

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Термодинамические флуктуации
в подходах Гиббса и Эйнштейна

Ю.Г. Рудой, А.Д. Суханов

Проведен сравнительный анализ описания термодинамических флуктуаций в статистической механике (подход Гиббса) и статистической термодинамике (подход Эйнштейна). Получено решение проблем Гиббса и Эйнштейна, возникающих при вычислении флуктуаций давления в ограниченной макроскопической системе, находящейся в тепловом равновесии или вблизи него. Дана современная формулировка подхода Гиббса, позволяющая вычислять равновесные флуктуации давления без каких-либо дополнительных предположений. С этой целью проведено доказательство обобщенных теорем Боголюбова–Зубарева и Гельмана–Фейнмана для классического и квантового описаний макросистемы. Разработана статистическая версия подхода Эйнштейна, показывающая, что результаты расчета флуктуаций давления в двух подходах принципиально различны. Продемонстрированы как "генетическая" связь подходов Гиббса и Эйнштейна, так и концептуальное различие их физических основ. Полученные результаты, справедливые для любой термодинамической системы, иллюстрируются на примере идеального газа микрочастиц в невырожденном режиме в рамках классического и квантового описаний. На основе результатов работы обсуждается соответствие между микро- и макроописаниями физического объекта, а также перспективы развития статистической термодинамики.

PACS numbers: 05.20.Gg, 05.30.Ch, **05.40. – a**, 05.70.Ce

Содержание

1. Введение (1265).

- 1.1. Два подхода к описанию термодинамических флуктуаций.
- 1.2. Проблемы Гиббса и Эйнштейна для флуктуаций давления.
- 1.3. Краткий обзор литературы.

2. Основные элементы подхода Гиббса для канонического ансамбля (1268).

- 2.1. Динамические величины и динамические уравнения состояния.
- 2.2. Давление и сжимаемость как квазидинамические величины.
- 2.3. Средние значения и термодинамические уравнения состояния.
- 2.4. Флуктуации и корреляционные функции.

3. Равновесные флуктуации давления в подходе Гиббса (1274).

- 3.1. ДУС при классическом описании. Обобщение теоремы Боголюбова–Зубарева.
- 3.2. ДУС при квантовом описании. Обобщение теоремы Гельмана–Фейнмана.
- 3.3. ТДУС и ФД для идеального газа в невырожденном режиме. Решение проблемы Гиббса.

4. Основные элементы подхода Эйнштейна и его "генетическая" связь с подходом Гиббса (1280).

- 4.1. Средние значения и флуктуации G-переменных в обобщен-

ном ансамбле Гиббса. 4.2. "Стохастизация" термодинамических параметров: от Гиббса к Эйнштейну. 4.3. Функция распределения флуктуаций в подходе Эйнштейна.

5. Квазиравновесные флуктуации давления в подходе Эйнштейна (1285).

- 5.1. Флуктуации и корреляционные функции. Переход от G- к E-переменным.
- 5.2. Статистический метод расчета ФД. Решение проблемы Эйнштейна.
- 5.3. Термодинамический метод расчета ФД.

6. Заключение (1291).

- 6.1. Основные результаты.
- 6.2. Перспективы развития статистической термодинамики.

7. Приложение. Доказательство обобщенной теоремы Боголюбова–Зубарева (1294).

Список литературы (1295).

1. Введение

Развитие физики на мезоскопическом уровне и ее приложений (прежде всего в области нанотехнологий) связано с возрастанием интереса к изучению все более хаотических (в том числе низкоразмерных) систем (см., например, [1]). Для подобных систем даже в тепловом равновесии или вблизи него весьма существенны флуктуации физических величин.

Разумно предположить, что место физики флуктуаций в будущем станет еще более значительным. Между тем с теоретической точки зрения ситуацию с описанием флуктуаций еще нельзя считать вполне удовлетворительной.

Ю.Г. Рудой, А.Д. Суханов. Российский университет дружбы народов, 117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая 6, Российская Федерация
Тел./Факс: (7-095) 952-35-83
E-mail: ogol@oldi.ru; ogol@mx.pfu.edu.ru

Статья поступила 17 июля 2000 г.,
после доработки 27 октября 2000 г.

Если даже отвлечься от нерешенной пока проблемы взаимосвязи квантоводинамических и термодинамических флуктуаций, следует признать, что последовательное описание собственно термодинамических флуктуаций физических величин, характеризующих макросистему в тепловом равновесии или вблизи него, по существу отсутствует.

