

Fluktuační *)

Při statistické interpretaci makroskopických veličin je zajímavou otázkou, nakolik střední hodnota veličiny charakterizuje její skutečnou hodnotu. Např. tlak plynu je výsledkem chaotických nárazů molekul plynu na stěnu tlakové nádoby, v níž plyn přechováváme, nebo na čidlo tlakoměru, který do nádoby umístíme. Při měření tlaku v nádobě se může stát, že zrovna v okamžiku měření na čidlo naráží více molekul s většími rychlostmi a naměřený tlak p_i je větší než jeho střední hodnota $\langle p \rangle$. Nebo je naopak v okamžiku měření tlak p_i (i zde označuje i -té měření tlaku) ve srovnání se střední hodnotou $\langle p \rangle$ menší. Takovýmto náhodným odchylkám velikosti veličiny od její střední hodnoty říkáme fluktuační ($\Delta p_i \equiv p_i - \langle p \rangle$). Odchytky od střední hodnoty se vyskytují stejným dílem na obě strany a střední hodnota fluktuační je rovná nule. Informaci o absolutní hodnotě těchto odchylek dává veličina, které říkáme **kvadratická fluktuační** (nebo, chcete-li jiný název, kvadratický rozptyl, popř. disperse náhodné veličiny). Tato veličina nám pomůže stanovit o kolik se budou při opakovaných měřeních lišit hodnoty veličiny od její střední hodnoty. Pojdme se s ní tedy podrobněji seznámit.

Kvadratická fluktuační

Kvadratickou fluktuační si vysvětlíme na veličině a . Nemáme tím na mysli zrychlení, ale obecně jakoukoli veličinu, která je pro nás zajímavá. U náhodně vybrané molekuly „změříme“ velikost veličiny a a odečteme od ní střední hodnotu této veličiny $\langle a \rangle$:

$$a - \langle a \rangle.$$

Nemusí jít zrovna o měření dané veličiny pro vybranou molekulu, může jít také o měření nějaké makroskopické veličiny v daném souboru molekul (např. výše zmíněného tlaku). Získali jsme tedy hodnotu, která říká, jak se velikost veličiny a liší od střední hodnoty této veličiny. Hodnota může být kladná, nebo záporná, nás ale zajímá velikost této odchylky. Informace o tom, zda je střední hodnota menší, nebo větší, než aktuální hodnota veličiny nás teď zajímat nebude. Vyřešíme to tím, že rozdíl umocníme:

$$(a - \langle a \rangle)^2. \tag{1}$$

Tím jsme „smyli rozdíl“ mezi tím, zda je střední hodnota menší, nebo větší. Představme si, že bychom to provedli s každou molekulou v souboru, nebo bychom provedli velké množství jednotlivých měření na daném souboru a následně bychom určili střední hodnotu výrazu (1). To, co bychom takto získali nazýváme kvadratickou fluktuační veličiny a :

$$\sigma(a) = \langle (\Delta a)^2 \rangle = \langle (a - \langle a \rangle)^2 \rangle \tag{2}$$

Vztah (2) můžeme dále upravit:

$$\sigma(a) = \langle (\Delta a)^2 \rangle = \langle (a - \langle a \rangle)^2 \rangle = \langle a^2 \rangle - 2\langle a \rangle \langle a \rangle + \langle a \rangle^2 = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2.$$

Získáváme užitečný vztah pro výpočet kvadratické fluktuační veličiny a :

$$\sigma(a) = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2. \tag{3}$$

S pomocí (3) určíme **kvadratickou fluktuační rychlosti molekuly**. Platí pro ni:

$$\sigma(v) = \langle (\Delta v)^2 \rangle = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2.$$

