

Убедимся еще, что в каждой поляризованной по кругу плоской волне электрический и магнитный векторы взаимно перпендикулярны. Для этого в уравнениях (96.20) достаточно произвести замену $\partial/\partial t \rightarrow i\omega$, $\partial/\partial z \rightarrow -ik$. Тогда первое уравнение перейдет в

$$\frac{\omega}{c} H_+ = i \left(k - \frac{g\omega^2}{c} \right) E_+.$$

Отсюда видно, что отношение E_+/H_+ чисто мнимое, а это эквивалентно утверждению, что векторы \mathbf{E} и \mathbf{H} в рассматриваемой волне взаимно перпендикулярны.

7. В средах, обладающих центром симметрии, разложение (96.9) тензора $\epsilon_{jl}(\omega, \mathbf{k})$ не может содержать линейных членов по \mathbf{k} . В таких случаях пространственная дисперсия может быть обусловлена квадратичными членами. С ней связана слабая зависимость поглощения кубических кристаллов закиси меди Cu_2O от поляризации света (Гросс и Каплянский, 1960 г.), а также слабая анизотропия показателя преломления кубических кристаллов кремния (Пастернак и Ведам, 1971 г.). Эффекты очень малы, так как они определяются квадратом $(a/\lambda)^2$, т. е. величиной порядка 10^{-6} — 10^{-5} (a — размер молекулы или постоянная кристаллической решетки). Существуют и другие эффекты пространственной дисперсии, в обсуждение которых мы входить не будем.

§ 97. О тепловых флуктуациях

В этом вспомогательном параграфе сообщаются краткие сведения о тепловых флуктуациях, необходимые для изложения вопросов молекулярного рассеяния света.

1. Пусть f — любая флуктуирующая величина. Флуктуацией этой величины называется отклонение $\Delta f = f - \bar{f}$ мгновенного значения этой величины от ее среднего значения. Обычно пользуются средним квадратом флуктуации, т. е. величиной $\overline{(\Delta f)^2}$. Квадратный корень из этой величины $\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}$ называется среднеквадратичной флуктуацией, а ее отношение к среднему значению \bar{f} , т. е. $\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}/\bar{f}$, — среднеквадратичной относительной флуктуацией.

Усредняя выражение $(\Delta f)^2 = (f - \bar{f})^2 = f^2 - 2f\bar{f} + (\bar{f})^2$, получим

$$\overline{(\Delta f)^2} = \bar{f}^2 - 2\bar{f}\bar{f} + (\bar{f})^2.$$

Но \bar{f} — величина постоянная, а потому $\overline{f\bar{f}} = \bar{f}\bar{f} = (\bar{f})^2$. Следовательно,

$$\overline{(\Delta f)^2} = \bar{f}^2 - (\bar{f})^2. \quad (97.1)$$

Усредним теперь произведение двух флуктуирующих величин:

$$fg = (\bar{f} + \Delta f)(\bar{g} + \Delta g) = \bar{f}\bar{g} + \bar{g}\Delta f + \bar{f}\Delta g + \Delta f\Delta g.$$

Так как \bar{f} и \bar{g} — величины постоянные, а $\overline{\Delta \bar{f}} = \overline{\Delta \bar{g}} = 0$, то

$$\overline{fg} = \bar{f}\bar{g} + \overline{\Delta f\Delta g}. \quad (97.2)$$

Формула (97.1) содержится здесь как частный случай, если взять $f = g$.

Величины f и g называются *статистически независимыми*, если $\overline{\Delta f \Delta g} = 0$. Для таких величин

$$\overline{fg} = \bar{f} \bar{g}. \quad (97.3)$$

2. Рассмотрим теперь любую физическую систему, состоящую из N независимых одинаковых частей. Примером такой системы может служить идеальный газ, а составных частей — отдельные молекулы. Пусть f_i — произвольная *аддитивная величина*, характеризующая i -ю подсистему, например в приведенном примере — кинетическая энергия i -й молекулы. Тогда в силу предполагаемой аддитивности соответствующая величина для всей системы будет $F = \sum f_i$. Выразим средний квадрат флуктуации величины F через аналогичный квадрат для величины f_i . Очевидно, $F^2 = \sum \bar{f}_i^2 = N \bar{f}^2$, где опущен индекс i , так как предполагается, что все составные части системы тождественны. Далее,

