Задача

Определить среднее значение $\langle \exp(\alpha_i x_i)\rangle$, где α_i — постоянные, а x_i — флуктуирующие величины, подчиняющиеся гауссову 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

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

после чего интегрирование дает

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

Согласно (111,4) имеем $a_{ik} = a^{-1}_{km}\beta^{-1}_{mi}$ и затем $a_{ik}a_{lk} = \beta^{-1}_{il}$. 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: $a \gg \hbar c/T$.

них) энергии и объема. Мы будем понимать под флуктуацией энтропии изменение функции $S(E, V)$, рассматриваемой формально как функция от точных (флуктуирующих) значений энергии и объема.

Как мы видели в предыдущих параграфах, вероятность w флуктуации пропорциональна $\exp S_п$, где $S_п$ — полная энтропия замкнутой системы, т. е. всего тела в целом. С тем же успехом можно написать, что w пропорциональна

$$w \backsim \exp \Delta S_п,$$

где $\Delta S_п$ — изменение энтропии при флуктуации. Согласно формуле (20,8) имеем: $\Delta S_п = -R_{\min}/T_0$, где $R_{\min}$ — минимальная работа, необходимая для того, чтобы обратимым образом произвести заданное изменение термодинамических величин данной малой части тела (по отношению к которой остальные части тела играют роль среды). Таким образом,

$$w \backsim \exp\left(-\frac{R_{\min}}{T_0}\right). \tag{112,1}$$

Подставим сюда для $R_{\min}$ выражение

$$R_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V,$$

где ΔE, ΔS, ΔV — изменения энергии, энтропии и объема данной малой части тела при флуктуации, а T_0 и P_0 — температура и давление «среды», т. е. равновесные (средние) значения температуры и давления тела. Ниже мы будем опускать индексы нуль у всех величин, стоящих в качестве коэффициентов перед флуктуациями; везде подразумеваются их равновесные значения. Таким образом, имеем

$$w \backsim \exp\left(-\frac{\Delta E - T\Delta S + P\Delta V}{T}\right). \tag{112,2}$$

Заметим, что в таком виде эта формула применима к любым флуктуациям — как небольшим, так и значительным; под значительными здесь подразумеваются такие флуктуации, при которых, например, ΔE сравнимо с энергией самóй малой части тела, но, конечно, по-прежнему мало по сравнению с энергией тела в целом. В применении к малым флуктуациям (какими они, вообще говоря, являются) формула (112,2) дает следующее.

Разлагая ΔE в ряд, получим (ср. § 21)

$$\Delta E - T\Delta S + P\Delta V = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\Delta S\Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right].$$

Как легко убедиться, это выражение можно написать в виде

$$\frac{1}{2}\left[\Delta S\Delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V + \Delta V\Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right] = \frac{1}{2}(\Delta S\,\Delta T - \Delta P\,\Delta V).$$

Таким образом, получаем вероятность (112,2) флуктуации в виде

$$w \propto \exp\left(\frac{\Delta P\,\Delta V - \Delta T\,\Delta S}{2T}\right). \tag{112,3}$$

Из этой общей формулы можно найти флуктуации различных термодинамических величин. Выберем сначала в качестве независимых переменных V и T. Тогда

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_v}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V,$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

(см. (16,3)). Подставляя эти выражения в показатель формулы (112,3), найдем, что члены с $\Delta V\,\Delta T$ сокращаются, и остается

$$w \propto \exp\left\{-\frac{C_v}{2T^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right\}. \tag{112,4}$$

Это выражение распадается на два множителя, зависящих только от ΔT или ΔV. Другими словами, флуктуации температуры и объема статистически независимы, а потому

$$\langle \Delta T\,\Delta V\rangle = 0. \tag{112,5}$$

Сравнивая поочередно каждый из двух множителей, на которые распадается (112,4), с общей формулой (110,6) распределения Гаусса, найдем следующие выражения для средних квадратов флуктуаций температуры и объема[1]):

$$\langle (\Delta T)^2\rangle = \frac{T^2}{C_v}, \tag{112,6}$$

$$\langle (\Delta V)^2\rangle = -T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{112,7}$$

Положительность этих величин обеспечивается термодинамическими неравенствами $C_v > 0$ и $(\partial P/\partial V)_T < 0$.

