§ 111. Распределение Гаусса для нескольких величин

В предыдущем параграфе мы рассматривали вероятность отклонения какой-либо одной термодинамической величины от ее среднего значения, не интересуясь при этом значениями других величин, т. е. считая значения последних произвольными[1]). Аналогичным образом можно определить вероятность одновременного отклонения ряда термодинамических величин от своих средних значений; эти отклонения мы обозначим посредством $x_1, x_2, \ldots, x_n$.

Вводим энтропию $S(x_1, \ldots, x_n)$ как функцию рассматриваемых величин и пишем распределение вероятностей в виде $w\,dx_1\ldots dx_n$ с w из (110,1). Разлагаем S по степеням x_i; с точностью до членов второго порядка разность $S-S_0$ представится в виде существенно отрицательной квадратичной формы

$$S-S_0=-\frac{1}{2}\sum_{i,\,k=1}^{n}\beta_{ik}x_ix_k$$

(очевидно, что $\beta_{ik}=\beta_{ki}$). Ниже в этом параграфе мы будем опускать знаки суммирования и по дважды повторяющимся индексам везде подразумеваем суммирование (по всем значениям от 1 до n). Таким образом, пишем:

$$S-S_0=-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k. \tag{111,1}$$

Подставляя это выражение в (110,1), находим для искомого распределения вероятностей формулу

$$w=A\exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k\right). \tag{111,2}$$

Постоянная A определяется условием нормировки $\int w\,dx_1\ldots$ $\ldots dx_n=1$, в котором (по той же причине, что и в § 110) интегрирование по всем x_i можно производить в пределах от $-\infty$ до ∞. Для вычисления этого интеграла поступим следующим образом. Произведем над величинами x_i линейное преобразование

$$x_i=a_{ik}x'_k, \tag{111,3}$$

которое превращает квадратичную форму $\beta_{ik}x_ix_k$ в сумму квадратов $x_i'^2$. Для того чтобы было

$$\beta_{ik}x_ix_k=x_i'^2\equiv x'_ix'_k\delta_{ik},$$

[1]) Это значит, что функция $S(x)$, которой мы пользовались в § 110, представляла собой наибольшее значение, которое энтропия может принять при заданном неравновесном значении x.

надо, чтобы коэффициенты преобразования удовлетворяли соотношениям

$$\beta_{ik}a_{il}a_{km}=\delta_{lm}. \qquad (111,4)$$

Определитель матрицы величин, стоящих в левой стороне этого равенства, равен произведению определителя $\beta=|\beta_{ik}|$ и двух определителей $a=|a_{ik}|$. Определитель же $|\delta_{ik}|=1$. Поэтому из написанного соотношения следует, что

$$\beta a^2=1. \qquad (111,5)$$

Якобиан линейного преобразования от переменных x_i к переменным x_i' есть постоянная величина — определитель a. Поэтому после проведения преобразования нормировочный интеграл распадается на произведение n одинаковых интегралов и с учетом (111,5) получим

$$Aa\left[\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{1}{2}x'^2\right)dx'\right]^n=\frac{A}{\sqrt{\beta}}(2\pi)^{n/2}=1.$$

Таким образом, находим окончательно распределение Гаусса для нескольких величин в виде

$$w=\frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}}\exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k\right). \qquad (111,6)$$

Введем величины

$$X_i=-\frac{\partial S}{\partial x_i}=\beta_{ik}x_k, \qquad (111,7)$$

которые назовем *термодинамически взаимными* с величинами x_i [1]). Определим средние значения произведений x_iX_k:

$$\langle x_iX_k\rangle=\frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}}\int\ldots\int x_i\beta_{kl}x_l\exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k\right)dx_1\ldots dx_n.$$

Для вычисления интеграла допустим на минуту, что средние значения $\bar{x}_i$ равны не нулю, а некоторым конечным x_{i0}. Тогда в (111,6) надо писать x_i-x_{i0} вместо x_i и, согласно определению средних значений, получим

$$\bar{x}_i=\frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}}\int\ldots\int x_i\exp\left[-\frac{1}{2}\beta_{ik}(x_i-x_{i0})(x_k-x_{k0})\right]dx_1\ldots dx_n=x_{i0}.$$

---

[1]) Отметим, что при линейной зависимости (111,7) эта взаимность обоюдная: если та же энтропия S выражена через величины X_i, то

$$x_i=-\frac{\partial S}{\partial X_i}. \qquad (111,7a)$$

Действительно, используя (111,7), имеем

$$dS=-X_k\,dx_k=-\beta_{ki}\,x_i\,dx_k=-x_id(\beta_{ik}x_k)=-x_i\,dX_i.$$

Дифференцируя это равенство по x_{k0} и полагая затем снова все x_{i0} равными нулю, получим справа δ_{ik}, а слева — как раз нужный нам интеграл.

Таким образом, находим

$$\langle x_i X_k \rangle = \delta_{ik}. \tag{111,8}$$

Подставив сюда (111,7), получим: $\beta_{kl}\langle x_l x_i\rangle = \delta_{ik}$, откуда

$$\langle x_i x_k \rangle = \beta_{ik}^{-1}, \tag{111,9}$$

где β_{ik}^{-1} — элемент матрицы, обратной матрице β_{ik}.

