Глава VII

ФЛУКТУАЦИИ И БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

§ 25. МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ФЛУКТУАЦИЙ

25.1. Понятие флуктуации

Статистическая физика приводит к выводу, что в системе обязательно происходят самопроизвольные отклонения от равновесного состояния. При этом значения давления, плотности и других величин хаотически колеблются около некоторых средних или, как их еще называют, равновесных значений. Неупорядоченные спонтанные отклонения какого-либо параметра от его равновесного значения, возникающие вследствие хаотичности внутреннего движения в системе, называются флуктуациями этой физической величины (см. также § 5.2).

Обычно они малы и поэтому в макроскопическом плане не заметны. Однако есть явления, которые целиком объясняются флуктуациями тех или иных параметров. К ним относятся, например, молекулярное рассеяние света и броуновское движение. Очень важно, что флуктуации ставят естественный предел точности измерений физических величин (см. задачи 7.3 и 7.4 к данной главе).

Наличие флуктуаций есть неизбежное следствие атомного строения вещества и хаотичности теплового движения, а эти представления лежат в основе статистической физики. Поэтому теоретическое исследование флуктуационных явлений в работах Эйнштейна, Смолуховского и других физиков и опытная проверка полученных результатов в начале нашего века были важным этапом в истории физики. Именно тогда впервые были получены прямые доказательства существования атомов и справедливости постулатов статистической теории, к которой некоторые ученые того времени относились с недоверием. До этого в физической науке признавали только строго детерминистские динамические закономерности. Вероятностные концепции физической статистики (а впоследствии и квантовой механики) потребовали радикального пересмотра самых фундаментальных представлений о строении и движении материи.

В качестве количественной меры флуктуаций любой физической величины берется среднеквадратичное отклонение от среднего (5.8), т. е. равновесного значения. Флуктуацией параметра F, с учетом (1.2), будет величина

$$\delta_F = \sqrt{\overline{F^2} - \overline{F}^2}. \qquad (25.1)$$

Отношение (5.9)

$$\eta_F = \frac{\delta_F}{\overline{F}}$$

определяет относительную флуктуацию этого же параметра. Для нахождения δ_F и η_F необходимо знать закон распределения вероятностей для микросостояний системы, поскольку каждому микросостоянию соответствует определенное значение величины F.

25.2. Расчет флуктуаций с помощью канонического распределения Гиббса

Системы, находящиеся в равновесии с термостатом, подчиняются каноническому распределению Гиббса. Температура, число частиц и внешние параметры таких систем считаются фиксированными, энергия и некоторые другие характеристики флуктуируют около равновесных значений. В качестве примера вычислим флуктуацию энергии E. Согласно (25.1) расчет флуктуаций потребует нахождения средних по распределению Гиббса.

Запишем классическое каноническое распределение в виде (7.19). При $\varepsilon = E$

$$dW = \frac{1}{I} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma,$$

где I — статистический интеграл и он равен

$$I = \int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma.$$

Для вычисления δ_E необходимо знать $\overline{E}$ и $\overline{E^2}$. Эти величины определяются формулами

$$\overline{E} = \frac{1}{I}\int_0^\infty E e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma; \quad \overline{E^2} = \frac{1}{I}\int_0^\infty E^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma.$$

Заметим, что

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = -\frac{1}{I^2}\frac{\partial I}{\partial T}\int_0^\infty E e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma + \frac{1}{I}\frac{\partial}{\partial T}\int_0^\infty E e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma =$$

$$= -\frac{\overline{E}}{I}\frac{\partial I}{\partial T} + \frac{1}{IkT^2}\int_0^\infty E^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma.$$

Воспользуемся ранее полученным выражением для энергии (14.12). Запишем его как

$$\overline{E} = \frac{kT^2}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T}.$$

Учитывая, что в классической статистике роль статистической суммы Z играет интеграл I, получаем:

$$\overline{E}=\frac{kT^2}{I}\frac{\partial I}{\partial T}.$$

Используя это выражение, находим, что

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}=-\frac{\overline{E}^2}{kT^2}+\frac{\overline{E^2}}{kT^2}.$$

Таким образом оказывается, что

$$\delta_E=\sqrt{kT^2\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}}. \qquad (25.2)$$

Величина $\overline{E}$ есть термодинамическая внутренняя энергия U. Используя известное соотношение

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

(см. задачу 3.4), приходим к формуле

$$\delta_E=\sqrt{kT^2C_V}.$$

В частности, для одноатомного идеального газа

$$C_V=\frac{3}{2}kN,$$

откуда

$$\delta_E=kT\sqrt{\frac{3}{2}N};\quad \eta_E=\sqrt{\frac{2}{3N}}. \qquad (25.3)$$

Поскольку обычно число частиц велико, флуктуации энергии пренебрежимо малы.

Нахождение флуктуации энергии оказалось относительно простым потому, что энергия в качестве переменной входит непосредственно в распределение Гиббса. Для вычисления флуктуаций других величин удобнее использовать другие формы канонического распределения.

В частности, для нахождения флуктуации числа частиц применим каноническое распределение (15.5).