Выберем теперь в качестве независимых переменных в (112,3) P и S. Тогда

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S,$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P = \frac{T}{C_p}\Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P.$$

Но согласно формуле $dW = T\,dS + V\,dP$ имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{\partial^2 W}{\partial P\,\partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S,$$

[1]) Если T измеряется в градусах, то $\langle(\Delta T)^2\rangle = kT^2/C_v$.

и поэтому

$$\Delta V=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P+\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta S.$$

Подставляя ΔV и ΔT в (112,3), находим

$$w \propto \exp\left\{\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S (\Delta P)^2-\frac{1}{2C_p}(\Delta S)^2\right\}. \tag{112,8}$$

Как и (112,4), это выражение распадается на множители, зависящие соответственно от ΔP и ΔS. Другими словами, флуктуации энтропии и давления статистически независимы[1]), и потому

$$\langle\Delta S\,\Delta P\rangle=0. \tag{112,9}$$

Для средних квадратов флуктуаций энтропии и давления находим

$$\langle(\Delta S)^2\rangle=C_p, \tag{112,10}$$

$$\langle(\Delta P)^2\rangle=-T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S. \tag{112,11}$$

Из полученных формул видно, что средние квадраты флуктуаций аддитивных термодинамических величин — объема и энтропии — пропорциональны размерам (объему) тех частей тела, к которым они относятся. Соответственно средняя квадратичная флуктуация этих величин пропорциональна квадратному корню из объема, а относительная флуктуация — обратно пропорциональна этому корню; это находится в соответствии с общими утверждениями, сделанными в § 2 (формула (2,5)). Для таких же величин, как температура и давление, обратно пропорциональны корню из объема уже сами их средние квадратичные флуктуации.

Формула (112,7) определяет флуктуацию объема некоторой части тела, содержащей определенное число N частиц. Деля обе стороны равенства на N^2, находим флуктуацию объема, приходящегося на одну частицу:

$$\left\langle\left(\Delta\frac{V}{N}\right)^2\right\rangle=-\frac{T}{N^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{112,12}$$

Эта величина, очевидно, не может зависеть от того, рассматриваем ли мы флуктуацию в постоянном объеме или для постоянного числа частиц. Поэтому из (112,12) можно найти флуктуацию числа частиц, находящихся в определенном выделенном в теле

[1]) Статистическая независимость пар величин T, V и S, P очевидна заранее из следующих соображений. Если выбрать в качестве величин x_i (в формулах § 111) $x_1=\Delta S$, $x_2=\Delta V$, то соответствующими им X_i будут (см. § 22): $X_1=\Delta T/T$, $X_2=-\Delta P/T$. Но $\langle x_i X_k\rangle=0$ при $i\neq k$ (согласно общей формуле (111,8)), откуда и следуют (112,5) и (112,9).

объеме. Поскольку при этом V есть заданная величина, то надо положить

$$\Delta\frac{V}{N}=V\Delta\frac{1}{N}=-\frac{V}{N^2}\Delta N.$$

Подставляя это в (112,12), находим

$$\langle(\Delta N)^2\rangle=-\frac{TN^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \qquad (112,13)$$

Для некоторых вычислений удобно представить эту формулу в ином виде. Замечая, что производная $(\partial V/\partial P)_T$ подразумевается взятой при постоянном N, пишем

$$-\frac{N^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}=N\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{N}{V}\right)_{T,N}.$$

Но число частиц N как функция от P, T, V в силу соображений аддитивности должно иметь вид $N=Vf(P,T)$ (ср. § 24); другими словами, N/V есть функция только от P и T, и потому безразлично, производится ли дифференцирование N/V при постоянном N или V, так что можно написать:

$$N\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{N}{V}\right)_{T,N}=\frac{N}{V}\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

(мы воспользовались равенством $N/V=(\partial P/\partial\mu)_{T,V}$, следующим из формулы (24,14) $d\Omega=-V\,dP=-S\,dT-N\,d\mu$). Таким образом, получаем следующую формулу для флуктуации числа частиц [1]):

$$\langle(\Delta N)^2\rangle=T\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \qquad (112,14)$$

