Глава 5
Флуктуации

Для того чтобы сделать совершенно удовлетворительным вышеиспользованный нами «метод наиболее вероятного распределения», который зарекомендовал себя своей простотой, следует привести строгое доказательство того, что заключающееся в нем молчаливое допущение справедливо, т. е. что, по крайней мере в пределе $N \to \infty$ (рассматривая виртуальные гиббсовские ансамбли, мы всегда имеем в виду этот предел), отклонениями от «наиболее вероятного распределения» можно пренебречь без какой-либо погрешности.

Стоит привести одно очень правдоподобное, но не вполне безупречное доказательство. (Даже весьма солидные учебники преподносят его как полное, маскируя его недостатки более тщательно, чем это будет сделано здесь.)

Возвращаясь к формулам (2.1), (2.2) и (2.3), заметим, что среднее значение любого a_m во всех распределениях равно

$$\overline{a}_m = \frac{\sum a_m P}{\sum P}, \tag{5.1}$$

где суммирование ведется по всем совокупностям a_l, совместным с (2.3). Величины $a_m P$ в числителе означают, что каждое P должно быть умножено на определенное значение, которым обладает число заполнения a_m при данном P.

Дадим теперь P формально иное определение, написав

$$P = \frac{N!}{a_1!\, a_2! \ldots a_m! \ldots} \omega_1^{a_1} \omega_2^{a_2} \ldots \omega_m^{a_m} \ldots \tag{5.2}$$

и подразумевая, что все ω должны быть, в конечном счете, приравнены единице. Тогда (5.1) может быть написано в виде

$$\overline{a}_m = \omega_m \frac{\partial \log \sum P}{\partial \omega_m} \tag{5.3}$$

(с той же оговоркой) и

$$\overline{a_m^2} = \frac{\sum a_m^2 P}{\sum P} = \frac{\omega_m}{\sum P}\,\frac{\partial}{\partial\omega_m}\left(\omega_m\frac{\partial\sum P}{\partial\omega_m}\right) =$$
$$= \omega_m\frac{\partial}{\partial\omega_m}\left(\frac{\omega_m}{\sum P}\,\frac{\partial\sum P}{\partial\omega_m}\right) + \left(\frac{\omega_m}{\sum P}\,\frac{\partial\sum P}{\partial\omega_m}\right)^2.$$

Тогда, на основании (5.3),

$$\overline{a_m^2} - (\overline{a}_m)^2 = \omega_m\frac{\partial}{\partial\omega_m}\left(\omega_m\frac{\partial\log\sum P}{\partial\omega_m}\right) = \omega_m\frac{\partial a_m}{\partial\omega_m}. \tag{5.4}$$

(Здесь снова все ω_m должны быть, в конце концов, приравнены единице.)

Все это является совершенно строгим. Теперь, однако, мы должны составить суждение о производной $\dfrac{\partial\overline{a}_m}{\partial\omega_m}$, т. е. о характере изменения $\overline{a}_m$ при изменении ω_m. Для этой цели мы должны рассмотреть предыдущую формулу также и со значениями ω, отличными от единицы (по крайней мере, с ω, немного отличающимися от единицы). Выражение (5.2) для P часто используется в рассуждениях, подобных тем, которые приводились во второй главе, причем величины ω означают веса, приписываемые различным уровням в соответствии с их предполагаемой вырожденностью. Если бы мы поступали так во второй главе, то это привело бы к незначительному формальному изменению, — что величинам $e^{-\mu\varepsilon_l}$ сопутствовали бы всегда величины ω_l, т. е. «наиболее вероятные» a_l выражались бы в виде:

$$a_m = N\frac{\omega_m e^{-\mu\varepsilon_m}}{\sum\limits_l \omega_l e^{-\mu\varepsilon_l}} \tag{5.5}$$

[вместо второй строки в (2.6)].

Предыдущее уравнение позволяет предположить, что если все $\omega_l = 1$, кроме ω_m (которое слегка меняется в окрестности единицы), то a_m с весьма хорошим приближением пропорционально ω_m. Если принять это предположение, то из (5.4) вытекает, что при переходе к пределу $N \to \infty$ имеем

$$\overline{a}_m = a_m$$

(где вторая величина является «наиболее вероятной»). Действительно, тогда

$$\omega_m \frac{\partial \overline{a}_m}{\partial \omega_m} = \omega_m \frac{\partial a_m}{\partial \omega_m} = a_m = \overline{a}_m \tag{5.6}$$

и

$$\overline{a_m^2} - (\overline{a}_m)^2 = \overline{a}_m. \tag{5.7}$$

Это значит, что «дисперсия» или флуктуация является «нормальной» и практически исчезает, когда N и тем самым все $\overline{a}_m$ стремятся к бесконечности.