1.1. Два подхода к описанию термодинамических флуктуаций

Принято считать, что термодинамические флуктуации могут быть найдены на основе двух альтернативных подходов: *статистической механики*, или подхода Гиббса [2], и *статистической термодинамики*, или подхода Эйнштейна [3] (последний иногда не вполне точно называют квазитермодинамической теорией флуктуаций). Несмотря на обилие существующих монографий и учебников по статистической физике (см., например, [6, 7, 11, 13–32]) сравнительный анализ и сопоставление этих подходов в целом практически отсутствуют. Вместе с тем физические результаты этих подходов далеко не всегда совпадают друг с другом. Так, оба подхода дают одинаковые результаты для дисперсий экстенсивных термодинамических величин, но различные — для интенсивных.

При внимательном анализе становится ясно, что подобное несовпадение не является ни ошибочным, ни случайным. Оно с необходимостью следует из различия концептуальных основ обоих подходов, несмотря на то, что оба подхода являются по своей природе статистическими. Прежде всего, в отличие от подхода Эйнштейна "ансамблевая" идеология подхода Гиббса исключает ситуации, при которых в состоянии теплового равновесия макросистемы и термостата могут флуктуировать сразу оба термодинамически сопряженных макроскопических параметра (например, энергия и температура, объем и давление и т.п.)¹. Другое важное отличие состоит в том, что сами флуктуации происходят в совершенно различных "пространствах событий": в микроскопическом фазовом пространстве по Гиббсу и в пространстве термодинамических макропараметров по Эйнштейну.

Кроме того, подходы Гиббса и Эйнштейна существенно различаются трактовкой самого понятия теплового равновесия, или нулевого начала термодинамики (по-видимому, впервые на это указал Планк [6]). В отличие от подхода Гиббса в подходе Эйнштейна не требуется точного совпадения интенсивных термодинамических параметров макросистемы и термостата. Согласно подходу Эйнштейна эти параметры у макросистемы флуктуируют, а у термостата нет, так что достаточно их совпадения лишь в среднем.

Различие между подходами Гиббса и Эйнштейна выглядит еще более явным благодаря тому, что общепринятые способы получения статистических функций распределения, описывающих эти подходы, существенно различны: динамический способ используется для подхода Гиббса, термодинамический — для подхода Эйнштейна.

В связи с этим представляется актуальным обсуждение затронутого круга вопросов, причем основное внимание уделяется, с одной стороны, выяснению концеп-

туальных различий между подходами Гиббса и Эйнштейна, а с другой — установлению "генетической" связи между ними. Обсуждается также применимость этих подходов к описанию *реальных стохастических* макросистем в состояниях, близких к тепловому равновесию.

В качестве наиболее характерного объекта для конкретного анализа сходства и различия подходов Гиббса и Эйнштейна в данной работе выбраны флуктуации давления (ФД). Это связано с тем, что именно давление (в отличие, например, от температуры или химического потенциала) имеет наиболее ясный и хорошо определенный физический смысл и механический "прообраз". Кроме того, как показано в разделе 1.2, рассмотрение ФД представляет и самостоятельный интерес.

1.2. Проблемы Гиббса и Эйнштейна для флуктуаций давления

Согласно общим принципам статистического описания равновесных макросистем абсолютная *дисперсия давления* определяется следующим образом:

$$\overline{(\Delta P)^2} \equiv \overline{(P - \bar{P})^2} = \bar{P}^2 - \bar{P}^2, \quad (1.1)$$

где черта сверху обозначает операцию усреднения по функции распределения, используемой в подходах Гиббса или Эйнштейна (в необходимых случаях это будет указываться явно с помощью индекса "G" или "E" соответственно).

Оба подхода различаются физическим смыслом давления P еще до операции усреднения: в подходе Гиббса оно является, как правило, *динамической*, а в подходе Эйнштейна — *термодинамической* величиной. Кроме того, в этих подходах существенно различный смысл имеет и сама операция усреднения (подробнее см. в разделе 4).

В литературе (см. раздел 1.3) до настоящего времени отсутствует единообразие в способах вычисления дисперсии давления (1.1) даже для идеального газа микрочастиц при классическом описании в невырожденном режиме. Имеющиеся результаты в рамках подхода Гиббса весьма противоречивы и не согласуются с результатами в рамках подхода Эйнштейна.

Нахождение ФД для макросистем является действительно нетривиальной задачей и приводит к двум проблемам, которые естественно называть *проблемой Гиббса* и *проблемой Эйнштейна*.

