ГЛАВА VIII

ТЕОРИЯ ФЛУКТУАЦИЙ

§ 55. Малые флуктуации в макроскопических системах

В предыдущем изложении мы неоднократно указывали на различие между статистическими и чисто термодинамическими представлениями о ходе тепловых процессов. Из законов статистической физики с неизбежностью вытекает существование флуктуаций. Система, испытывающая флуктуацию, может самопроизвольно перейти из более вероятного в одно из менее вероятных состояний. При этом ход процесса является обратным тому, при котором происходит возрастание энтропии.

Вероятность флуктуаций в замкнутой системе может быть вычислена с помощью формулы Больцмана. Простые оценки, произведенные с помощью этой формулы, а также общие соображения, изложенные в § 36, показывают, что вероятность сколько-нибудь заметных флуктуаций в системе, содержащей большое число частиц, чрезвычайно мала. Явление флуктуаций практически может наблюдаться в двух случаях: 1) когда размеры системы достаточно малы; в этом случае флуктуации будут происходить часто и масштаб их будет относительно велик; 2) когда размеры системы не малы, но фиксируются достаточно малые флуктуации. Такие малые флуктуации также будут происходить часто, но отклонение системы от состояния равновесия будет сравнительно мало. В этой главе мы рассмотрим оба случая флуктуаций.

Для того чтобы правильно оценить роль, которую сыграли исследования флуктуаций в развитии молекулярно-статистических представлений, необходимо иметь в виду, что существование флуктуаций было предсказано теоретически в то время, когда второе начало термодинамики многим казалось одной из догм в физике. Представители так называемой школы энергетиков вообще отрицали существование материальных атомов и молекул. Статистическая физика, в которой законы классической механики объединялись со статистическими законами, казалась внутренне противоречивой и была принята многими физиками с большим недоверием. Поэтому открытие многочисленных примеров флуктуационных процессов явилось блестящим подтверждением законов статистической физики и послужило одним из важнейших моментов в окончательном утверждении молекулярной теории. В работах Эйнштейна и Смолуховского было показано, что целый ряд давно известных физических процессов обусловлен явлениями флуктуаций, и была развита количественная теория этих процессов, оказавшаяся в прекрасном согласии с экспериментальными фактами. Лучше всего значение этих открытий можно охарактеризовать словами самого Смолуховского[1]):

«В настоящее время мы не относимся с таким почтением, как ранее, к догмам в физике. Произошли огромные изменения в процессе о значении кинетической атомистики и термодинамики. Они связаны с тем, что лишь в последнее время на основе кинетической теории удалось дать объяснение давно известным фактам, например, броуновскому движению, открытому еще в 1827 году, явлению критической опалесценции, открытому более 20 лет назад, общеизвестному факту синей окраски неба и т. д. То новое, с чем мы встречаемся в этих объяснениях и что находится в противоречии с повседневными установившимися представлениями, заключается в том, что в них вполне серьезно учитывается максвелловский закон распределения скоростей. В результате в них впервые теплота рассматривается как процесс движения, тогда как раньше это представление о природе тепла считалось обычно своего рода поэтическим сравнением».

Мы начнем рассмотрение процессов флуктуаций со второго случая, т. е. со случая систем, размеры которых достаточно велики.

Ниже мы изложим общую теорию малых флуктуаций, происходящих в произвольной макроскопической системе. Возьмем некоторую замкнутую систему, находящуюся в состоянии статистического равновесия и имеющую энтропию S_0. Предположим теперь, что состояние системы изменяется так, что она переходит в неравновесное состояние, в котором ее энтропия равна S. Мы будем считать, что изменение состояния системы можно характеризовать изменением некоторого внутреннего параметра ξ, значение которого зависит от состояния всей системы. В состоянии равновесия параметр ξ имеет значение $\xi = \xi_0$, в неравновесном состоянии его значение отлично от ξ_0.

В качестве примера параметра ξ можно привести плотность ρ газа, находящегося в замкнутом, теплоизолированном сосуде. В состоянии равновесия плотность постоянна по всему объему сосуда, т. е. $\xi_0 = \rho_0 = \text{const}$. В результате флуктуации

[1]) M. Smoluchowski, Phys. Zs. 13, 1059, 1912.

система может самопроизвольно перейти в неравновесное состояние с переменной плотностью $\xi=\rho(x)$. Другие примеры будут разобраны в дальнейшем.

