Задача

Определить $\langle(\Delta N)^2\rangle$ для электронного газа при температурах, малых по сравнению с температурой вырождения.

Решение. При вычислении $(\partial N/\partial\mu)_{T,V}$ можно пользоваться выражением (57,3) для μ при абсолютном нуле. Простое вычисление дает

$$\langle(\Delta N)^2\rangle=\frac{3^{1/3}mT}{\pi^{4/3}\hbar^2}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}V.$$

§ 114. Формула Пуассона

Зная средний квадрат флуктуации числа частиц в заданном объеме газа (113,1), можно написать соответствующее гауссово распределение вероятностей флуктуаций этого числа:

$$w(N)dN=\frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{N}}}\exp\left\{-\frac{(N-\overline{N})^2}{2\overline{N}}\right\}\cdot dN. \qquad (114,1)$$

Эта формула, однако, применима лишь для малых флуктуаций — отклонение $N-\overline{N}$ должно быть малым по сравнению с самим числом $\overline{N}$.

Если выделенный в газе объем V достаточно мал, то число частиц в нем невелико, и представляет интерес рассмотрение также и больших флуктуаций, при которых $N-\overline{N}$ становится сравнимым с $\overline{N}$. Заметим, что этот вопрос имеет смысл лишь в применении к больцмановскому газу, так как в газах Ферми или Бозе вероятность таких флуктуаций может стать заметной лишь в настолько малых объемах, что существенными становятся квантовые флуктуации.

Решение поставленного вопроса проще всего получить следующим образом. Пусть V_0 и N_0 — полный объем газа и число частиц в нем, а V — малая по сравнению с V_0 часть объема. В силу однородности газа очевидно, что вероятность некоторой определенной частице находиться в объеме V равна просто отношению V/V_0, а вероятность одновременного нахождения в нем N определенных частиц равна $(V/V_0)^N$. Аналогично вероятность частице не находится в объеме V равна $(V_0-V)/V_0$, а такая же вероятность одновременно для N_0-N определенных частиц есть $(1-V/V_0)^{N_0-N}$. Поэтому вероятность w_N того, что в объеме V будет находиться всего N каких-либо молекул, дается выражением

$$w_N=\frac{N_0!}{N!\,(N_0-N)!}\left(\frac{V}{V_0}\right)^N\left(1-\frac{V}{V_0}\right)^{N_0-N}, \qquad (114,2)$$

где введен множитель, определяющий число возможных способов выбора N из N_0 частиц.

В интересующем нас случае $V \ll V_0$, а число N хотя и может значительно отличаться от своего среднего значения $\bar{N}$, но, разумеется, предполагается малым по сравнению с полным числом N_0 частиц в газе. Тогда можно положить $N_0! \approx (N_0-N)! N_0^N$ и пренебречь N в показателе степени, так что получается

$$w_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{N_0 V}{V_0}\right)^N \left(1-\frac{V}{V_0}\right)^{N_0}.$$

Но N_0V/V_0 есть не что иное, как среднее значение $\bar{N}$ числа частиц в объеме V. Поэтому имеем

$$w_N = \frac{\bar{N}^N}{N!}\left(1-\frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0}.$$

Наконец, имея в виду известную формулу

$$\lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{x}{n}\right)^n = e^{-x},$$

заменяем $(1-\bar{N}/N_0)^{N_0}$ с большим N_0 на $\exp(-\bar{N})$ и получаем окончательно искомое распределение вероятностей в виде[1])

$$w_N = \frac{\bar{N}^N \exp(-\bar{N})}{N!}. \qquad (114,3)$$

Это — так называемая *формула Пуассона*. Легко убедиться в том, что она удовлетворяет условию нормировки $\sum\limits_{N=0}^{\infty} w_N = 1$.

Вычислим с помощью этого распределения средний квадрат флуктуации числа частиц. Пишем:

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N^2 w_N = \exp(-\bar{N}) \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N N}{(N-1)!} =$$

$$= \exp(-\bar{N}) \left[\sum_{N=2}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-2)!} + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-1)!}\right] = \bar{N}^2 + \bar{N}.$$

Отсюда находим для искомой флуктуации прежнее значение

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \bar{N}^2 = \bar{N}. \qquad (114,4)$$

Таким образом, средний квадрат флуктуации числа частиц равен $\bar{N}$ не только при больших, но и вообще при любых значениях $\bar{N}$.

---

[1]) Для малых флуктуаций ($|N-\bar{N}| \ll \bar{N}$, $\bar{N}$ велико) эта формула переходит, естественно, в формулу (114,1). В этом легко убедиться, воспользовавшись асимптотической формулой Стирлинга для факториала большого числа N:

$$N! = \sqrt{2\pi N}\cdot N^N \exp(-N),$$

и разложив $\ln w_N$ в ряд по степеням $N-\bar{N}$.

Отметим, что формула (114,3) может быть получена и непосредственно из распределения Гиббса. Согласно последнему распределение N частиц газа, рассматриваемых одновременно, по различным квантовым состояниям определяется выражением

$$\exp\left\{\frac{\Omega+\mu N-\sum\varepsilon_k}{T}\right\},$$

где $\sum\varepsilon_k$ есть сумма энергий отдельных частиц. Для получения искомой вероятности w_N надо просуммировать это выражение по всем состояниям частиц, приходящимся на заданный объем V. Производя суммирование по состояниям каждой частицы независимо, мы должны одновременно разделить результат на $N!$ (ср. § 41), так что получается

$$w_N=\frac{e^{\Omega/T}}{N!}\left(\sum_k e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right)^N=\frac{e^{\Omega/T}}{N!}\left(\sum_k n_k\right)^N.$$

Но стоящая здесь сумма есть не что иное, как среднее значение $\overline{N}$ числа частиц в рассматриваемом объеме. Поэтому находим: $w_N=\mathrm{const}\cdot\overline{N}^N/N!$, после чего из условия нормировки находим $\mathrm{const}=\exp(-\overline{N})$ [1]), приходя снова к формуле (114,3).

§ 115. Флуктуации в растворах

Флуктуации термодинамических величин в растворах могут быть вычислены тем же методом, с помощью которого были рассмотрены в § 112 флуктуации в телах, состоящих из одинаковых частиц. Соответствующие вычисления значительно упрощаются, если заранее учесть следующие соображения.

Рассмотрим некоторую малую часть раствора, содержащую заданное число N молекул растворителя, и поставим себе целью вычислить среднюю флуктуацию числа n молекул растворенного вещества в этой части, или, что то же, флуктуацию концентрации $c=n/N$ в ней. Мы должны рассмотреть для этого наиболее полное равновесие раствора, возможное при данном неравновесном значении n (ср. примечание на стр. 366). Задание концентрации не мешает установлению равновесия между данной малой частью и остальным раствором по отношению к обмену энергией между ними и по отношению к изменению их объемов. Первое означает (см. § 9), что температура остается постоянной вдоль всего раствора, а второе означает то же самое для давления (§ 12). Таким образом, для вычисления среднего квадрата $\langle(\Delta c)^2\rangle$

---

[1]) То есть $\Omega=-PV=-\overline{N}T$ — в соответствии с уравнением состояния идеального газа.