Poznáváme zde známé veličiny – střední kvadratickou rychlost $\langle v^2 \rangle$ a střední rychlost $\langle v \rangle$, za které dosadíme dříve odvozené výrazy:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{k_B T}{m}}$$

po jejich dosazení do vztahu pro $\sigma(v)$ získáme:

$$\sigma(v) = \frac{3k_B T}{m} - \frac{8}{\pi} \cdot \frac{k_B T}{m} = \left(3 - \frac{8}{\pi}\right) \cdot \frac{k_B T}{m} \doteq 0,454 \cdot \frac{k_B T}{m}, \text{ což můžeme zapsat také jako}$$

$$\sigma(v) \doteq 0,454 \cdot \frac{RT}{M_m}. \quad (4)$$

Odtud je vidět, že rozptyl rychlosti (kvadratická fluktuace rychlosti) roste s teplotou a klesá s molární hmotností daného plynu.

Pokud rovnici (4) použijeme např. pro výpočet kvadratické fluktuace rychlosti při zvolené teplotě získáme hodnotu, která není příliš názorná a pravděpodobně si podle ní neuděláme dostatečně názornou představu o tom, jaký rozptyl rychlosti vlastně je. Odmocněním získané hodnoty sice získáme absolutní hodnotu fluktuace rychlosti, k tomu, abychom si udělali nějakou představu, musíme ale zároveň vědět, jaká je střední hodnota rychlosti při daných podmínkách. Názornější veličinou je tzv. relativní fluktuace.

Relativní fluktuace

Relativní fluktuaci $\delta(a)$ veličiny a určíme tak, že odmocníme kvadratickou fluktuaci a výsledek vydělíme střední hodnotou veličiny a :

$$\delta(a) = \frac{\sqrt{\sigma(a)}}{\langle a \rangle} = \frac{\sqrt{\langle (\Delta a)^2 \rangle}}{\langle a \rangle}. \quad (5)$$

Relativní fluktuace nám řekne, o kolik procent se může lišit velikost příslušné veličiny náhodně vybrané molekuly od její střední hodnoty (údaj v procentech samozřejmě získáte až po vynásobení získané hodnoty stovkou). Uděláme si tedy poměrně názornou představu, jak veličina fluktuuje.

Podívejme se na konkrétní příklad kvadratické a relativní fluktuace. Zvolíme dusík při teplotě 300 K (přibližně 27 °C).

Kvadratická fluktuace:

$$M_m = 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, T = 300 \text{ K}, R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$\sigma(v) \doteq 0,454 \cdot \frac{RT}{M_m}$$

$$\sigma(v) \doteq 0,454 \cdot \frac{8,314 \cdot 300}{28 \cdot 10^{-3}} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} (= \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}) = 40\,412 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}.$$

Tato hodnota nám více řekne po odmocnění: $\sqrt{40412 \text{ m}^2\text{s}^{-2}} = 201 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Rychlost náhodně vybrané molekuly se tedy při teplotě 300 K může od její střední hodnoty lišit až o (přibližně) $200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Relativní fluktuace

Do vztahu $\delta(v) = \frac{\sqrt{\sigma(v)}}{\langle v \rangle}$ dosadíme prve vypočtenou hodnotu kvadratické fluktuace a střední hodnotu rychlosti při $T = 300 \text{ K}$:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT}{M_m}} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{8,314 \cdot 300}{28 \cdot 10^{-3}}} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1},$$

$$\langle v \rangle \doteq 476 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}.$$

$$\delta(v) = \frac{\sqrt{\sigma(v)}}{v} = \frac{\sqrt{40412}}{476} \doteq 0,42.$$

Tento výsledek nám říká, že rychlost náhodně vybrané molekuly dusíku se při teplotě 300 K (27 °C) může od střední hodnoty rychlosti lišit až o 42 %.

Velmi důležitou veličinou v molekulové fyzice je kvadrát rychlosti, který hraje důležitou roli při statistické interpretaci stavových veličin, jako je tlak plynu, teplota plynu nebo vnitřní energie plynu. Zkusíme tedy vypočítat, jaká je kvadratická fluktuace kvadrátu rychlosti $\sigma(v^2)$.

