 roku przez Langevin'a i po dzisiejsze czasy jest podstawowym narzędziem służącym do opisu dynamiki z siłami stochastycznymi.

Mnożąc obydwie strony powyższego równania przez  $x$  oraz korzystając z zależności pochodnych:

$$x \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \left(\frac{x^2}{2}\right)}{\partial t^2} - \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2, \quad x \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial \left(\frac{x^2}{2}\right)}{\partial t}, \quad (7)$$

otrzymujemy równanie ruchu w postaci:

$$\frac{m}{2} \frac{\partial^2 x^2}{\partial t^2} - m \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2 = -\frac{\gamma}{2} \frac{\partial x^2}{\partial t} + F_x x. \quad (8)$$

Jeżeli uśrednimy po zespole identycznych cząstek, to:

$$\frac{m}{2} \frac{\partial^2 \langle x^2 \rangle}{\partial t^2} - m \left\langle \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2 \right\rangle = -\frac{\gamma}{2} \frac{\partial \langle x^2 \rangle}{\partial t} + \langle F_x x \rangle. \quad (9)$$

Z równania (5) wynika, że  $\partial \langle x^2 \rangle / \partial t = 2D$  oraz  $\partial^2 \langle x^2 \rangle / \partial t^2 = 0$  a przypadkowy charakter siły  $F_x$  oznacza, że  $\langle F_x x \rangle = 0$ . Dlatego równanie ruchu upraszcza się od postaci:

$$m \left\langle \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2 \right\rangle = m \langle v_x^2 \rangle = D\gamma. \quad (10)$$

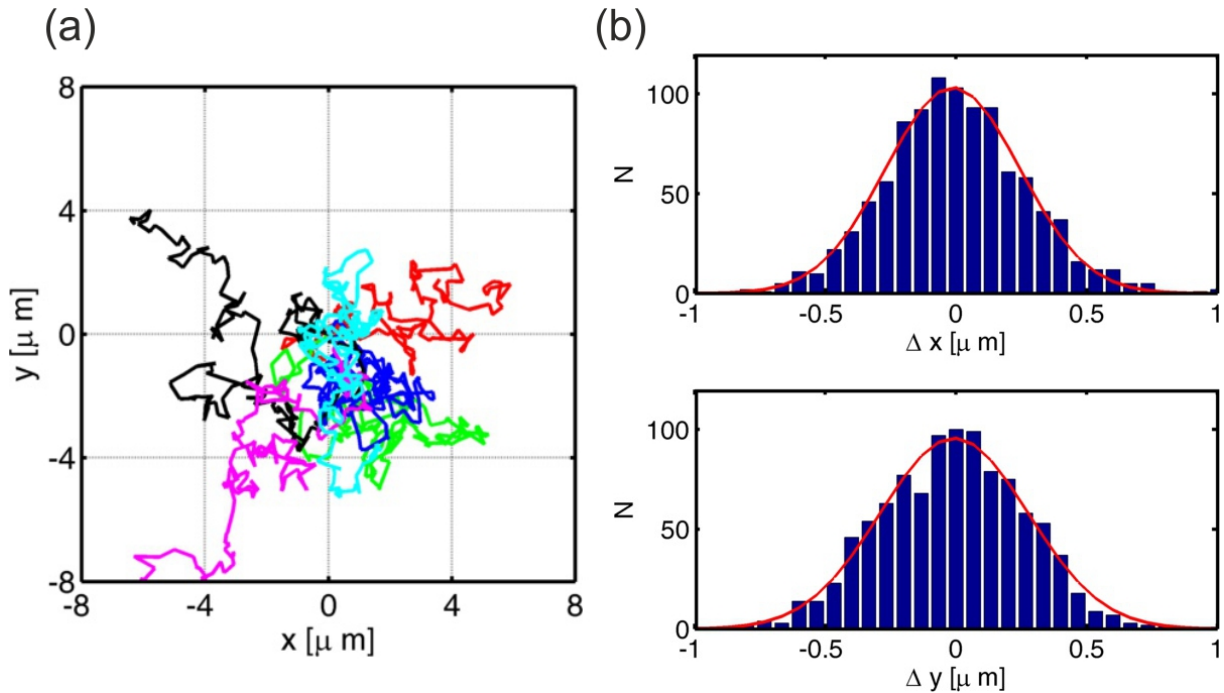
Korzystając z zasady ekwipartycji energii  $mv_x^2/2 = kt/2$ , ostatecznie otrzymujemy:

$$D = \frac{k_B T}{\gamma}, \quad (11)$$

gdzie  $k_B$  jest stałą Boltzmanna, a  $T$  jest temperaturą mieszaniny. Średni kwadrat przemieszczenia cząstki zawiesiny wynosi zatem:

