ГЛАВА 6

Флуктуации и кинетическая теория

До сих пор мы рассматривали главным образом средние значения физических величин. Однако одну из важнейших задач статистической механики представляет собой также изучение законов, которым подчиняются отклонения наблюдаемых величин от их средних значений. Следующим шагом после изучения статистической механики равновесных состояний является рассмотрение неравновесных проблем, т. е. необратимых процессов, при которых имеет место отклонение системы от равновесия. Эти процессы могут быть как стационарными, так и нестационарными, но в общем случае они явно или неявно зависят от времени. Традиционные методы рассмотрения таких задач известны под названием кинетических методов; их прототипом является метод кинетической теории газов. Подробное рассмотрение таких вопросов не входит в задачу настоящей книги, но поскольку желательно, чтобы читатель имел представление об основных принципах теории необратимых процессов, в настоящей главе рассматривается несколько вводных задач.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

§ 1. Флуктуации

Статистическая механика позволяет определить вероятностный закон распределения микроскопических состояний системы при некоторых заданных условиях. Например, если задана энергия системы, то это распределение будет микроканоническим, если задана температура — каноническим и т. д. Если известен вид распределения, то можно вычислить закон распределения для любой физической величины. Следовательно, для вычисления флуктуаций не требуется никаких новых принципов.

Термодинамическая теория флуктуаций. Следует, однако, отметить, что вероятность флуктуаций макроскопических величин может быть выражена через термодинамические переменные. Пусть $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \ldots)$ представляет собой набор таких величин, равновесные значения которых есть $\alpha^* = (\alpha_1^*, \alpha_2^*, \ldots)$. Вероятность $P(\alpha')$ отклонения $\alpha' = (\alpha_1', \alpha_2', \ldots)$ от равновесия,

т. е. вероятность реализации состояния $\alpha^* + \alpha'$, определяется выражениями (1.68) и (1.69). В частности, если эти переменные относятся к подсистеме большой системы, то эту вероятность можно представить в виде

$$P(\alpha') = Ce^{-W_{\text{мин}}(\alpha^*, \alpha')/kT^*}, \tag{6.1}$$

где $W_{\text{мин}}(\alpha^*, \alpha')$ — минимальная работа, необходимая для перевода подсистемы из равновесного состояния α^* в состояние $\alpha^* + \alpha'$. При этом предполагается, что подсистема взаимодействует с остальной частью системы (термостатом). Здесь T^* — равновесная температура. Вывод этого выражения дается в примере 1. Подобное термодинамическое рассмотрение часто оказывается очень полезным.

§ 2. Частота столкновений

В кинетической теории газов или электронов в твердом теле необходимо определять среднюю частоту столкновений отдельной частицы с другими частицами системы или с какими-либо препятствиями (стенки сосуда или примеси в кристалле). Сначала нужно дать некоторые определения.

Длительность времени столкновения — время, в течение которого рассматриваемая частица находится в силовом поле партнера по столкновению. Усреднение этого времени по всем возможным столкновениям дает среднее время (среднюю длительность) столкновения.

Время свободного пробега — время между двумя последовательными столкновениями. Значение времени свободного пробега (среднее время свободного пробега) определяется как время свободного пробега, усредненное по всем возможным столкновениям. В обычной кинетической теории всегда предполагается, что столкновения происходят мгновенно и поэтому частицы бóльшую часть времени движутся свободно. Таким образом, оказывается возможным выбрать временнóй интервал Δt, удовлетворяющий условию:

$$\text{среднее время свободного пробега} \gg \Delta t \gg \text{среднее время столкновения}. \tag{6.2}$$

Допущение, используемое при вычислении числа столкновений (*Stosszahlansatz*). Для вычисления числа столкновений в единицу времени обычно вводится следующее допущение. Рассмотрим центр рассеяния (партнер по столкновению). Для того чтобы некая частица в интервале времени Δt рассеялась некоторым определенным образом на данном центре, необходимо, чтобы она находилась в определенной области в непосредственной близости