Из формулы (15.7) следует:

$$\overline{n}=\frac{kT}{\Phi}\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}, \qquad (25.4)$$

где Φ — статистическая сумма (15.6). Для среднего значения $\overline{n^2}$ имеем:

$$\overline{n^2}=\frac{1}{\Phi}\sum_{\varepsilon}\sum_{\mu}n^2\Omega(\varepsilon, n)\, e^{\frac{\mu n-\varepsilon}{kT}}. \qquad (25.5)$$

Дифференцируя (25.4) по μ, нетрудно показать, что

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu} = \frac{\overline{n^2}}{kT} - \frac{\bar{n}^2}{kT}.$$

Таким образом,

$$\delta_n = \sqrt{kT \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu}}. \tag{25.6}$$

Применим эту формулу к идеальному газу, химический потенциал которого был найден в (21.10). В результате простого расчета имеем:

$$\delta_N = \sqrt{N}; \quad \eta_N = \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{25.7}$$

25.3 Другой метод вычисления флуктуаций

Во многих задачах вычисление флуктуаций через каноническое распределение оказывается слишком сложным. Другой подход, описанный ниже, позволяет выразить вероятность флуктуации любой физической величины через непосредственно измеряемые термодинамические характеристики системы.

Флуктуации соответствует переход системы от более вероятного состояния к менее вероятному, или, согласно термодинамике, переход из состояния с большей энтропией в состояние с меньшей энтропией. Эйнштейн предложил использовать формулу Больцмана (6.10), применив ее для вычисления вероятностей состояний системы через изменение энтропии. В соответствии с этим вероятность флуктуации, связанной с малым изменением параметра x, определяется выражением

$$dW(x) = \text{const}\, e^{\frac{1}{k}\Delta S} dx; \quad \Delta S = S(x) - S(x_0), \tag{25.8}$$

где x_0 — значение x в равновесном состоянии.

В свою очередь изменение энтропии можно оценить через работу, которую необходимо совершить над системой, чтобы вызвать такое же изменение состояния, которое произошло при флуктуации.

Чтобы понять, как это делается, рассмотрим рисунок 33. В равновесных системах при фиксированных внешних параметрах энтропия и внутренняя энергия являются функциями только температуры. Энергия — всегда однозначная функция состояния. Это позволяет построить зависимость энтропии от энергии системы (кривая $S(U)$ на рис. 33).

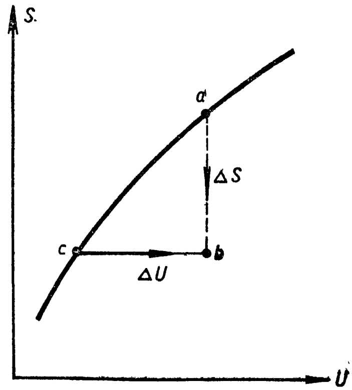

Рис. 33

Предположим, что система находилась сначала в равновесном состоянии a, а потом в результате флуктуации перешла в состояние b, отличающееся от a значением некоторого параметра x. Переход ab неравновесный, на чертеже он изображен пунктиром. Флуктуации соответствует уменьшение энтропии на ΔS. Энергия системы осталась прежней, так как флуктуации происходят самопроизвольно, без внешнего воздействия.

Теперь мысленно проделаем следующее. Возьмем систему в равновесном состоянии c, близком к a. Это состояние выбирается из условия $S_c = S_b$. Далее, путем наложения на систему внешних полей приведем ее с помощью равновесного адиабатического процесса в состояние, в котором параметр x примет то же значение, что и в состоянии b. Этот переход изображен отрезком прямой cb. Если внезапно выключить внешнее поле, то система, до этого бывшая в состоянии равновесия, окажется вдруг в неравновесном состоянии b, том же самом, которое возникло в результате флуктуации.

При малых отклонениях от равновесия изменения всех величин будут незначительными. Поэтому с достаточной точностью можно полагать, что

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_a \Delta U,$$

где ΔU — изменение энергии системы в результате воздействия внешних полей. Согласно термодинамике при адиабатическом процессе $\Delta U = -\delta A$. Пусть δA — элементарная работа системы при равновесном переходе cb. Замечая, что $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$, для оценки вероятности флуктуации получаем:

$$dW(x) = \mathrm{const}\, e^{\frac{\delta A}{kT}}\, dx. \tag{25.9}$$

Если в эту формулу ввести работу внешних сил над системой, то в показателе экспоненты изменится знак. Приложения найденного соотношения (25.9) для определения флуктуаций термодинамических параметров системы рассматриваются в следующем параграфе.

§ 26. ФЛУКТУАЦИИ ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

26.1. Оценка вероятности флуктуации в малой подсистеме, находящейся в контакте с термостатом

Найдем вероятность малого отклонения от равновесия, которое происходит в системе, находящейся в контакте с термостатом. Пусть это будет некоторая подсистема, погруженная в среду, с которой она находится во взаимодействии. Это может быть небольшая масса вещества, выделенная из полной массы. Формально допустимо полагать, что малая подсистема находится в цилиндре с идеально теплопроводными стенками. От остальной части вещества подсистему отделяет поршень, движущийся без инерции и трения. Предположим также, что выделенная подсистема может совершать работу над какимнибудь внешним телом, не входящим в комплекс «подсистема — термостат». (В целом комплекс представляет собой сложную систему, за-