Энтропия системы будет некоторой функцией параметра ξ, так что можно написать $S = S(\xi)$. При этом в состоянии равновесия $S_0 = S(\xi_0)$. Вероятность того, что рассматриваемая замкнутая система попадет в состояние, характеризуемое значением параметра ξ, лежащим в интервале между ξ и $\xi + d\xi$, можно найти с помощью формулы Больцмана:

$$dw = \mathrm{const}\cdot e^{\frac{S(\xi)-S(\xi_0)}{k}}\,d\xi = \mathrm{const}\cdot e^{\frac{\Delta S}{k}}\,d\xi, \tag{55,1}$$

где постоянная определяется условием нормирования[1]). Величина изменения энтропии является, очевидно, отрицательной.

Приложения формулы (55,1) к конкретным случаям флуктуаций будут рассмотрены в следующем параграфе. Формула (55,1) применима к флуктуациям в системе с постоянной энергией.

Очень часто, однако, приходится рассматривать флуктуации, происходящие не в замкнутой, а в квазизамкнутой системе, составляющей малую часть замкнутой системы. Такую квазизамкнутую систему можно считать некоторой подсистемой, погруженной в термостат с постоянной температурой T_0. Мы будем считать, что флуктуации происходят только в подсистеме. Термостат при этом может совершать квазистатический процесс, не нарушающий его равновесия. Состояние подсистемы будет характеризоваться значением некоторого внешнего параметра λ. При переходе из равновесного состояния в неравновесное параметр λ изменяется от λ_0 до λ. При изменении λ изменяются также значения термодинамических величин, характеризующих подсистему. Мы будем предполагать, что изменения макроскопического параметра λ происходят достаточно медленно, так что в каждый данный момент в подсистеме будет существовать равновесное статистическое распределение. При этом можно считать, что термодинамические величины в подсистеме связаны между собой обычными равновесными соотношениями. Процесс перехода из равновесного в неравновесное состояние у подсистемы, погруженной в термостат, можно рассматривать как переход, совершающийся под действием некоторого внешнего источника работы. При изменении параметра λ на величину $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ источник совершает над подсистемой работу $\Delta W(\lambda)$.

---

[1]) Строго говоря, постоянная в (55,1) также зависит от параметра ξ. Можно, однако, показать, что в системе, содержащей достаточно большое число частиц, зависимость от ξ множителя, стоящего перед экспонентой, не играет роли по сравнению с зависимостью экспоненты.

Напишем теперь выражение для вероятности того, что подсистема перейдет в состояние со значением λ между λ и $\lambda+\Delta\lambda$, в то время как термостат останется в равновесном состоянии. Поскольку термостат и подсистема вместе составляют замкнутую систему, к ним применима формула (55,1). В ней, однако, изменение энтропии нужно написать в виде

$$\Delta S = \Delta S_0 + \Delta S',$$

где $\Delta S'$ — изменение энтропии подсистемы. Тогда вероятность того, что подсистема перейдет в состояние с λ в интервале λ, $\lambda + d\lambda$ под влиянием внешнего источника работы, дается формулой

$$dw = \mathrm{const}\cdot e^{\frac{\Delta S_0+\Delta S'}{k}}\, d\lambda. \tag{55,2}$$

Но в силу нашего предположения о медленности изменения макроскопических параметров для $\Delta S'$ можно написать обычное равновесное выражение:

$$\Delta S' = \frac{\Delta E' + p_0\,\Delta V' - \Delta W}{T_0}, \tag{55,3}$$

где T_0 и p_0 — равновесные температура и давление системы (равные соответствующим величинам термостата), E' и V' — энергия и объем подсистемы. (В последней формуле ясно видно, что ΔW представляет работу, совершенную внешним источником, но не термостатом. Работа, совершаемая термостатом, равна $-p_0\Delta V'$.) Далее,

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta E_0 + p_0\,\Delta V_0}{T_0}.$$

Но в силу замкнутости системы (термостат+подсистема) полный объем системы остается постоянным, так что

$$\Delta V_0 = -\Delta V'.$$

Закон сохранения энергии дает

$$\Delta E' + \Delta E_0 = 0,$$

поэтому

$$\Delta S_0 = -\Delta S' - \frac{\Delta W(\lambda)}{T_0}. \tag{55,4}$$

Подставляя (55,4) в (55,2), находим

$$dw = \mathrm{const}\cdot e^{-\frac{\Delta W(\lambda)}{kT_0}}\, d\lambda. \tag{55,5}$$