$$F^2 = (\sum f_i)^2 = \sum f_i^2 + \sum_{i \neq j} f_i f_j.$$

А так как эти части независимы, то $\overline{f_i f_j} = \bar{f}_i \bar{f}_j = (\bar{f})^2$. Следовательно,

$$\overline{F^2} = N \bar{f}^2 + N(N-1)(\bar{f})^2.$$

Подставляя эти значения в формулу (97.1), получим

$$\overline{(\Delta F)^2} = \overline{F^2} - (F)^2 = N(\bar{f}^2 - \bar{f}^2). \quad (97.4)$$

Отсюда на основании (97.1)

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}}{F} = \frac{\sqrt{N} \sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{N \bar{f}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{\bar{f}}. \quad (97.5)$$

Таким образом, относительная флуктуация величины F обратно пропорциональна квадратному корню из N . При больших N относительные флуктуации ничтожны. Этот вывод верен и для неаддитивных величин. С ним связана *достоверность термодинамических результатов для макроскопических систем*.

3. Применим формулу (97.4) к вычислению флуктуаций числа молекул в фиксированном объеме V идеального газа. Пусть в большом закрытом сосуде объема V в отсутствие силовых полей находятся N молекул идеального газа. Разделим объем V на $z = V/v$ одинаковых объемчиков v_i величиной v каждый. Если n_i — число молекул в объемчике v_i , а N — в большом объеме V , то $N = \sum n_i$. Среднее число молекул \bar{n}_i в объемчике v_i будет $\bar{n}_i = \bar{n} = Nv/V$, т. е. одно и то же во всех объемчиках. Представим его в виде $\bar{n} = N\rho$, где $\rho = v/V$ — вероятность нахождения молекулы в объемчике v . Возьмем теперь в качестве f_i следующие величины: $f_i = 1$, если i -я молекула находится внутри объемчика v , и $f_i = 0$, если она находится в оставшемся объеме $V - v$. Тогда число молекул n в объемчике v можно представить в виде $n = \sum f_i$, предполагая, что суммирование ведется по всем N молекулам объема V . Ясно, что $f_i = \bar{f}_i^2 = f_i^2 = \dots$, а потому $\bar{f}_i = \bar{f}_i^2 = \bar{f}_i^2 = \dots = \rho$. Следовательно, по формуле (97.1)

$$\overline{\Delta f_i^2} = \bar{f}_i^2 - (\bar{f}_i)^2 = \rho - \rho^2 = \rho(1 - \rho).$$

А так как в случае идеального газа величины f_1, f_2, f_3, \dots статистически независимы, то по формуле (97.4)

$$\overline{\Delta n^2} = N\rho(1 - \rho) = (1 - \rho)\bar{n}. \quad (97.6)$$

Если объем V бесконечно велик, то $\rho \rightarrow 0$, а следовательно,

$$\overline{\Delta n^2} = \bar{n}. \quad (97.7)$$

Отсюда получаем для относительной флуктуации плотности газа

$$\sqrt{\overline{\Delta\rho^2}}/\bar{\rho} = 1/\sqrt{\bar{n}}. \quad (97.8)$$

4. Более общий метод вычисления флуктуаций плотности, применимый также к жидкостям и твердым телам, основан на *теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы*. Рассмотрим малую часть жидкости или газа, окруженную такой же жидкой или газообразной средой, температура которой T поддерживается постоянной (термостатом). С целью упрощения и наглядности вычислений предположим, что эта малая часть жидкости или газа заключена в цилиндр с поршнем. Стенки цилиндра идеально проводят тепло, а поршень может ходить в нем без трения. Тогда наличие стенок цилиндра и поршня не будет препятствовать обмену энергией и выравниванию давлений между веществом в цилиндре и термостатом. Благодаря тепловому движению поршень будет совершать броуновское движение. К нему мы и применим теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