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\eta r_0} t = \frac{RT}{3\pi\eta r_0 N} t \quad (12)$$

gdzie  $R$  jest stałą gazową (por. ćwiczenie C7) a  $N$  jest liczbą Avogadro. Średni kwadrat przemieszczenia cząstki zawiesiny wzrasta wprost proporcjonalnie do temperatury roztworu i nie zależy od masy cząstki. Ponadto, wraz ze wzrostem rozmiarów cząstki maleje intensywność ruchów Browna. Równanie (12) nosi nazwę równania Einsteina-Smoluchowskiego. Rysunek 1 przedstawia przykładowe, obserwowane co pewien czas  $\Delta t$ , położenia kilku cząstek lateksowych w wodzie.



Rysunek 1: Ruchy Browna. (a) Przykładowe trajektorie kilku kulek lateksowych w wodzie ( $r_0 = 500$  nm). Położenia początkowe zostały przesunięte do początku układu współrzędnych. Całkowity czas obserwacji: 15 s. Czas pomiędzy obserwacjami  $\Delta t = 80$  ms. (b) Histogram przemieszczeń cząstek w czasie  $\Delta t$  uzyskany na podstawie analizy wszystkich trajektorii. Czerwone krzywe to dopasowane rozkłady normalne.

**Hipoteza ergodyczna** Równania przedstawione w poprzednich paragrafach wymagają liczenia średniej po zespole cząstek. Uzyskanie danych pomiarowych dla bardzo dużej liczby cząstek jest czasochłonne. By efektywnie wykonać ćwiczenie można skorzystać z tzw. hipotezy ergodycznej. Pozwala ona na zmianę średniej po zespole na średnią po czasie<sup>3</sup>. Dlatego analizę ruchów Browna można przeprowadzić nie tylko na podstawie obserwacji położenia wielu cząsteczek, ale także na podstawie długich obserwacji pojedynczych trajektorii cząstek. Tego typu strategię przyjmuje się w większości współczesnych eksperymentów fizycznych i biofizycznych. Rysunek 1(b) przedstawia histogram przemieszczeń cząstek w czasie  $\Delta t$  uzyskany na podstawie analizy wszystkich trajektorii.

## 2. Przebieg pomiarów

Układ doświadczalny składa się z mikroskopu optycznego z zamontowaną do niego kamerą cyfrową. Student ma do dyspozycji roztwór mikrokulek lateksowych o średnicy  $1 \mu\text{m}$  w wodzie destylowanej, szkiełka mikroskopowe z łożką, szkiełka nakrywkowe oraz pipetę. Przedstawiona poniżej procedura pomiarowa pozwala na wykonania ćwiczenia i prześledzenie trajektorii kilku cząstek z użyciem programu Tracker w czasie jednych zajęć na I Pracowni Fizycznej.