В рамках подхода Гиббса дисперсия давления (1.1) определяется соотношением (его вывод см. в разделе 2.4)

$$\overline{(\Delta P)^2}^G = \frac{1}{\beta} (\chi_T^{(P)} + \bar{P}). \quad (1.2)$$

В правую часть (1.2) наряду с обычными термодинамическими средними — изотермической сжимаемостью $\chi_T^{(P)}$ и давлением $\bar{P}$,

$$\chi_T^{(P)} \equiv \left[\frac{\partial \bar{P}}{\partial V} \right]_T = \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 \Phi(\beta, V)}{\partial V^2}, \quad \bar{P} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \Phi(\beta, V)}{\partial V}, \quad (1.3)$$

входит так называемое *нетермодинамическое* среднее

$$\bar{P} = - \frac{\partial \bar{P}}{\partial V} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}_V}{\partial V^2}, \quad (1.4)$$

¹ В связи с этим см., например, дискуссию в [4, 5].

которое, в отличие от величин (1.3), не выражается через функцию Масье–Планка $\Phi(\beta, V)$ и ее производные. Очевидно, для обеспечения термодинамической устойчивости макросистемы должны выполняться неравенства

$$\chi_T^{(P)} < 0, \quad \bar{\Psi} > 0, \quad \bar{\Psi} > |\chi_T^{(P)}|. \quad (1.5)$$

Выражения (1.3) дополняются обычными определениями:

$$\Phi(\beta, V) = \ln \mathcal{Z}(\beta, V), \quad \mathcal{Z}(\beta, V) = \int d\Gamma \exp[-\beta \mathcal{H}_V(\Gamma)], \quad (1.6)$$

где $\mathcal{Z}(\beta, V)$ — статистический интеграл, $\mathcal{H}_V(\Gamma)$ — функция Гамильтона, Γ — совокупность аргументов, определяющих фазовое пространство макросистемы в классическом случае; величины $\beta = 1/k_B T$ и V имеют смысл обратной температуры (термодинамического параметра) и объема (механического внешнего параметра). Выражение (1.2) остается в силе и в квантовом случае, когда $\mathcal{Z}(\beta, V)$ представляет собой статистическую сумму, а $\hat{\mathcal{H}}_V$ — гамильтониан макросистемы.

Проблема Гиббса для ФД состоит в том, можно ли (и если да, то каким образом) вычислить нетермодинамическое среднее (1.4), оставаясь в рамках подхода Гиббса без привлечения каких-либо дополнительных предположений.

Проблема Эйнштейна для ФД состоит в том, что в рамках подхода Эйнштейна для дисперсии давления (1.1), как показали Ландау и Лифшиц [7], получается выражение

$$\overline{(\Delta P)^2}^E = -\frac{1}{\beta} \chi_S^{(P)}, \quad (1.7)$$

существенно отличающееся от (1.2) как по структуре, так и по численному значению (по-видимому, впервые на это различие обратил внимание Мюнстер [8]). В отличие от (1.2) выражение (1.7) содержит только термодинамическое среднее — адиабатическую сжимаемость

$$\chi_S^{(P)} \equiv \left[\frac{\partial \bar{P}}{\partial V} \right]_S = \gamma \left[\frac{\partial \bar{P}}{\partial V} \right]_T, \quad \chi_S^{(P)} < 0, \quad (1.8)$$

где $\gamma = C_P/C_V > 1$ — коэффициент Пуассона, причем оказывается, что всегда

$$\overline{(\Delta P)^2}^E > \overline{(\Delta P)^2}^G. \quad (1.9)$$

Следует подчеркнуть, что проблемы Гиббса и Эйнштейна для ФД имеют место даже для простейшей макросистемы — идеального газа (которым мы ограничимся при получении конкретных результатов). Существующая ситуация с решением этих проблем весьма далека от удовлетворительной (см. раздел 1.3). Цель данной работы состоит в последовательном анализе проблем Гиббса и Эйнштейна и предложении конструктивных методов их решения. При этом, как будет видно из дальнейшего изложения, трудности связаны не только с техническими аспектами вычислений, но также с концептуальными основами обоих подходов и возможностью установления взаимосвязи между ними.