Поршень можно рассматривать как гармонический осциллятор, совершающий тепловые колебания. Среднее значение его потенциальной энергии при смещении на x из положения равновесия $x = 0$ равно $1/2 \kappa x^2 = 1/2 kT$, где κ — коэффициент упругости, соответствующий такому смещению. Если S — площадь поршня, а ΔV — изменение объема системы, то $\Delta V = Sx$. Таким образом, $(\overline{\Delta V^2}) = S^2 \overline{x^2} = S^2 kT/\kappa$. Сила, возвращающая поршень в положение равновесия, будет $F = S \frac{\partial P}{\partial x} x$, где P — давление газа или жидкости. Поэтому $\kappa = -S \partial P/\partial x = -S^2 \partial P/\partial V$. В результате получим

$$(\overline{\Delta V^2})_T = -\frac{kT}{(\partial P/\partial V)_T} = -kT (\partial V/\partial P)_T. \quad (97.9)$$

Значок T указывает, что в выводе предполагалось *постоянство температуры* окружающей среды (термостата). Если бы вещество внутри объема V было адиабатически изолировано, то T следовало бы заменить на S (постоянство энтропии), т. е.,

$$(\overline{\Delta V^2})_S = -kT (\partial V/\partial P)_S. \quad (97.10)$$

Формулы (97.9) и (97.10) выражают флуктуации объема *одной и той же массы вещества*, находящейся в термодинамическом равновесии с окружающей средой. Для идеального газа при постоянстве температуры $PV = \text{const}$, так что $(\partial V/\partial P)_T = -V/P$. А так как $PV = nkT$, где n — число молекул в объеме V , то из формулы (97.9) получаем $(\overline{\Delta V^2}) = V^2/n$. Пусть теперь объем V фиксирован, а число молекул в нем n меняется из-за тепловых флуктуаций. Если бы объем V увеличился на ΔV , то число молекул в прежнем объеме V уменьшилось бы на $\Delta n = n \Delta V/V$. Отсюда

$$(\overline{\Delta n})^2 = (n/V)^2 (\overline{\Delta V^2}) = n = \bar{n},$$

что совпадает с прежним результатом (97.7). В окончательном результате различие между n и \bar{n} можно пренебречь, что мы и сделали.

5. Перейдем теперь к вычислению *флуктуаций энергии*. С целью лучшего уяснения метода начнем с вычисления флуктуаций кинетической энергии \mathcal{E} молекулы одноатомного идеального газа. Согласно максвелловскому закону распределения скоростей,

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{1}{Z} \int \mathcal{E} e^{-\alpha \mathcal{E}} d\Gamma, \quad (97.11)$$

где $\alpha = 1/(kT)$, $d\Gamma$ — элемент объема пространства скоростей, а Z определяется условием нормировки:

$$Z = \int e^{-\alpha \mathcal{E}} d\Gamma. \quad (97.12)$$

Дифференцируя это соотношение по параметру α , получим

$$\frac{dZ}{d\alpha} = - \int \mathcal{E} e^{-\alpha \mathcal{E}} d\Gamma,$$

и формула (97,11) перейдет в

$$\bar{\mathcal{E}} = - \frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\alpha}. \quad (97.13)$$

Отсюда

$$\frac{d\bar{\mathcal{E}}}{d\alpha} = - \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\alpha^2} + \frac{1}{Z^2} \left(\frac{dZ}{d\alpha} \right)^2 = - \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\alpha^2} + \bar{\mathcal{E}},$$

Аналогично,

$$\bar{\mathcal{E}}^2 = \frac{1}{Z} \int \mathcal{E}^2 e^{-\alpha \mathcal{E}} d\Gamma = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\alpha^2}. \quad (97.14)$$

Сравнение этой формулы с предыдущей дает

$$\overline{(\Delta \mathcal{E})^2} = \bar{\mathcal{E}}^2 - (\bar{\mathcal{E}})^2 = - \frac{d\bar{\mathcal{E}}}{d\alpha},$$

или после подстановки значения параметра $\alpha = 1/(kT)$

$$\overline{(\Delta \mathcal{E})^2} = kT^2 \frac{d\bar{\mathcal{E}}}{dT}. \quad (97.15)$$

