

nasze dotychczasowe strumienie są rosnące, dzięki czemu podzbiór ograniczony możemy zawsze wybrać w ograniczonym czasie.

Ogólniej, strumienie rosnące nadają się do reprezentacji nieskończonych zbiorów liczb: w ograniczonym czasie potrafimy rozstrzygnąć, czy dana liczba x jest elementem zbioru:

```
> let member x (y:ys)
  | x == y = True
  | x < y = False
  | x > y = member x ys

> member 104743 primes3
True
```

Przeglądamy kolejne elementy strumienia; gdy napotkamy liczbę większą od x , to wiemy, że x już dalej się nie pojawi (strumień jest rosnący, zatem wszystkie dalsze elementy są większe od x).

Podobnie możemy zdefiniować sumę (a także przecięcie i różnicę) zbiorów:

```
> let union (x:xs) (y:ys)
  | x < y = x:union xs (y:ys)
  | x == y = x:union xs ys
  | x > y = y:union (x:xs) ys
```

Możemy pójść o krok dalej i rozważać strumienie wyższego rzędu, czyli nieskończone strumienie nieskończonych strumieni. Spróbujmy, na przykład,

stworzyć rosnący strumień liczb postaci p^n , gdzie p jest liczbą pierwszą. Gdybyśmy potrafili obliczyć strumień liczb stanowiący sumę teoriomnościową strumienia strumieni, rozwiązanie mogłoby być proste:

```
> let primePowers = mergeAll [powers p | p <- primes]
```

gdzie $powers\ p$ jest strumieniem kolejnych potęg p , zaś $mergeAll$ jest funkcją, która scala strumień strumieni. Tylko czy potrafimy ją zdefiniować? Okazuje się, że tak (zainteresowanych odsyłam do modułu **Data.List.Ordered**; zob. <http://hackage.haskell.org/packages/archive/data-ordlist/0.4.5/doc/html/Data-List-Ordered.html>), jednakże pod pewnymi warunkami:

1. strumień głów strumieni składowych musi być niemalejący (w naszym przypadku jest to strumień liczb pierwszych);
2. każdy element wyniku będzie powtórzony tyle razy, ile razy łącznie powtarza się we wszystkich strumieniach wejściowych; funkcja $mergeAll$ realizuje sumę multizbiorów, zaś sumę zbiorów, gdy strumienie wejściowe są parami rozłączne, który to przypadek także zachodzi dla naszego problemu.

```
> take 20 primePowers
[2,3,4,5,7,8,9,11,13,16,17,19,
 23,25,27,29,31,32,37,41]
(0.00 secs, 527380 bytes)
```

W pół drogi do nieskończoności



Maciej LISICKI

doktorant, Instytut Fizyki Teoretycznej,
Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski

*Chmura składa się z obłoków złożonych z obłoków,
które składają się z obłoków,
które wyglądają jak chmury.
Ale kiedy zbliżasz się do chmury,
nie widzisz gładkości,
tylko nieregularności w drobniejszej skali.*

Benoît Mandelbrot (1924–2010)

W termodynamice charakteryzujemy równowagowy układ za pomocą pewnego zbioru parametrów (np. ciśnienia, objętości i temperatury) i związków pomiędzy nimi (np. równania stanu gazu). Wielkości te są funkcjami stanu, a więc są jednoznacznie przyporządkowane danemu stanowi układu i nie zmieniają się w czasie. Jeśli jednak spojrzymy na układ z punktu widzenia jego struktury mikroskopowej, na cząsteczki gazu w ciągłym ruchu, powstaje pytanie: jak powiązać charakterystyki termodynamiczne układu z jego mikroskopową dynamiką? Odpowiedzi na to pytanie udziela mechanika statystyczna, w myśl której układ wielu cząsteczek podlega prawom statystycznym, a parametry makroskopowe są średnimi wartościami odpowiednich wyrażeń mikroskopowych. Przykładowo, średnia energia kinetyczna cząsteczek gazu doskonałego, w którym prędkości cząsteczek opisane są rozkładem Maxwella, jest

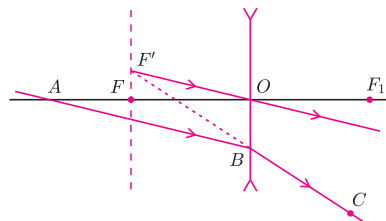
Pojęcie prawdopodobieństwa pojawia się w fizyce nader często i praktycznie w każdej jej dziedzinie; obszernym wprowadzeniem może być książka R. Nowaka pt. *Statystyka dla fizyków*, PWN, Warszawa, 2002.