Основная часть работы, следующая за вводным разделом 1, построена таким образом. В разделе 2 дана краткая сводка основных элементов подхода Гиббса, в

том числе связь динамических и термодинамических величин (разделы 2.1 и 2.3), а также объединенная лемма Гиббса для корреляционных функций флуктуаций физических величин (раздел 2.4). Особое внимание уделено корректному определению (раздел 2.2) давления P и сжимаемости Ψ как *квазидинамических* величин (по аналогии с квазисредними величинами в смысле Боголюбова [9]). В этом случае роль внешнего поля, снимающего пространственное вырождение состояния макросистемы, играет сингулярный потенциал ограничивающих эту систему стенок "ящика", причем явный вид этого потенциала нигде не используется (достаточно лишь его "проекционного" свойства).

В разделе 3 введены и явно построены динамические уравнения состояния (ДУС), связывающие давление и сжимаемость с функцией Гамильтона или гамильтонианом макросистемы (при классическом и квантовом описании соответственно). С этой целью дано обобщение теорем Боголюбова–Зубарева [10, 11] и Гельмана–Фейнмана [12, 13] (разделы 3.1 и 3.2). Статистическое усреднение ДУС (раздел 3.3) приводит к термодинамическим уравнениям состояния (ТДУС), что позволяет решить проблему Гиббса.

В разделе 4 изложен подход Эйнштейна и установлена его "генетическая" связь с подходом Гиббса (в предположении о независимости набора интенсивных параметров). Основным элементом такой связи является "стохастизация" сопряженных термодинамических параметров при переходе "от Гиббса к Эйнштейну" (раздел 4.2).

В разделе 5 результаты раздела 4 обобщены на случай зависимых интенсивных макропараметров, определяющих исходный ансамбль Гиббса. В разделе 5.1 получены "рабочие" выражения для корреляционных функций и дисперсий экстенсивных макропараметров (совпадающих для подходов Гиббса и Эйнштейна), а также для корреляционных функций и дисперсий интенсивных макропараметров в подходе Эйнштейна.

На этой основе в разделе 5.2 даны решение проблемы Эйнштейна для ФД в случае идеального газа и анализ физических причин расхождения ФД в двух подходах. С этой целью проведен оригинальный расчет ФД статистическим методом с использованием лишь ТДУС макросистемы. В разделе 5.3 проведено сравнение этих результатов с полученными в [7] традиционным термодинамическим методом расчета ФД, а также найдены поправки к ФД, возникающие при переходе от чисто классического описания при $T \gg T_0$ к учету низших квантовых (обменных) поправок при $T \gtrsim T_0$, где T_0 — температура вырождения идеального газа.

В заключении (раздел 6) представлены общие выводы, относящиеся к перспективе применения подходов Гиббса и Эйнштейна для описания квазиравновесных состояний стохастических макросистем. Это обсуждение особенно актуально в контексте активно ведущейся в литературе дискуссии о взаимосвязи статистической механики и статистической термодинамики.

В приложении (раздел 7) дано доказательство обобщенной теоремы Боголюбова–Зубарева и вывод классических ДУС.

1.3. Краткий обзор литературы

Общий вопрос о флуктуациях физических величин в равновесных и квазиравновесных состояниях макросистем рассматривается практически во всех известных

руководствах по статистической физике (см., например, [6–8, 11, 14–32]). Однако характер рассмотрения этого вопроса в целом (и применительно к ФД в частности) весьма различен.

В ряде упомянутых источников [6, 11, 14, 16–22] рассматриваются подходы Гиббса и Эйнштейна, в [7, 15] — только подход Эйнштейна. Однако в [6, 11, 15, 20] ФД не рассматриваются вообще, а в [7, 14, 16–19, 21, 22] они вычисляются только по Эйнштейну и притом только термодинамическим методом расчета.

Таким образом, очевидно, что ни одна из сформулированных в разделе 1.2 проблем в указанных изложениях не возникает.

В ряде других источников [8, 23–32] флуктуации рассматриваются лишь в рамках подхода Гиббса, причем в [23, 24, 26–29] ФД вообще не вычисляются, а в [8, 25, 30–32] проблема Гиббса, хотя и ставится, но, на наш взгляд, адекватного решения не находит. Что же касается проблемы Эйнштейна, то из известных нам источников она формулируется (без каких-либо попыток ее решения) только в [8].

Рассмотрим несколько подробнее, каким образом предлагалось решить проблему Гиббса в оригинальных работах [32–34], на которых фактически основано изложение в книгах [8, 31]. Трудность прямого решения проблемы Гиббса в рамках самого подхода Гиббса вынудила авторов работ [32–34] (и ряда других) вводить различные дополнительные предположения и технические приемы. Более того, в [28] утверждается, что ФД могут быть найдены лишь с применением методов теории случайных процессов, а в [35] вообще ставится под сомнение существование равновесных ФД.