Так как для идеального одноатомного газа $\bar{\mathcal{E}} = 3/2 kT$, то

$$\overline{(\Delta \mathcal{E})^2} = \frac{3}{2} (kT)^2. \quad (97.16)$$

6. Приведенный метод вычисления $\overline{(\Delta \mathcal{E})^2}$ может быть распространен практически без изменений на более общие и важные случаи. Выделим, например, малую часть (подсистему) изотропной среды (жидкости или газа), находящуюся в статистическом равновесии со всей средой, температура T которой поддерживается постоянной. По отношению к выделенной подсистеме окружающая среда играет роль *термостата*. Из-за обмена энергией между термостатом и подсистемой энергия последней будет непрерывно флуктуировать. Беспорядочные изменения энергии подсистемы подчиняются статистическому закону, вполне аналогичному максвелловскому закону распределения кинетической энергии между молекулами. Поэтому среднее значение энергии подсистемы будет выражаться прежней формулой (97.13), где α имеет прежнее значение, а интегрирование в выражении (97.12) производится по многомерному пространству координат и импульсов подсистемы. В этом единственное отличие рассматриваемого случая от предыдущего. Но оно совсем не отражается на последующих выкладках. Поэтому окончательный результат (97.15) применим к рассматриваемой подсистеме без всяких изменений.

Результат (97.15) остается верным и в квантовой статистике. Чтобы убедиться в этом, достаточно заменить интеграл (97.12) суммой

$$Z = \sum g_i \exp(-\alpha \mathcal{E}_i),$$

где \mathcal{E}_i — энергии квантовых уровней подсистемы, а g_i — кратности этих уровней. Суммирование производится по всем квантовым состояниям подсистемы (см. т. II, § 85).

В случае макроскопической подсистемы, объем которой поддерживается постоянным, $\bar{\mathcal{E}}$ имеет смысл *внутренней энергии подсистемы*, а $d\bar{\mathcal{E}}/dT$ — ее

теплоемкости C_V при постоянном объеме. Тогда из формулы (97,15) получается

$$\overline{(\Delta \mathcal{E}^2)}_V = kT^2 C_V. \quad (97.17)$$

Значок V слева указывает на то, что величина $\overline{(\Delta \mathcal{E}^2)}_V$ есть средний квадрат флуктуации энергии подсистемы при сохранении ее объема V постоянным.

7. Рассмотрим теперь *флуктуации энтальпии* I подсистемы. Для этого воспользуемся следующим искусственным приемом. Предположим, что подсистема заключена в оболочку с идеально проводящими подвижными стенками, так что объем подсистемы не сохраняется постоянным. Пусть оболочка снаружи подвергается действию постоянных внешних сил, поддерживающих внешнее давление P постоянным. Эти силы увеличивают потенциальную энергию подсистемы на величину PV . Если под \mathcal{E} понимать ту же энергию, что и в предыдущем выводе, то с учетом дополнительной потенциальной энергии PV среднее значение полной энергии подсистемы будет $\mathcal{E} + PV$. Но это есть энтальпия подсистемы I . Все предыдущие рассуждения можно повторить без изменений, заменив \mathcal{E} на $\mathcal{E} + PV$. В результате вместо формулы (97,15) получится

$$\overline{(\Delta I^2)}_P = kT^2 \frac{dI}{dT}. \quad (97.18)$$

Но при $P = \text{const}$ производная dI/dT есть теплоемкость C_P подсистемы при постоянном давлении, а потому

$$\overline{(\Delta I^2)}_P = kT^2 C_P. \quad (97.19)$$

8. Распространим теперь термодинамический метод вычисления флуктуаций, изложенный выше, на *любые величины*, характеризующие макроскопические свойства подсистем. Ограничимся при этом изотропными телами. Для них любая термодинамическая величина в состоянии термодинамического равновесия есть функция двух других термодинамических величин, которые могут быть приняты за *независимые переменные*. Термодинамические величины макроскопических подсистем хотя и испытывают флуктуации, но в случае малости таких подсистем их мгновенные состояния *практически равновесны*. Они также определяются двумя независимыми переменными. Поэтому задача сводится к вычислению тепловых флуктуаций таких двух независимых переменных. В окончательном результате, определяющем значение среднего квадрата той или иной флуктуации, необходимо указывать, какая из двух величин, выбранных для характеристики состояния подсистемы, *поддерживается постоянной*. Иначе самый результат будет неопределенным, а потому и бессмысленным.