Таким образом, в самом общем случае можно сказать, что мерой вероятности малых флуктуаций в макроскопической системе является та работа, которую нужно над нею совершить для изменения параметра λ, характеризующего состояние системы, на величину $\Delta\lambda$. Это не означает, однако, что система может испытывать флуктуацию только тогда, когда над ней производится реальная работа извне. Это особенно ясно видно на примере замкнутой системы, над которой вообще не совершается никакой работы. Работа ΔW является лишь количественной характеристикой флуктуации. Работу ΔW можно представить как изменение потенциальной энергии при перемещении системы в некотором воображаемом (а иногда и реальном) поле сил. Обозначая потенциал этого поля сил через $u(\lambda)$, имеем

$$\Delta W = u(\lambda) - u(\lambda_0) = u(\lambda),$$

если $u(\lambda_0)$ выбрать за уровень отсчета потенциальной энергии. При этом формулу (55,5) можно написать в виде

$$dw = \text{const} \cdot e^{-\frac{u(\lambda)}{kT_0}}\, d\lambda = w(\lambda)\, d\lambda. \tag{55,6}$$

Мы приходим, таким образом, к формуле, являющейся аналогом формулы Больцмана. В дальнейшем мы увидим, что эта аналогия имеет вполне ясный смысл.

Для вычисления вероятности флуктуации по формулам (55,5) или (55,6) нужно в каждом отдельном случае найти работу или изменение потенциальной энергии в процессе флуктуации. При этом в силу малости флуктуаций выражение для $u(\lambda)$ можно разложить в ряд по степеням малого параметра $(\lambda - \lambda_0)$ и ограничиться первыми членами разложения:

$$u(\lambda) = u'(\lambda_0)(\lambda - \lambda_0) + u''(\lambda_0)\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2} + \ldots,$$

где штрихами обозначены производные по λ. В состоянии равновесия потенциальная энергия поля должна иметь минимум, так что

$$u'(\lambda_0) = 0 \quad \text{и} \quad u''(\lambda_0) > 0.$$

Поэтому распределение вероятностей (55,6) можно представить в виде

$$dw = \text{const} \cdot e^{-\frac{u''(\lambda_0)(\lambda - \lambda_0)^2}{2kT_0}}\, d\lambda. \tag{55,7}$$

Распределение вероятностей (55,7) носит название распределения Гаусса. Значение постоянной $u''(\lambda_0)$ зависит от природы того реального или фиктивного поля сил, в котором происходит «перемещение» системы из положения λ_0 в положение λ. С помощью распределения вероятностей малых флуктуаций (55,7) можно найти среднее значение флуктуации параметра λ:

$$\Delta^2 = \overline{(\lambda - \lambda_0)^2} = \mathrm{const} \int (\lambda - \lambda_0)^2 e^{-\frac{u''(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0)^2}{2kT_0}}\, d\lambda.$$

Постоянная в (55,7) определяется условием нормирования

$$\mathrm{const} = \frac{1}{\int e^{-\frac{u''(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0)^2}{2kT_0}}\, d\lambda}.$$

Таким образом,

$$\Delta^2 = \frac{\int (\lambda - \lambda_0)^2 e^{-\frac{u''(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0)^2}{2kT_0}}\, d\lambda}{\int e^{-\frac{u''(\lambda)(\lambda-\lambda_0)^2}{2kT_0}}\, d\lambda}. \tag{55,8}$$

Флуктуации параметра λ происходят в обе стороны от значения его в равновесном состоянии. Поскольку подынтегральная функция в интегралах в числителе и знаменателе выражения (55,8) быстро убывает с увеличением абсолютной величины разности $(\lambda - \lambda_0)$, интегрирование можно вести в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, аналогично тому, как это делалось нами при нормировании распределения Максвелла.

Итак, окончательно,

$$\Delta^2 = \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} (\lambda - \lambda_0)^2 e^{-\frac{u''(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0)^2}{2kT_0}}\, d\lambda}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{u''(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0)^2}{2kT_0}}\, d\lambda} = \frac{kT_0}{u''(\lambda_0)}. \tag{55,9}$$

С помощью формулы (55,9) распределение вероятностей (55,7) можно написать в виде

$$dw = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta^2}} e^{-\frac{(\lambda-\lambda_0)^2}{2\Delta^2}}\, d\lambda.$$

Вероятность данной флуктуации резко уменьшается с ростом ее величины, а также с уменьшением Δ^2. Последняя величина пропорциональна абсолютной температуре. Поэтому можно утверждать, что интенсивность флуктуаций уменьшается с падением температуры[1]).

В следующих параграфах найденные общие соотношения будут применены к конкретным случаям малых флуктуаций в макроскопических системах.

---

[1]) Об исключении из этого правила см. В. Г. Левич, Введение в статистическую физику, Гостехиздат, 1954, § 63.