---

[1]) Эту формулу можно легко получить и непосредственно из распределения Гиббса. Согласно определению средних значений имеем

$$\overline{N}=e^{\Omega/T}\sum_N Ne^{\mu N/T}\sum_N e^{-E_{nN}/T}.$$

Продифференцировав это выражение по μ (при постоянных V и T), получим

$$\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}=\frac{1}{T}e^{\Omega/T}\sum_N\left(N^2+N\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)e^{\mu N/T}\sum_n e^{-E_{nN}/T}=\frac{1}{T}\left(\langle N^2\rangle+\overline{N}\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right).$$

Но $\partial\Omega/\partial\mu=-\overline{N}$, так что

$$\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}=\frac{1}{T}(\langle N^2\rangle-\overline{N}^2)=\frac{1}{T}\langle(\Delta N)^2\rangle,$$

откуда и получается формула (112,14).

Исходя из распределения Гиббса, можно было бы получить выражения и для флуктуаций других термодинамических величин.

Наряду с рассмотренными термодинамическими величинами, тело характеризуется также импульсом $\mathbf{P}$ своего макроскопического движения относительно среды. В состоянии равновесия никакого макроскопического движения нет, т. е. $\mathbf{P}=0$. Движение, однако, может появиться в результате флуктуации; определим вероятность такой флуктуации. Минимальная работа $R_{\min}$ в этом случае равна просто кинетической энергии тела

$$R_{\min}=\frac{P^2}{2M}=\frac{Mv^2}{2},$$

где M—его масса, $\mathbf{v}=\mathbf{P}/M$—скорость макроскопического движения. Таким образом, имеем для искомой вероятности

$$w \backsim \exp\left(-\frac{M\mathbf{v}^2}{2T}\right). \qquad (112,15)$$

Отметим, что флуктуации скорости статистически независимы от флуктуаций других термодинамических величин. Средний квадрат флуктуации каждой из декартовых компонент скорости равен

$$\langle(\Delta v_x)^2\rangle=\frac{T}{M}; \qquad (112,16)$$

он обратно пропорционален массе тела.

Из выведенных формул видно, что средние квадраты флуктуаций таких величин, как энергия, объем, давление, скорость, обращаются при абсолютном нуле в нуль (пропорционально первой степени температуры). Это является общим свойством всех термодинамических величин, имеющих также и чисто механический смысл, но, вообще говоря, не относится к таким чисто термодинамическим величинам, как энтропия и температура.

Формула (112,6) для флуктуаций температуры может быть истолкована еще и с другой точки зрения. Как мы знаем, понятие температуры может быть введено через посредство распределения Гиббса; при этом температура рассматривается как параметр, определяющий это распределение. В применении к изолированному телу распределение Гиббса полностью описывает его статистические свойства с той лишь неточностью, что оно дает весьма малые, но все же отличные от нуля флуктуации полной энергии тела, которых в действительности не должно быть (см. стр. 100). Напротив, если считать энергию величиной заданной, то нельзя приписывать телу вполне определенную температуру, и надо считать, что последняя испытывает флуктуации, определяющиеся формулой (112,6), в которой C_v будет теплоемкостью тела в целом. Эта величина, очевидно, характеризует точность, с которой может быть дано определение температуры изолированного тела.

Задачи

1. Найти средний квадрат флуктуации энергии (пользуясь в качестве независимых переменных V и T).

Решение. Имеем

$$\Delta E=\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\Delta V+\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\Delta T=\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P\right]\Delta V+C_v\Delta T.$$

Возводя в квадрат и усредняя, получим

$$\langle(\Delta E)^2\rangle=-\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P\right]^2T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T+C_vT^2.$$

2. Найти $\langle(\Delta W)^2\rangle$ (пользуясь переменными P и S).

Решение.

$$\langle(\Delta W)^2\rangle=-TV^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S+T^2C_p.$$

3. Найти $\langle\Delta T\,\Delta P\rangle$ (пользуясь переменными V и T).

Решение.

$$\langle\Delta T\,\Delta P\rangle=\frac{T^2}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

4. Найти $\langle\Delta V\,\Delta P\rangle$ (пользуясь переменными V, T).