В большинстве случаев интуиция подсказывает нам с очевидностью, что среднее число заполнения с большой точностью пропорционально весу уровня даже при больших изменениях в весе уровня, например, когда он удваивается или утраивается. Действительно, в случае большой системы последнее означает такое изменение системы в целом, которым можно пренебречь; два или три уровня одного и того же сорта примут на себя в два или три раза большее число членов ансамбля. Неполная строгость наших заключений выявляется, однако, из рассмотрения первой строки (5.4), а именно:

$$\overline{a_m^2} - (\overline{a}_m)^2 = \omega_m \frac{\partial \log \sum P}{\partial \omega_m} + \omega_m^2 \frac{\partial^2 \log \sum P}{\partial \omega_m^2} = \overline{a}_m + \omega_m^2 \frac{\partial^2 \log \sum P}{\partial \omega_m^2}. \tag{5.8}$$

Здесь мы видим член, которым мы пренебрегли. (Достаточно было бы показать: либо что он отрицателен, либо что он имеет, самое большее, порядок величины $\overline{a}_m$.)

Примером (впрочем, тривиальным) системы, для которой (5.7) не имеет места, когда дисперсия еще меньше, может служить отдельный осциллятор Ферми (он образует систему, а N таких осцилляторов образуют ансамбль Гиббса). Мы имеем в этом случае:

$$P = \frac{N!}{a_0!\, a_1!}, \tag{5.9}$$

при $$a_0 + a_1 + N \quad \text{и} \quad 0 \cdot a_0 + \varepsilon \cdot a_1 = E,$$

откуда $$a_1 = \frac{E}{\varepsilon} \quad \text{и} \quad a_0 = N - \frac{E}{\varepsilon}.$$

Поскольку числа являются фиксированными, дисперсия в точности равна нулю. Ясно, что если система будет состоять из двух или четырех, или пяти осцилляторов Ферми, соотношение (5.7) все еще не будет выполняться в точности, будучи справедливым лишь по порядку величины.

Метод средних значений, излагаемый в следующей главе, дает еще одно доказательство этого «соотношения порядка величин», т. е. того, что дисперсия или флуктуация исчезают в пределе $N \to \infty$.

Следует тщательно различать эти (исчезающие в пределе) флуктуации состава гиббсовского ансамбля от флуктуаций, происходящих среди членов ансамбля. Адекватным представлением этих флуктуаций служит сам ансамбль, поскольку он содержит системы, находящиеся во всевозможных различных состояниях $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_l, \ldots$

Простейшим и наиболее важным случаем является флуктуация энергии или, попросту говоря, тот факт, что различные системы обладают различными энергиями $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_l, \ldots$, не все из которых равны U. Мы имели[1]

$$U = \frac{\sum \varepsilon_l e^{-\mu\varepsilon_l}}{\sum e^{-\mu\varepsilon_l}} = \bar{\varepsilon}_l \qquad \left(\mu = \frac{1}{kT}\right).$$

Продифференцируем это выражение по μ (при постоянных ε_l «без внешней работы»):

$$\frac{\partial U}{\partial \mu} = -\frac{\sum \varepsilon_l^2 e^{-\mu\varepsilon_l}}{\sum e^{-\mu\varepsilon_l}} - \left(\frac{\sum \varepsilon_l e^{-\mu\varepsilon_l}}{\sum e^{-\mu\varepsilon_l}}\right)^2.$$

Это дает

$$\overline{\varepsilon_l^2} - (\bar{\varepsilon}_l)^2 = -\frac{\partial U}{\partial \mu} = kT^2\frac{\partial U}{\partial T}$$

или

$$\sqrt{\overline{\varepsilon_l^2} - (\bar{\varepsilon}_l)^2} = \sqrt{kT \cdot CT},$$

где мы обозначили через

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}$$

теплоемкость «при отсутствии внешней работы».

Уравнение (5.10) для средней квадратичной флуктуации дает обильную пищу интуиции. Для многих макроскопических систем при

[1] Черточка ($\bar{\varepsilon}_l$) имеет теперь совершенно иной смысл; читатель поймет его и без введения нового обозначения.

не слишком низкой температуре CT может рассматриваться как величина, грубо указывающая на «теплосодержание»; последнее по порядку величины примерно равно nkT, где n — число степеней свободы системы. Мы видим, что в этих случаях флуктуации имеют, грубо говоря, порядок $kT\sqrt{n}$, что вполне понятно для всякого занимающегося статистикой.

Слова «при отсутствии внешней работы» будут, как правило, обозначать: «при постоянстве таких параметров, как объем». Я сформулировал это таким образом для того, чтобы иметь возможность рассмотреть один интересный случай с «бесконечной» теплоемкостью и, следовательно, с «бесконечными» флуктуациями.

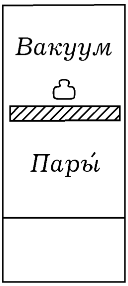

Рис. 1

Если мы заключим жидкость и находящийся над ней насыщенный пар в цилиндр (рис. 1), закрытый поршнем, нагруженным таким образом, чтобы уравновесить давление пара, и скользящим без трения внутри цилиндра, и поместим цилиндр в термостат, то мы будем вправе считать, что поршень и груз составляют часть того, что мы называем системой; тогда, даже при передвижении поршня, внешняя работа производиться не будет. При этих условиях $C \to \infty$, так как любое количество тепла, воспринятое или отданное системой, не изменит ее температуры, а будет вызывать, соответственно, лишь испарение или конденсацию. Таким образом, в системе смогут происходить флуктуации любой величины, пока все вещество не сконденсируется или не испарится.