

П.3. Величина флуктуаций энергии

Рассмотрим две макроскопические системы, A и A' , находящиеся в термическом равновесии друг с другом. Используем замечания, сделанные в п. 4.1, и исследуем более подробно вероятность $P(E)$ того, что энергия системы A лежит в пределах от E до $E+\delta E$. В частности, мы должны будем рассмотреть поведение $P(E)$ вблизи значения энергии $E=\tilde{E}$, где $P(E)$ имеет максимум.

С этой целью исследуем медленно меняющийся логарифм $P(E)$, определенный формулой (4.6):

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E'). \quad (28)$$

Разложим это выражение в ряд Тейлора в окрестности \tilde{E} . Обозначая разность энергий через

$$\varepsilon \equiv E - \tilde{E}, \quad (29)$$

мы получим следующее разложение $\ln \Omega(E)$ в ряд Тейлора:

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\tilde{E}) + \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right] \varepsilon + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right] \varepsilon^2. \quad (30)$$

Здесь квадратные скобки указывают на то, что производные взяты в точке $E=\tilde{E}$. Члены, содержащие третью и большие степени ε , в разложении опущены. Вводя обозначения

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right] \quad (31)$$

и

$$\gamma \equiv - \left[\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right] = - \left[\frac{\partial \beta}{\partial E} \right], \quad (32)$$

мы можем переписать выражение (30) в простом виде:

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\tilde{E}) + \beta \varepsilon - \frac{1}{2} \gamma \varepsilon^2. \quad (33)$$

Знак минус в определении (32) введен для того, чтобы параметр γ был положительным [в соответствии с формулой (4.32)].

Аналогичное разложение в ряд Тейлора можно написать для $\ln \Omega'(E')$, где $E' = E^* - E$. Мы имеем

$$E' - \tilde{E}' = -(E - \tilde{E}) = -\varepsilon,$$

и разложение по степеням ε дает

$$\ln \Omega'(E') = \ln \Omega'(\tilde{E}') + \beta'(-\varepsilon) - \frac{1}{2} \gamma'(-\varepsilon)^2, \quad (34)$$

где

$$\beta' \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right]$$

и

$$\gamma' \equiv - \left[\frac{\partial^2 \ln \Omega'}{\partial E'^2} \right] = - \left[\frac{\partial \beta'}{\partial E'} \right].$$

определенены аналогично (31) и (32) через производные в точке $E' = \tilde{E}'$. Складывая (33) и (34), мы получаем

$$\ln \{\Omega(E)\Omega'(E')\} = \ln \{\Omega(\tilde{E})\Omega'(\tilde{E}')\} + (\beta - \beta')\varepsilon - \frac{1}{2}(\gamma + \gamma')\varepsilon^2. \quad (35)$$

При значении $E = \tilde{E}$, где $P(E) = C\Omega(E)\Omega'(E')$ имеет максимум, из (4.8) следует, что $\beta = \beta'$, поэтому член, линейный по ε , исчезает, как это и должно быть. Теперь (28) принимает вид

$$\ln P(E) = \ln P(\tilde{E}) - \frac{1}{2}\gamma_0\varepsilon^2,$$

или

$$P(E) = P(\tilde{E}) e^{(-1/2)\gamma_0(E-\tilde{E})^2}, \quad (36)$$

где *)

$$\gamma_0 \equiv \gamma + \gamma'. \quad (37)$$

Из (36) следует, что для того, чтобы вероятность $P(E)$ имела максимум (а не минимум) при $E = \tilde{E}$, величина γ_0 должна быть положительной. Действительно, из (36) сразу следует, что вероятность $P(E)$ пренебрежимо мала по сравнению со своим значением в максимуме, если $\frac{1}{2}\gamma_0(E-\tilde{E})^2 \gg 1$, т. е. если $|E-\tilde{E}| \gg \gamma_0^{-1/2}$. Другими словами, весьма мало вероятно, чтобы энергия E оказалась за пределами интервала $\tilde{E} \pm \Delta E$, где **)