Kvadratická fluktuace kvadrátu rychlosti

Při výpočtu použijeme rovnici (3), do které místo obecné veličiny a dosadíme v^2 :

$$\sigma(v^2) = \langle (v^2)^2 \rangle - \langle v^2 \rangle^2$$

$$\sigma(v^2) = \langle v^4 \rangle - \langle v^2 \rangle^2$$

$$\sigma(v^2) = \langle v^4 \rangle - \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^2.$$

Použili jsme nám už dobře známý vztah pro střední kvadratickou rychlost. Vypočteme ještě střední hodnotu čtvrté mocniny rychlosti $\langle v^4 \rangle$:

$$\langle v^4 \rangle = \int_0^\infty v^4 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv$$

$$\langle v^4 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot \int_0^\infty v^6 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv,$$

tady asi poznáváte Poissonův integrál (I_6):

$$I_6 = \int_0^\infty x^6 e^{-ax^2} dx = \frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi}{a^7}}.$$

(S ověřením tohoto vztahu si určitě poradíte, máte už nějaké zkušenosti z dřívějšíka...)

Hledanou střední hodnotu čtvrté mocniny rychlosti teď už snadno najdeme:

$$\langle v^4 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot \frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi(2k_B T)^7}{m^7}} = \dots = 15 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2$$

Kvadratická fluktuační kvadrátu rychlosti tedy je:

$$\sigma(v^2) = \langle v^4 \rangle - \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^2 = 15 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2 - \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^2 = 6 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2$$

$$\sigma(v^2) = 6 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2. \quad (6)$$

Názornější informaci než kvadratická fluktuační (6) nám opět dá relativní fluktuační kvadrátu rychlosti:

$$\delta(v) = \frac{\sqrt{\sigma(v^2)}}{\langle v^2 \rangle}$$

$$\delta(v) = \frac{\sqrt{6 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2}}{\frac{3k_B T}{m}} = \frac{\sqrt{6}}{3} = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

Z tohoto výsledku je vidět, že chyba, které se dopouštíme, nahradíme-li skutečnou hodnotu kvadrátu rychlosti její střední hodnotou je přibližně 82 %. To není málo...

Musíme si ale uvědomit, že prve provedený výpočet se týká jediné molekuly. Vnitřní energie, tlak, teplota jsou určeny střední hodnotou kvadrátu rychlosti v celém souboru molekul (jde o všechny molekuly plynu, který zkoumáme).

Pojďme se tedy ještě podívat např. na fluktuační vnitřní energie jednoho molu jednoatomového plynu. Začneme kvadratickou fluktuační kinetické energie 1 molekuly plynu a potom přejdeme ke fluktuační vnitřní energie celého jednoho molu plynu. Budeme přitom uvažovat ideální jednoatomový plyn. V něm je vnitřní energie tvořena pouze kinetickou energií translačního pohybu molekul, jak už víme z dřívějších.

Kvadratická fluktuační kinetické energie jednoatomové molekuly

Použijeme vztah (3) do nějž za veličinu a dosadíme kinetickou energii molekuly:

$$\sigma(\varepsilon_k) = \langle \varepsilon_k^2 \rangle - \langle \varepsilon_k \rangle^2$$

$$\sigma(\varepsilon_k) = \left\langle \left(\frac{1}{2} m v^2 \right)^2 \right\rangle - \left(\frac{1}{2} m v^2 \right)^2 = \frac{1}{4} m^2 \langle v^4 \rangle - \frac{1}{4} m^2 \langle v^2 \rangle^2 = \frac{1}{4} m^2 (\langle v^4 \rangle - \langle v^2 \rangle^2)$$

