СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
Лекция 7 Флуктуации.

Образовский Е. Г.

26 октября 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- **флуктуации энергии и числа частиц**

План лекции:

- **флуктуации энергии и числа частиц**
- **флуктуации основных термодинамических величин**

До сих пор мы интересовались только средними значениями термодинамических величин, приведя в самом начале оценки, показывающие что для макроскопических тел, содержащих большое число частиц N, относительные флуктуации имеют порядок $N^{-1/2}$. Рассмотрим теперь количественные результаты для флуктуаций.

Флуктуации энергии в каноническом ансамбле.

Используя выражение для статистической суммы

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}, \tag{1}$$

мы можем записать среднее значение энергии системы E в виде

$$\bar{E} = \frac{1}{Z}\sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) \tag{2}$$

Флуктуации принято характеризовать среднеквадратичным отклонением от среднего значения, например

$$\overline{\Delta E^2} = \overline{\left(E - \bar{E}\right)^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 \tag{3}$$

флуктуации

По определению

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z}\sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}\right) \qquad (4)$$

Замечая, что

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right) = \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 - \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}\right) = \bar{E}^2 - \overline{E^2} \qquad (5)$$

имеем

$$\overline{\Delta E^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = C_v T^2 \qquad (6)$$

Относительные среднеквадратичные флуктуации для тела с теплоемкостью C_v равны

$$\frac{\overline{\Delta E^2}}{\bar{E}^2} = \frac{1}{C_v}. \qquad (7)$$

Используя это выражение, находим для идеального больцмановского газа

$$\frac{\overline{\Delta E^2}}{\bar{E}^2} = \frac{2}{3N}, \tag{8}$$

а для колебаний решетки в твердом теле, для которых мы нашли теплоемкость, $(T \ll \theta_D)$

$$\frac{\overline{\Delta E^2}}{\bar{E}^2} \sim \frac{1}{N}\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3. \tag{9}$$

Видно, что с понижением температуры флуктуации средней энергии растут.

Флуктуации числа частиц в большом каноническом ансамбле.

Совершенно аналогично предыдущему из определения большой статистической суммы

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} e^{-\beta F} \tag{10}$$

имеем ряд равенств

$$\bar{N} = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta\mu N} e^{-\beta F} = \frac{1}{\beta Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \mu} \right), \tag{11}$$

$$\overline{N^2} = \frac{1}{\beta^2 Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \mu^2} \right) = \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \mu} \right) + \frac{1}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \mu} \right)^2 \right], \tag{12}$$

откуда

$$\overline{\Delta N^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2 = \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial (\beta\mu)^2} = T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right). \tag{13}$$

флуктуации

Поскольку для идеального больцмановского газа

$$\mu = -T \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \tag{14}$$

то

$$\frac{\overline{\Delta N^2}}{\bar{N}^2} = \frac{1}{\bar{N}} \tag{15}$$

Для идеального ферми-газа ($T \ll \mu$)

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{\bar{N}}{V} \right)^{2/3} \tag{16}$$

следовательно

$$\frac{\overline{\Delta N^2}}{\bar{N}^2} = \frac{3T}{2\bar{N}\mu} \sim \frac{T}{\bar{N}^{5/3}}, \tag{17}$$

т.е. относительные флуктуации числа ферми-частиц стремятся к нулю с понижением температуры и убывают с ростом полного числа частиц в системе гораздо быстрее чем для больцмановского газа.

Если рассмотреть в качестве системы один i-ый уровень энергии, то флуктуации числа заполнения этого уровня для статистик Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна со средними значениями чисел заполнения

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} \pm 1} \tag{18}$$

получаются равными

$$\overline{\Delta n_i^2} = n_i (1 \mp n_i) \tag{19}$$

Для ферми-газа при $T \ll \mu$ флуктуации значительны только для уровней, лежащих вблизи поверхности Ферми.

флуктуации

Для бозе-газа флуктуации велики, в частности, флуктуации числа частиц на основном состоянии очень большие для температур ниже точки бозе-конденсации.
С другой стороны, если мы рассматриваем систему с постоянным числом частиц, (т.е. канонический ансамбль) флуктуации на основном состоянии должны убывать с понижением температуры.

флуктуации

флуктуации

Флуктуации числа частиц больцмановского газа в выделенном объеме.

Найдем вероятность $P(N, V)$ что в объеме V будет находится N частиц при заданной средней плотности n_0.

Составим дифференциальное уравнение, записывая равенство

$$P(N, V+dV) = P(N-1, V)\,(n_0 dV)+P(N, V)\,(1 - n_0 dV)+O(dV^2), \tag{20}$$

где первый член в правой части есть произведение вероятности найти в объеме V число частиц $N-1$ на вероятность найти в физически бесконечно малом объеме dV одну частицу (поскольку $1/n_0$ – есть средний объем, приходящийся на одну частицу), а второй член имеет столь же очевидную физическую интерпретацию; посредством $O(dV^2)$ обозначены члены более высокого порядка малости, учитывающие возможность обнаружить в объеме dV две и более частиц.