$$\Delta E = \gamma_0^{-1/2}. \quad (38)$$

Порядок величины ΔE легко оценить, если воспользоваться определением (32) для γ и приближенным выражением (3.38) для $\Omega(E)$. Мы можем, таким образом, написать для любой обычной системы, энергия основного состояния которой равна E_0 :

$$\ln \Omega \sim f(E-E_0) + \text{const.}$$

Из определений (31) и (32) мы получаем для $E = \tilde{E} = \bar{E}$

$$\beta = \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right] \sim \frac{f}{\bar{E}-E_0}$$

и

$$\gamma = - \left[\frac{\partial \beta}{\partial E} \right] \sim \frac{f}{(\bar{E}-E_0)^2} \sim \frac{\beta^2}{f}. \quad (39)$$

*) Заметим, что наши аргументы аналогичны тем, которые были использованы в приложении П.1, и что (36) является обычным гауссовским распределением.

**) Выражение (36) зависит только от абсолютного значения $|E-\tilde{E}|$ и симметрично относительно значения \tilde{E} . Поэтому среднее значение энергии равно \bar{E} , т. е. $\bar{E}=\tilde{E}$. Тот же результат следует из формулы (П.17) для любого гауссовского распределения. Аналогично, из (П.17) следует, что ΔE в (38) равно стандартному отклонению энергии E .

Из последнего выражения следует, что γ — величина положительная. Из него также следует, что при данном значении β , общем для всех находящихся в равновесии друг с другом систем, наименьшая система (т. е. система с наименьшим числом степеней свободы) имеет наибольшую величину γ . Поэтому величина γ_0 в (37) определяется главным образом *наименьшей* из двух систем. Допустим, например, что система A значительно меньше A' , так что $\gamma \gg \gamma'$ и $\gamma_0 \approx \gamma$. Тогда из (38) и (39) следует

$$\Delta E \sim \frac{\tilde{E} - E_0}{Vf}. \quad (40)$$

В случае макроскопических систем f — весьма большое число, и из (40) следует, что относительная величина флюктуаций энергии $\Delta E / (\tilde{E} - E_0)$ чрезвычайно мала. Этот результат весьма подробно обсуждался в п. 4.1, где (4.10) следует из (40).

П.4. Столкновения молекул и давление газа

Рассмотрим разреженный газ, находящийся в равновесии, и вычислим число молекул, ударяющихся о малую поверхность dA стенки сосуда. Направим ось z перпендикулярно к этой поверхности,

наружу из сосуда, как это показано на рис. П.3. Сосредоточим наше внимание на молекулах, расположенных вблизи стенки и имеющих скорости в интервале от v до $v+dv$. За бесконечно малое время dt эти молекулы смещаются на $v dt$. Поэтому в течение такого интервала времени все рассматриваемые молекулы, находящиеся в бесконечно малом цилиндре с основанием dA и длиной $v dt$, ударят о стенку; молекулы, лежащие за пределами цилиндра, до стенки не дойдут*). Если θ — угол между v и осью z , то объем цилиндра равен

$$dA v dt \cos \theta = dAv_z dt,$$

где $v_z = v \cos \theta$ — z -компоненты скорости v . Среднее число молекул в цилиндре, скорости которых лежат между v и $v+dv$, равно

$$[f(v) d^3v] [dAv_z dt], \quad (41)$$

*) Длину цилиндра $v dt$ можно считать произвольно малой — это позволяет рассматривать лишь молекулы, находящиеся в непосредственной близости от стенки. Если величину $v dt$ сделать много меньше средней длины свободного пробега, то можно не принимать во внимание столкновения между молекулами; действительно, любая молекула, находящаяся в цилиндре и движущаяся к стенке, не будет отклонена из-за столкновения с другой молекулой и ударит о стенку.