V závorce v posledním výrazu napravo jistě poznáváte vztah pro kvadratickou fluktuaci kvadrátu rychlosti, kterou jsme už určili. Po dosazení tedy dostaneme:

$$\sigma(\varepsilon_k) = \frac{1}{4} m^2 \sigma(v^2) = \frac{1}{4} m^2 \cdot 6 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2 = \frac{3}{2} k_B^2 T^2.$$

Relativní fluktuace kinetické energie molekuly potom bude:

$$\delta(\varepsilon_k) = \frac{\sqrt{\sigma(\varepsilon_k)}}{\langle \varepsilon_k \rangle} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2} k_B T}}{\frac{3}{2} k_B T} = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

Pravděpodobně vás nepřekvapilo, že jsme dostali stejný výsledek jako pro relativní fluktuaci kvadrátu rychlosti molekuly a dokážete to zdůvodnit.

Připomínám ještě, že podle ekvipartičního teorému připadá v průměru na jeden stupeň volnosti energie $\frac{1}{2} k_B T$ a naše molekula má tři stupně volnosti. Tím je vysvětleno, proč jsme za $\langle \varepsilon_k \rangle$ dosadili $\frac{3}{2} k_B T$.

Výsledek nás asi moc nepotěšil. Kinetická energie náhodně vybrané molekuly se od střední hodnoty může lišit i více než o 80 %. Jak to ale bude, když se zeptáme, jak se bude lišit celková kinetická energie molekul v jednom molu ideálního jednoatomového plynu od střední hodnoty této energie? Jinak řečeno, jak fluktuuje vnitřní energie 1 molu ideálního jednoatomového plynu?

Fluktuace vnitřní energie 1 molu ideálního (jednoatomového) plynu

$$\sigma(E_k) = \sum_{i=1}^{N_A} \sigma(\varepsilon_k)_i = \sum_{(N_A)} \langle (\varepsilon_k - \langle \varepsilon_k \rangle)^2 \rangle = N_A \cdot \langle \langle (\varepsilon_k - \langle \varepsilon_k \rangle)^2 \rangle \rangle = N_A \cdot \sigma(\varepsilon_k)$$

$$\sigma(E_k) = N_A \cdot \frac{3}{2} (k_B T)^2$$

(Při pohledu na tento výpočet jste si, doufám, vzpomněli na tzv. větu o střední hodnotě... Mluvili jsme o ní na jedné z prvních přednášek.)

Tomu odpovídá relativní fluktuace:

$$\delta(E_k) = \frac{\sqrt{\sigma(E_k)}}{\langle E_k \rangle} = \frac{\sqrt{N_A} \cdot \sqrt{\frac{3}{2} k_B T}}{\frac{3}{2} N_A k_B T} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N_A}}$$

Vyčíslíme-li hodnotu $\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N_A}}$ dostaneme přibližně $1,05 \cdot 10^{-12}$. Pro relativní fluktuaci vnitřní energie 1 molu plynu tedy platí, že je rovna přibližně 10^{-12} (tj. jedna desetimiliardtina procenta...).

Pokud bychom měli jiné množství plynu, které by obsahovalo N molekul, byla by relativní fluktuace úměrná $\frac{1}{\sqrt{N}}$.

Relativní fluktuační energie jednoho molu plynu jsou tak malé, že je prakticky nelze změřit.

Fluktuační se mohou projevit buď při extrémně velké citlivosti měření, nebo obsahuje-li soubor velmi málo částic. V důsledku fluktuačních může přecházet soubor samovolně do méně pravděpodobného stavu, tedy do stavu s menší entropií. V běžných situacích, kdy jsou soubory molekul tvořeny jejich velmi velkým množstvím jsou ale fluktuační velmi malé. V souborech tvořených malým počtem částic hrají naopak fluktuační významnou úlohu.

**¹) Tvorba materiálu byla podpořena z Fondu vzdělávací politiky MŠMT na rok 2020, projekt Podpora zkvalitnění přípravy učitelů matematiky, fyziky a informatiky na MFF UK.*