Тогда

$$\frac{\partial P(N,V)}{\partial V} = -n_0\left[P(N,V) - P(N-1,V)\right]. \qquad (21)$$

Для частного случая вероятности $P(0,V)$ не найти ни одной частицы в объеме V уравнение принимает вид

$$\frac{\partial P(0,V)}{\partial V} = -n_0 P(0,V) \qquad (22)$$

и имеет решение

$$P(0,V) = e^{-n_0 V} \qquad (23)$$

В общем случае для производящей функции моментов

$$\phi(z, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N P(N, V), \tag{24}$$

имеющей нормировку

$$\phi(z = 1, V) = \sum_{N=0}^{\infty} P(N, V) = 1, \tag{25}$$

имеем уравнение

$$\frac{\partial \phi(z, V)}{\partial V} = n_0 \phi(z, V)(z - 1) \tag{26}$$

решением которого является

$$\phi(z, V) = e^{n_0 V(z-1)} \tag{27}$$

Следовательно мы получаем распределение Пуассона

$$P(N,V) = \frac{\bar{N}^N}{N!} e^{-\bar{N}}, \tag{28}$$

где $\bar{N} = n_0 V$ - среднее ожидаемое число частиц в объеме V.
Также легко находится среднеквадратичное отклонение
$\langle (N - \bar{N})^2 \rangle = \bar{N}$.

В пределе $\bar{N} \gg 1$ получается гауссово распределение. Действительно, представим $\bar{N}^N/N!$ в виде

$$\frac{\bar{N}^N}{N!} = e^{N\ln(\bar{N}) - \ln N!}$$

Функция $f(N) = N\ln(\bar{N}) - \ln N!$ имеет максимум при $N = N_0$, определяемый из условия $df/dN \approx \ln \bar{N} - \ln N_0 = 0$. Тогда, разлагая $f(N)$ в ряд до второго порядка вблизи максимума, получаем

$$P(N, V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} e^{-(N-\bar{N})^2/2\bar{N}}, \tag{29}$$

где пред экспоненциальный множитель получен из условия нормировки.

флуктуации

Флуктуации основных термодинамических величин.

Напомним вывод общей формулы для вероятности флуктуаций, рассматривая нашу систему в контакте с термостатом, параметры которого характеризуются температурой T_0 и давлением P_0. Рассматривая интересующую нас систему плюс термостат как большую замкнутую систему мы можем написать для вероятности флуктуации $w \sim \exp(\Delta S_t)$, где ΔS_t – полное изменение энтропии большой замкнутой системы. Вспоминая как это делалось при рассмотрении фазовых переходов, мы можем выразить изменение полной энтропии через изменения параметров интересующей нас системы

$$\Delta S_t = -\frac{1}{T_0}(\Delta E + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S). \tag{30}$$

Разлагая изменение энергии до второго порядка малости по ΔS, ΔV, получаем общую формулу для вероятности флуктуаций термодинамических величин

$$w \sim \exp(\Delta S_t) = \exp\left[\frac{1}{2T_0}(\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S)\right]. \qquad (31)$$

Раскладывая изменение энергии до второго порядка малости по изменениям объема и энтропии, получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Delta V + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \Delta S - T_0 \delta S + P_0 \delta V +$$

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \Delta V^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \Delta S^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) \Delta V \Delta S\right]. \tag{32}$$

Линейные члены сокращаются. Запишем

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V, \tag{33}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \tag{34}$$

Выражение

$$\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \Delta V^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \Delta S^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)\Delta V \Delta S\right] \quad (35)$$

перепишем в виде

$$\Delta V\left[-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \Delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \Delta S\right] + \Delta S\left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \Delta V\right]$$

$$= -\Delta P \Delta V + \Delta T \Delta S. \quad (36)$$

Получаем общую формулу для вероятности флуктуаций термодинамических величин

$$w \sim \exp(\Delta S_t) = \exp\left[\frac{1}{2T_0}(\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S)\right]. \quad (37)$$

Для описания термодинамической системы нужны две переменные. Выберем в качестве таковых объем V и температуру T. Тогда

$$\Delta S = \frac{C_v}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V, \quad \Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V, \tag{38}$$

так что

$$w \sim \exp\left[-\frac{1}{2T_0}\left(\frac{C_v}{T_0}(\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right)\right]. \tag{39}$$

Из этого выражения следует, что

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{T_0^2}{C_v}, \quad \overline{(\Delta V)^2} = -T_0\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad \overline{\Delta T \Delta V} = 0. \tag{40}$$

Полученных результатов достаточно для нахождения средних от флуктуаций других термодинамических переменных. Например,

$$\overline{\Delta T \Delta P} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V (\Delta T)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \overline{\Delta T \Delta V} = \frac{T^2}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V > 0. \tag{41}$$

Естественно, что положительные флуктуации температуры сопровождаются положительными флуктуациями давления и наоборот.

$$\overline{\Delta V \Delta P} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \overline{(\Delta V)^2} = -T \tag{42}$$

Опять очевидно, что увеличение объема приведет к уменьшению давления.

$$\overline{\Delta V \Delta S} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \overline{(\Delta V)^2} = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > 0, \tag{43}$$

$$\overline{\Delta T \Delta S} = \frac{C_v}{T}\overline{(\Delta T)^2} = T > 0 \tag{44}$$

Последние два результата можно понять, вспоминая что при увеличении как температуры так и объема энтропия возрастает.