Решение.

$$\langle\Delta V\,\Delta P\rangle=-T.$$

5. Найти $\langle\Delta S\,\Delta V\rangle$ (пользуясь переменным V, T).

Решение.

$$\langle\Delta S\,\Delta V\rangle=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_PT.$$

6. Найти $\langle\Delta S\,\Delta T\rangle$ (пользуясь переменными V, T).

Решение.

$$\langle\Delta S\,\Delta T\rangle=T.$$

7. Найти средний квадрат флуктуационного отклонения вертикально висящего математического маятника.

Решение. Пусть l — длина маятника, m — его масса, φ — угол отклонения от вертикали. Работа $R_{\min}$ в данном случае есть просто механическая работа против силы тяжести при отклонении маятника; для малых φ: $R_{\min}={}^1/_2\,mg\cdot l\varphi^2$. Отсюда

$$\langle\varphi^2\rangle=\frac{T}{mgl}.$$

8. Найти средний квадрат флуктуационного отклонения точек натянутой струны.

Решение. Пусть l — длина струны, F — сила ее натяжения. Рассмотрим точку, находящуюся на расстоянии x от одного из концов струны, и пусть y — ее поперечное смещение. Для определения $\langle y^2\rangle$ мы должны рассмотреть равновесную форму струны при заданном смещении y точки x; она состоит из двух прямых отрезков, проведенных из точек закрепления струны в точку x, y. Работа, затрачиваемая при такой деформации струны, равна

$$R_{\min}=F(\sqrt{x^2+y^2}-x)+F\left[\sqrt{(l-x)^2+y^2}-(l-x)\right]\approx\frac{Fy^2}{2}\left(\frac{1}{x}+\frac{1}{l-x}\right).$$

Отсюда находим для среднего квадрата

$$\langle y^2 \rangle = \frac{T}{Fl} x (l-x).$$

9. Определить среднее значение произведения флуктуационных смещений двух различных точек струны.

Решение. Пусть y_1, y_2 — поперечные смещения точек, находящихся на расстояниях x_1, x_2 от одного из концов струны (причем $x_2 > x_1$). Равновесная форма при заданных y_1 и y_2 составляется из трех прямых отрезков, и работа

$$R_{\min} = \frac{F}{2} \left(y_1^2 \frac{x_2}{x_1 (x_2 - x_1)} + y_2^2 \frac{l - x_1}{(l - x_2)(x_2 - x_1)} - 2 y_1 y_2 \frac{1}{(x_2 - x_1)} \right).$$

По формуле (111,8) найдем

$$\langle y_1 y_2 \rangle = \frac{T}{Fl} x_1 (l - x_2).$$

§ 113. Флуктуации в идеальном газе

Средний квадрат флуктуации числа частиц обычного идеального газа, находящихся в некотором выделенном в газе относительно малом объеме, мы найдем, подставив в формулу (112,13) $V = NT/P$. Это дает следующий простой результат:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = N. \qquad (113,1)$$

Относительная флуктуация числа частиц равна, следовательно, просто обратному квадратному корню из среднего числа частиц:

$$\frac{\langle (\Delta N^2) \rangle^{1/2}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Для того чтобы вычислить флуктуацию числа частиц в идеальном газе Бозе или Ферми, следует воспользоваться формулой (112,14), подставив в нее выражение (56,5) для N как функции от μ, T, V, получаемое интегрированием соответствующей функции распределения. Мы не станем выписывать здесь получающиеся таким способом довольно громоздкие выражения. Отметим лишь следующее обстоятельство. Мы видели, что у бозе-газа при температурах $T < T_0$ (см. § 62) давление не зависит от объема; другими словами, его сжимаемость обращается в бесконечность. Согласно формуле (112,13) отсюда следовало бы, что флуктуации числа частиц тоже становятся бесконечными. Это означает, что при вычислении флуктуаций в бозе-газе при низких температурах нельзя пренебрегать взаимодействием его частиц, сколь бы слабым оно ни было; учет этого взаимодействия, которое должно существовать во всяком реальном газе, привел бы к конечным флуктуациям.

Далее рассмотрим флуктуации в распределении частиц газа по различным квантовым состояниям. Введем снова в рассмотре-