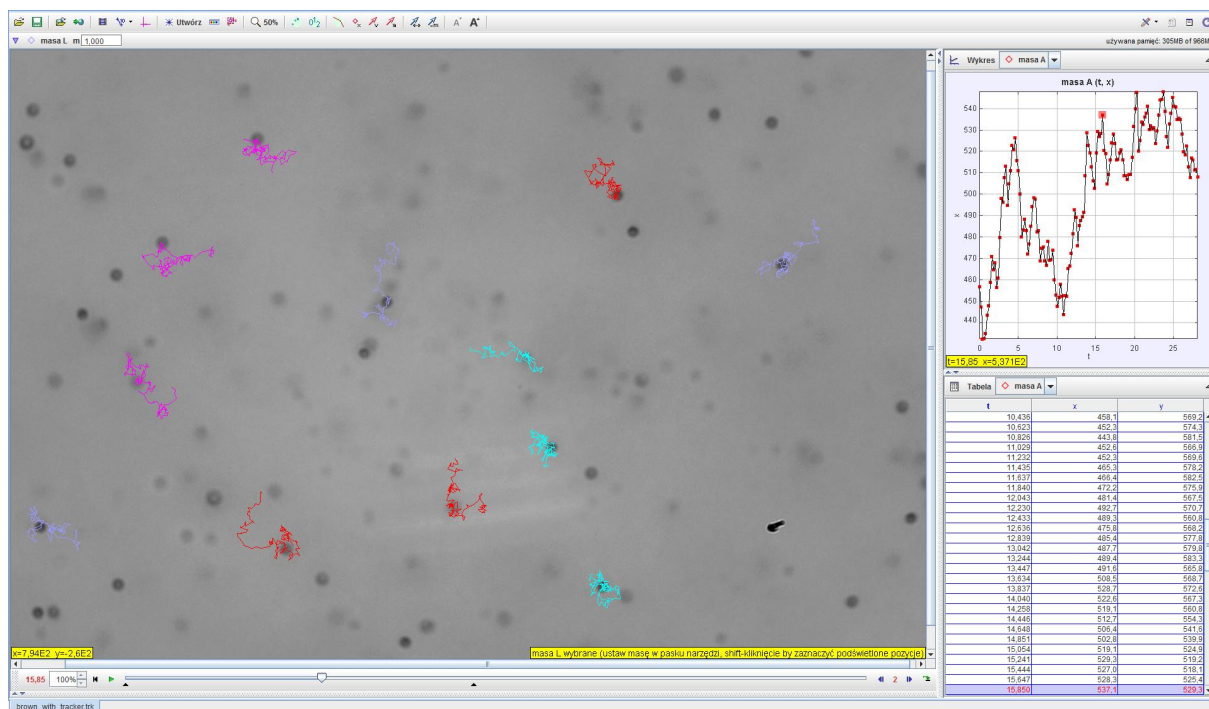
**Przygotowanie preparatu do obserwacji mikroskopowych** Zawiesinę należy dokładnie wymieszać, przez około 2-3 min. Na szkiełko podstawowe z łożką nałożyć jedną dużą kroplę zawiesiny i ostrożnie przykryć szkiełkiem nakrywkowym. Szkiełko osuszyć. Włożyć preparat pod mikroskop i ustawić ostry obraz cząstek zawiesiny na ekranie monitora. Pomiarów powinny być przeprowadzane z użyciem obiektywu  $100\times$ , ale przed jego użyciem warto uzyskać obraz

<sup>3</sup>Zapisuje się to zwykle jako  $\langle x^2 \rangle = \overline{x^2}$ . Dla uproszczenia notacji oba rodzaje średnich zapisujemy tutaj w ten sam sposób, czyli z użyciem  $\langle \dots \rangle$ .

mikrokulek z użyciem obiektywu o mniejszym powiększeniu. Podczas obserwacji biologicznych, obiektyw  $100\times$  wymaga użycia cieczy immersyjnej. W przypadku śledzenia trajektorii cząstek nie jest to konieczne. Obraz cząstek może mieć jednak charakterystyczne “halo” dyfrakcyjne, które nie utrudnia wyznaczania geometrycznego środka kulki. W polu widzenia mikroskopu powinno znajdować się co najwyżej kilka kulek. Kulki lateksowe znajdują się w polu widzenia od kilkunastu sekund do minuty. Uwaga: jeżeli widać skorelowany ruch cząstek w jednym kierunku, to jest on wynikiem prądów w cieczy. Należy odczekać 5-10 min. aż one ustaną.

**Rejestracja trajektorii cząstek** W programie *DLTcamviewer* nagrać jeden lub kilka ok. 15 sekundowych filmów, tak by można było dokonać analizy trajektorii kilku kulek. Uwaga: filmy nagrywane są w dużej rozdzielczości i bez kompresji. Nagrywanie dłuższych filmów będzie mogło sprawiać problem podczas ich analizy. Filmy najlepiej nagrywać w jak najwyższej rozdzielczości z jak największym(!) czasem między klatkami. Zalecany trybem zbierania obrazu jest tryb czarno/biały. Czas akwizycji pojedynczej klatki musi być nieco mniejszy niż czas między klatkami.