Случай $V = Const$, флуктуирует число частиц

$$w \sim \exp\left[-\frac{1}{2T_0}(\Delta T \Delta S + \Delta\mu\Delta N)\right]. \tag{45}$$

Выберем в качестве независимых переменных число частиц N и температуру T. Тогда

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,T} \Delta N, \tag{46}$$

$$\Delta \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} \Delta N. \tag{47}$$

Из

$$dE = TdS + \mu dN, \quad \to \quad \frac{\partial(T,S)}{\partial(N,\mu)} = 1, \tag{48}$$

так что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,T} = \frac{\partial(S,T)}{\partial(N,T)} = \frac{\partial(\mu,N)}{\partial(N,T)} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}. \tag{49}$$

Тогда

$$\Delta T \Delta S + \Delta\mu\Delta N = \frac{C_{V,N}}{T}\Delta T^2 + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}\Delta N^2. \qquad (50)$$

Значит

$$\langle\Delta T^2\rangle = \frac{T^2}{C_{V,N}}, \quad \langle\Delta N^2\rangle = T\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V}, \quad \langle\Delta T\Delta N\rangle = 0. \quad (51)$$

Общий случай гауссова распределения для двух переменных

$$w \sim \exp\left[-\frac{1}{2}\alpha x^2 - \beta xy - \frac{1}{2}\gamma y^2\right]. \qquad (52)$$

Средние значения

$$\langle x^2\rangle = -2\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln Z, \quad \langle y^2\rangle = -2\frac{\partial}{\partial\gamma}\ln Z, \quad \langle xy\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z, \qquad (53)$$

где

$$Z = \int dx \int dy e^{-\alpha x^2/2 - \beta xy - \gamma y^2/2} = \frac{2\pi}{\sqrt{\alpha\gamma - \beta^2}}. \qquad (54)$$

В итоге

$$\langle x^2\rangle = \frac{\gamma}{\alpha\gamma - \beta^2}, \quad \langle y^2\rangle = \frac{\alpha}{\alpha\gamma - \beta^2}, \quad \langle xy\rangle = \frac{-\beta}{\alpha\gamma - \beta^2}. \qquad (55)$$

Общее гауссово распределение

$$w \sim \exp\left[-\frac{1}{2}\tilde{s}\hat{A}s\right], \tag{56}$$

где $\hat{A}$ симметричная матрица и

$$\tilde{s}\hat{A}s = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} s_i A_{ij} s_j. \tag{57}$$

Средние значения вида $\langle s_i s_j \rangle$ можно найти из

$$\langle s_i s_j \rangle = \frac{\partial}{\partial h_i}\frac{\partial}{\partial h_j} C \int e^{-(1/2)\tilde{s}\hat{A}s + \tilde{s}h} \prod_{i=1}^{n} ds_i \Big|_{h=0}, \tag{58}$$

где C нормировочная константа, а

$$\tilde{s}h = \sum_{i=1}^{n} s_i h_i. \tag{59}$$

Преобразуем интеграл, сдвинув переменные интегрирования

$$s \to s' + \hat{B}h. \tag{60}$$

При выборе $\hat{B} = \hat{A}^{-1}$ получим

$$-\frac{1}{2}\tilde{s}\hat{A}s + \tilde{s}h = -\frac{1}{2}\tilde{s}'\hat{A}s' + \frac{1}{2}\tilde{h}\hat{A}^{-1}h. \tag{61}$$

Значит

$$C\int e^{-(1/2)\tilde{s}\hat{A}s + \tilde{s}h}\prod_{i=1}^{n} ds_i = e^{\tilde{h}\hat{A}^{-1}h/2}. \tag{62}$$

В итоге

$$\langle s_i s_j \rangle = \left(\hat{A}^{-1}\right)_{ij}. \tag{63}$$

Для двух переменных

$$\frac{1}{2}\alpha x^2 + \beta xy + \frac{1}{2}\gamma y^2 = \frac{1}{2}\tilde{s}\hat{A}s \equiv \frac{1}{2}(x,y)\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \gamma \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}. \quad (64)$$

Тогда

$$\hat{A}^{-1} = \frac{1}{\alpha\gamma - \beta^2}\begin{pmatrix} \gamma & -\beta \\ -\beta & \alpha \end{pmatrix}, \quad (65)$$

так что снова

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\gamma}{\alpha\gamma - \beta^2}, \quad \langle y^2 \rangle = \frac{\alpha}{\alpha\gamma - \beta^2}, \quad \langle xy \rangle = \frac{-\beta}{\alpha\gamma - \beta^2}. \quad (66)$$