Наконец, определим еще $\langle X_i X_k\rangle$. Согласно (111,7—8) имеем $\langle X_i X_k\rangle = \beta_{il}\langle x_l X_k\rangle = \beta_{il}\delta_{lk}$, т. е.

$$\langle X_i X_k \rangle = \beta_{ik}. \tag{111,10}$$

Легко определить также средний квадрат флуктуации любой функции $\varphi(x_1, \ldots, x_n)$. Поскольку отклонения от средних значений малы, то $\Delta\varphi = (\partial\varphi/\partial x_i)\Delta x_i$, где под $\partial\varphi/\partial x_i$ понимаются значения производных при $x_1 = x_2 = \ldots = 0$. Отсюда

$$\langle(\Delta\varphi)^2\rangle = \frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\langle x_i x_k\rangle = \frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\beta_{ik}^{-1}. \tag{111,11}$$

Если флуктуации каких-либо двух величин x_i (назовем их x_1 и x_2) статистически независимы, то среднее значение $\langle x_1 x_2\rangle$ равно произведению средних значений $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$, и поскольку каждое из последних равно нулю, то обращается в нуль и $\langle x_1 x_2\rangle$; по (111,9) это означает, что $\beta_{12}^{-1} = 0$. Легко видеть, что при гауссовом распределении вероятностей справедлива и обратная теорема: если $\langle x_1 x_2\rangle = 0$ (т. е. $\beta_{12}^{-1} = 0$), то флуктуации величин x_1 и x_2 статистически независимы.

Действительно, распределение вероятностей w_{12} для величин x_1 и x_2 получается интегрированием распределения (111,6) по всем остальным x_i; при этом получится выражение вида

$$w_{12} = \mathrm{const}\cdot\exp\left\{-\frac{1}{2}\beta'_{11}x_1^2 - \beta'_{12}x_1x_2 - \frac{1}{2}\beta'_{22}x_2^2\right\}$$

(в котором коэффициенты β'_{ik}, вообще говоря, отличны от соответствующих компонент β_{ik}). Применив к этому распределению формулу (111,9), найдем, что $\langle x_1 x_2\rangle = \beta_{12}'^{-1}$. Если $\langle x_1 x_2\rangle = 0$, то $\beta_{12}'^{-1} = 0$. Но для матрицы второго ранга обращение в нуль компоненты $\beta_{12}'^{-1}$ обратной матрицы означает равенство нулю также компоненты β'_{12} прямой матрицы[1]). В результате w_{12} распадается на произведение двух независимых гауссовых распределений для величин x_1 и x_2, что и означает их статистическую независимость.

[1]) Для матрицы второго ранга имеем: $\beta_{12}^{-1} = \beta_{12}/(\beta_{12}^2 - \beta_{11}\beta_{22})$.

Задача

Определить среднее значение $\langle\exp(\alpha_i x_i)\rangle$, где α_i — постоянные, а x_i — флуктуирующие величины, подчиняющиеся гауссовому распределению (111,2).

Решение. Требуется вычислить интеграл

$$\langle\exp(\alpha_i x_i)\rangle = A\int \exp\left(\alpha_i x_i - \frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k\right) dx_1\ldots dx_n.$$

Преобразованием (111,3) показатель подынтегральной экспоненты приводится к виду

$$\alpha_i x_i - \frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k = \alpha_i a_{ik}x'_k - \frac{1}{2}x_k'^2 = -\frac{1}{2}(x'_k - \alpha_l a_{lk})^2 + \frac{1}{2}\alpha_i a_{ik}\alpha_l a_{lk},$$

после чего интегрирование дает

$$\langle\exp(\alpha_i x_i)\rangle = \exp\left(\frac{1}{2}\alpha_l \alpha_l a_{ik} a_{lk}\right).$$

Согласно (111,4) имеем $a_{ik} = a_{km}^{-1}\beta_{mi}^{-1}$ и затем $a_{ik}a_{lk} = \beta_{il}^{-1}$. Таким образом, с учетом (111,9) имеем окончательно

$$\langle\exp(\alpha_i x_i)\rangle = \exp\left\{\frac{1}{2}\alpha_i\alpha_k\langle x_i x_k\rangle\right\}.$$

§ 112. Флуктуации основных термодинамических величин

Займемся теперь вычислением средних квадратов флуктуаций основных термодинамических величин, относящихся к выделенной в теле какой-либо малой его части. Эта малая часть должна, разумеется, содержать еще достаточно много частиц. Однако при очень низких температурах это условие может оказаться более слабым, чем условие (110,2), обеспечивающее предполагаемое отсутствие квантовых флуктуаций; в этом случае минимальные допустимые размеры участков тела будут определяться именно последним условием[1]). Во избежание недоразумений следует подчеркнуть, что вопрос о степени существенности квантовых флуктуаций не имеет никакого отношения к вопросу о влиянии квантовых эффектов на термодинамические величины (уравнение состояния) вещества; флуктуации могут быть классическими, и в то же время уравнение состояния тела может определяться квантовомеханическими формулами.

Для таких величин, как энергия, объем и т. п., имеющих наряду с термодинамическим также и чисто механический смысл, понятие флуктуаций само собой очевидно. Оно нуждается, однако, в уточнении для таких величин, как энтропия и температура, определение которых неизбежно связано с рассмотрением тела в течение конечных интервалов времени. Пусть, например, $S(E, V)$ есть равновесная энтропия тела как функция его (сред-

---

[1]) Так, для флуктуаций давления условие $\tau \gg \hbar/T$ с $\tau \sim a/c$ (см. примечание на стр. 364) дает: $a \gg \hbar c/T$.