Покажем на примерах, как применяется изложенный метод к вычислению флуктуаций различных физических величин.

Начнем с флуктуаций температуры, предполагая, что рассматриваемая макроскопическая подсистема находится в тепловом контакте с термостатом. Считая температуру подсистемы функцией независимых переменных V и \mathcal{E} , напишем

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{\mathcal{E}} \Delta V + \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{E}} \right)_V \Delta \mathcal{E}.$$

В силу независимости V и \mathcal{E} имеем: $\overline{\Delta V \cdot \Delta \mathcal{E}} = 0$, а потому

$$\overline{(\Delta T)^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{\mathcal{E}}^2 \overline{(\Delta V)^2} + \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{E}} \right)_V^2 \overline{(\Delta \mathcal{E})^2}.$$

При постоянном объеме производная $(\partial \mathcal{E} / \partial T)_V$ есть теплоемкость подсистемы C_V . Тогда из формулы (97,17) находим

$$\overline{(\Delta T^2)}_V = \frac{1}{C_V^2} \overline{(\Delta \mathcal{E}^2)}_V = \frac{kT^2}{C_V}. \quad (97.20)$$

Вычислим теперь флуктуации энтропии S подсистемы. В качестве независимых переменных выберем V и \mathcal{E} . Рассуждая как в предыдущем примере, напишем

$$\overline{\Delta V \cdot \Delta \mathcal{E}} = 0, \quad (\overline{\Delta S^2})_V = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} \right)_V^2 (\overline{\Delta \mathcal{E}^2})_V.$$

Так как $\partial S / \partial \mathcal{E} = 1/T$, то с учетом (97.17)

$$(\overline{\Delta S^2})_V = kC_V. \quad (97.21)$$

Если бы за независимые переменные были приняты P и I , то получилось бы

$$(\overline{\Delta S^2})_P = kC_P. \quad (97.22)$$

Рассмотрим теперь флуктуации давления P . Примем за независимые переменные V и T . Тогда

$$\overline{\Delta V \cdot \Delta T} = 0, \quad (\overline{\Delta P^2})_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^2 (\overline{\Delta V^2})_T,$$

или на основании формулы (97.9)

$$(\overline{\Delta P^2})_T = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (97.23)$$

Приняв за независимые переменные P и S , мы получили бы

$$(\overline{\Delta P^2})_S = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\gamma kT \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (97.24)$$

где $\gamma = C_P / C_V$. При этом было использовано термодинамическое соотношение

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S / \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \gamma \quad (\text{см. т. II, § 47}).$$

Вычислим, наконец, флуктуации плотности вещества ρ в объеме V . Задача сводится просто к преобразованию формулы (97.9). Прежде всего заметим, что величина $V \partial P / \partial V$ не зависит от величины объема V . Поэтому в таком выражении V можно заменить удельным объемом вещества v . Тогда

$$(\overline{\Delta V^2})_T = - \frac{VkT}{v (\partial P / \partial v)_T}.$$

Так как масса вещества $V\rho$ в объеме V остается постоянной, то $V \Delta \rho + \rho \Delta V = 0$,

Следовательно, $(\Delta \rho)^2 = \left(\frac{\rho}{V} \right)^2 (\Delta V)^2$, а потому

$$V (\overline{\Delta \rho^2})_T = - \frac{\rho^2 kT}{v (\partial P / \partial v)_T}. \quad (97.25)$$

Чем меньше объем V , тем больше относительные флуктуации плотности в нем.

§ 98. Рассеяние света

1. В прозрачной однородной среде бегущая плоская волна распространяется только в прямом направлении, не испытывая рассеяния в стороны. (Мы отвлекаемся от дифракции, предполагая, что ширина фронта волны достаточно велика, а следовательно, угол дифракционной расходимости мал.) Допустим теперь, что оптическая однородность среды нарушена, например множеством мельчайших частиц постороннего вещества, беспорядочно распределенных по объему среды. Примерами могут служить пыльный воздух,