Rozwiązanie polega na „wylosowaniu” N spośród N_0 cząsteczek. Jak wygląda wykres tej gęstości prawdopodobieństwa w zależności od N dla różnych wartości parametrów N_0 , V_0 i V ?



Rozwiązanie zadania F 835.

Przyjmijmy, że promień wychodzący BC (rysunek) pochodzi z wiązki promieni równoległych padających na soczewkę.



Wtedy jego przedłużenie na stronę przedmiotową przetnie się z przedłużeniami innych promieni pochodzących z padającej wiązki równoległej w płaszczyźnie ogniskowej soczewki ($F'F'$). W tym samym punkcie F' przetnie więc płaszczyznę ogniskową, pochodzący z tej samej wiązki równoległej, promień $F'O$, który nie zmienia swojego kierunku bo przechodzi przez środek soczewki. Ponieważ promienie AB i $F'O$ pochodzą z tej samej wiązki równoległej, więc bieg promienia AB znajdujemy, wykreślając prostą równoległą do $F'O$ przechodzącą przez punkt B .

powiązana z temperaturą gazu poprzez relację

$$(1) \quad \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T,$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmanna. W naturalny sposób w grze pojawia się więc pojęcie prawdopodobieństwa. Ze względu na statystyczną naturę opisywanych zagadnień w skończonym układzie parametry termodynamiczne podlegają zmianom w czasie, przyjmując wartości zbliżone do średniej. Zmiany te nazywamy *fluktuacjami*. Oszacowanie wielkości fluktuacji jest równoznaczne z badaniem odpowiedniego rozkładu prawdopodobieństwa. Dopiero gdy dysponujemy oszacowaniem wartości średniej i średnim odchyleniem od tej wartości, jesteśmy w stanie zinterpretować wyniki pomiaru – wszak informacja, że średnia roczna temperatura w Warszawie wynosi $8,2^\circ\text{C}$, nie mówi jeszcze nic o charakterystyce klimatu i występujących tam różnicach temperatur.

Przyjrzyjmy się dokładniej fluktuacjom „w działaniu” w fizycznym układzie. Przykładem wielkości fluktuującej wokół swojej średniej wartości może być liczba cząsteczek gazu (doskonałego) w pewnej objętości V , wyodrębnionej z większego układu o objętości V_0 , zawierającego N_0 cząsteczek. Wybierając przypadkowy obszar o objętości $V \ll V_0$, przyjmijmy, że prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki gazu wewnątrz V jest dane przez

$$(2) \quad P_1 = \frac{V}{V_0}$$

i jest niezależne od kształtu pojemnika z gazem i położenia innych cząsteczek. Założyliśmy przy tym, że z równym prawdopodobieństwem każda z cząsteczek gazu przebywa w każdej części układu ze względu na swój ruch termiczny. Na podstawie tego postulatu Czytelnik może łatwo wykazać, że rozkład prawdopodobieństwa znalezienia N cząsteczek w objętości V jest rozkładem dwumianowym, ma więc postać

$$(3) \quad P_N = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0 - N}.$$

Jeśli teraz rozważymy granicę, gdy układ jest bardzo duży (a zatem $N_0 \rightarrow \infty$ i $V_0 \rightarrow \infty$), ale jednocześnie średnia gęstość gazu $\rho_0 = N_0/V_0$ jest stała, możemy znaleźć średnią wartość $\langle N \rangle$ liczby cząstek w objętości V

$$(4) \quad \langle N \rangle = \sum_{N=0}^{N_0} N P_N = \rho_0 V$$

oraz jej odchylenie standardowe będące miarą odchylenia od wartości średniej jako $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \rho_0 V$ (w granicy). Zbadajmy teraz względne fluktuacje, czyli stosunek odchylenia od średniej do samej wartości średniej

$$(5) \quad \frac{\sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}.$$

Wnioskujemy stąd, w zgodzie z intuicją, że względne fluktuacje są tym mniejsze, im większy jest badany podukład (im więcej cząstek zawiera). Wykorzystując równanie stanu gazu doskonałego $pV = \langle N \rangle k_B T$, gdzie p i T oznaczają ciśnienie i temperaturę gazu w podukładzie, przepiszmy równanie (5) w postaci

$$(6) \quad \frac{\sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}}{\langle N \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{pV}}.$$

Otrzymana zależność nie jest zbyt użyteczna, bo zawiera parametry charakteryzujące podukład, o którym niewiele wiemy. Pamiętajmy jednak, że objętość V została myślowo wyodrębniona z większego układu o ustalonej temperaturze T_0 i ciśnieniu p_0 , a więc żadne fizyczne bariery nie oddzielają go od pozostałej objętości, w której spełnione jest równanie $p_0 = \rho_0 k_B T_0$.