**Śledzenie trajektorii** Z użyciem programu *Tracker* wgrać po kolei nagrane filmy i prześledzić trajektorie poszczególnych cząstek tj. wyznaczyć ich położenia  $x_i, y_j$  dla kolejnych czasów  $t_j \approx i\Delta t$  - Rys. 2. Śledzenie trajektorii można wykonać ręcznie lub za pomocą procedury śledzenia automatycznego. *Tracker* wyznacza położenie cząstki jako “środek masy”. Uwaga: automatyczne śledzenie może się nie powieść i trzeba je cały czas kontrolować. Szczegółowa instrukcja do obsługi programu *Tracker* jest umieszczona na komputerach pomiarowych. Program *Tracker* jest oprogramowaniem typu *open source* i można analizę dokończyć na domowym komputerze. Po zakończeniu pomiarów wyeksportować trajektorie do plików tekstowych.



Rysunek 2: Śledzenie trajektorii kulek lateksowych w wodzie z użyciem programu *Tracker*. Na filmach przedstawiono procedurę śledzenia (<https://youtu.be/orBw6XvaJrw>) oraz wynik dla zespołu kulek (<https://youtu.be/yNgXv8i3060>)

### 3. Opracowanie wyników

1. Wczytać pliki tekstowe do programu w którym będą one analizowane. Przeliczyć położenia z pikseli na rzeczywiste położenia. Wziąć pod uwagę, że piksel kamery ma rozmiar  $2.2 \mu\text{m}$ , powiększenie obiektywu zwykle wynosi  $100\times$  a pomniejszenie adaptera kamera-mikroskop jest równe  $0.75\times$ .
2. Wyznaczyć średni czas pomiędzy klatkami filmu  $\Delta t$ . Uwaga: w pojedynczych przypadkach czas pomiędzy klatkami może znacznie odbiegać od średniej. Te dane można odrzucić. W ogólnym przypadku, czas pomiędzy klatkami może nieznacznie oscylować między kilkoma wartościami. Można ten efekt zaniedbać i oszacować jaką niepewność ten efekt wprowadzi do końcowych wyników.
3. Narysować wykresy trajektorii  $x(t), y(t)$  oraz  $y(x)$  cząstek Browna obserwowanych podczas doświadczenia.
4. Dla każdej trajektorii obliczyć:

$$\Delta x_i = x(i\Delta t) - x((i-1)\Delta t) \quad (13)$$

czyli wielkość przemieszczenia cząstki w każdym z kroków. Narysować histogramy przemieszczeń. W histogramie można skumulować wyniki otrzymane dla wszystkich cząstek.

5. Obliczyć wartość średnią

$$\langle \Delta x \rangle = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} \Delta x_i \quad (14)$$

oraz średnią kwadratu przemieszczenia:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} \Delta x_i^2 \quad (15)$$

Analogiczne wielkości obliczyć dla  $\Delta y$ . Wyniki uśrednić po zespole cząstek.

6. Sprawdzić, czy w granicach błędu  $\langle \Delta x \rangle$  i  $\langle \Delta y \rangle$  są równe zero. Na podstawie  $\langle \Delta x^2 \rangle$  i  $\langle \Delta y^2 \rangle$  wyznaczyć stałą Boltzmanna i stałą Avogadro. Zmienne  $\langle \Delta x^2 \rangle$ ,  $\langle \Delta y^2 \rangle$  oraz  $\Delta t$  bezpośrednio opowiadają zmiennym  $\langle x^2 \rangle$ ,  $\langle y^2 \rangle$  oraz  $t$  z równania (12).
7. Do sporządzonych histogramów dopasować rozkład normalny  $\propto \exp[-(x - \mu)^2/(2\sigma^2)]$ . Sprawdzić czy parametry rozkładu normalnego ( $\mu$  i  $\sigma^2$ ) odpowiadają wyznaczonym wcześniej wielkościom  $\langle x \rangle$  oraz  $\langle \Delta x^2 \rangle$ .
8. Sprawdzić jak zmieniają się wyniki jeżeli przeanalizuje się np. co czwartą klatkę filmu tj.  $\Delta t \rightarrow 4\Delta t$ .