Stąd otrzymujemy

$$(7) \quad \frac{\sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}}{\langle N \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T_0}{p_0 V}}.$$

Gdy zwiększamy objętość podukładu, względne fluktuacje zanikają, co jest spodziewane z punktu widzenia termodynamiki.

Przywołajmy kontekst fizyczny otrzymanej zależności – rozważmy obszar o rozmiarach rzędu długości fali niebieskiego światła, którego długość fali λ leży w przedziale od 450 do 500 nm. W warunkach normalnych zawiera on około 3 mln cząsteczek, a względne fluktuacje są na poziomie 0,057%. Odpowiednia wartość fluktuacji dla światła czerwonego (λ między 610 a 780 nm) to 0,035%. Fluktuacje tego rzędu wielkości są z pozoru niewielkie, ale wystarczające, by wywołać niewielkie różnice współczynnika załamania ośrodka, które z kolei powodują rozpraszanie światła na tychże fluktuacjach. Jak wskazują obliczone wyżej wartości, efekt ten jest znacznie silniejszy dla światła niebieskiego, które jest „bardziej” rozpraszane (konkretnie, natężenie rozproszonego światła jest proporcjonalne do $1/\lambda^4$). Zjawisko to stoi u podstaw wyjaśnienia niebieskiego koloru nieba, czego dokonali niezależnie Albert Einstein i Marian Smoluchowski. Przyjrzyjmy się jeszcze jednej makroskopowej wielkości, mierzonej bezpośrednio w doświadczeniach. Ścisłość izotermiczna κ , która jest miarą względnej zmiany objętości gazu przy zmianie ciśnienia i przy stałej temperaturze, dla gazu doskonałego wyraża się przez

$$(8) \quad \kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = \frac{1}{\rho_0 k_B T}.$$

Wynik ten, otrzymany w ramach termodynamiki, możemy teraz porównać z zależnością dla skończonego układu, uzyskaną w ramach mechaniki statystycznej:

$$(9) \quad \rho_0 k_B T \kappa(V) = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle},$$

która pozwala zapisać ścisłość jako

$$(10) \quad \kappa = \frac{1}{\rho_0 k_B T} \left(1 - \frac{V}{V_0} \right),$$

gdzie poprawka jest efektem skończonej objętości podukładu. Efekty skończoności układu (ang. *finite-size effects*) odgrywają istotną rolę w symulacjach komputerowych. Komputery są potężnym narzędziem, pozwalającym na badanie dynamiki dużych układów; można dziś np. numerycznie rozwiązać równania ruchu 500 000 atomów w ciągu 500 ns. Trzeba jednak zawsze pamiętać, że symulujemy skończony podukład, a nie układ w granicy termodynamicznej, a badane przez nas wielkości (np. ścisłość) zależą od wielkości układu. Mówiąc obrazowo, do „nieskończoności” trzeba podejść najbliżej, jak tylko się da, a dalej można tylko zastanowić się, na ile skończoność układu wpływa na wynik pomiaru.

Operacja powiększania układu (objętości, liczby cząsteczek) przy jednoczesnym utrzymaniu lokalnych wielkości (np. średniej gęstości) prowadzi do *granicy termodynamicznej* – przy przejściu do tej granicy w układzie zanikają fluktuacje, a zatem wielkości, które charakteryzują jego stan (takie jak temperatura czy ciśnienie), nie zmieniają się w czasie. Wówczas termodynamika fenomenologiczna staje się ścisłą teorią. Dla typowych układów makroskopowych (gdzie N jest rzędu liczby Avogadra $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$) fluktuacje są pomijalne, dlatego opis fenomenologiczny pozwala tak dokładnie przewidzieć własności termodynamiczne wielu substancji.

Bardzo przystępne wyjaśnienie błękitu nieba znaleźć można również w artykule A. Hryczuka i R. Żaka (*Delta* 8/2003), jednak samo zagadnienie ma bardzo bogatą historię – tym ciekawszą, że nasz znakomity rodak odegrał w niej dużą rolę – to jednak temat na osobną opowieść...

W miarę rozwoju technik symulacji powstały również metody oszacowania efektów skończoności układu i korygowania uzyskanych wyników; bardzo dobre wprowadzenie można znaleźć w: F.L. Román, A. González, J.A. White, S. Velasco, *Fluctuations in the number of particles of the ideal gas: A simple example of explicit finite-size effects*, Amer. J. Phys **67**, 1149 (1999).