В работах [32–34] фактически предлагалось отказаться от ансамблевого подхода Гиббса и вернуться к чисто механическому подходу Бернулли, т.е. непосредственно рассматривать акты соударений частиц идеального газа со стенками сосуда (для простоты — кубического "ящика"). При этом, согласно [32, 33], существенную роль начинает играть конкретный вид потенциала взаимодействия частиц со стенками сосуда² (различный в работах [32] и [33]). Однако использование модельных потенциалов вместо точного сингулярного потенциала идеализированных стенок "ящика" приводит (после устремления к бесконечности параметров, характеризующих "крутизну" стенок) к появлению хотя и положительных, но расходящихся³ выражений для сжимаемости $\bar{\Psi}$ и к некоторым другим аномалиям. Разумеется, подобные результаты нельзя считать удовлетворительными.

В работах [33, 34] предлагалось изменять объем, двигая стенку ящика с конечной скоростью и сопоставляя ее со скоростью изменения микросостояний частиц, что по существу означает выход за рамки равновесной термодинамики. На этом пути в условиях применимости понятия адиабатических инвариантов Эренфеста

авторами [33, 34] было дано обоснование равенства $\bar{\Psi} = -\chi_S^{(P)} = -\gamma\chi_T^{(P)}$, которое, как показано ниже, справедливо по крайней мере для идеального газа и для этого случая дает решение проблемы Гиббса, однако способ его получения в указанных выше работах находится вне рамок подхода Гиббса.

В дальнейшем [8] также с привлечением дополнительного средства — тождества Гиббса, связывающего средние значения по каноническому и микроканоническому ансамблям, было получено выражение для ФД идеального газа, справедливое лишь при классическом описании.

Из приведенного краткого обзора литературы ясно, что ситуация с проблемами Гиббса и Эйнштейна для ФД весьма запутана, что и послужило первоначальной мотивацией настоящей работы; на наш взгляд, в работе удалось получить достаточно убедительные решения обеих проблем.

2. Основные элементы подхода Гиббса для канонического ансамбля

2.1. Динамические величины и динамические уравнения состояния

Функция Гамильтона и обобщенные силы. Как известно (см., например, работы [2, 7, 11]), динамическое, или чисто механическое, описание адиабатически изолированной макросистемы N взаимодействующих микрочастиц (где $N \gg 1$) строится с использованием определенного набора динамических величин $X_V(\Gamma; \{a\})$, где $\{a\} = (a_1, \dots, a_k, \dots)$ — совокупность механических параметров (как правило, внешних силовых полей), V — объем, занимаемый макросистемой в конфигурационном пространстве; все параметры $\{a\}$ и V задаются внешним окружением макросистемы⁴.

Если макросистема не является адиабатически изолированной, а находится в тепловом равновесии с термостатом, то к числу внешних параметров добавляются термодинамические (например, температура T , химический потенциал μ и т.п.). Однако динамические величины $X_V(\Gamma; \{a\})$ от них, по определению, зависеть не могут (соответствующая зависимость появляется лишь у их средних значений $\bar{X}$; см. раздел 2.2).

Динамический характер величин $X_V(\Gamma; \{a\})$ состоит в том, что все они определены на фазовом пространстве макросистемы $\{\Gamma\}$ (или его части), представляющем собой совокупность всех возможных (или допустимых) значений $2fN$ динамических переменных — канонически сопряженных импульсов $\{p\}$ и координат $\{q\}$. Здесь и далее $f = 1, 2, 3$ — число трансляционных степеней свободы каждой частицы⁵, совпадающее с размерностью конфигурационного пространства; размерности координатной $\{q\}$ и импульсной $\{p\}$ частей фазового пространства $\{\Gamma\}$ одинаковы и равны fN . Если какие-либо ограничения для макросистемы отсутствуют, то все f

² Еще Максвелл при выводе равновесного статистического распределения для идеального газа показал, что вид этого распределения (а следовательно, и всех средних значений) не может зависеть от деталей контактного взаимодействия частиц со стенками сосуда или друг с другом.

³ Следует отметить, что Гиббс [2] допускал возможность "очень больших" (но, по-видимому, все же конечных) значений динамической сжимаемости Ψ (и, соответственно, $\bar{\Psi} > |\chi|$).

⁴ В дальнейшем всюду предполагается выполнение условия $N = \text{const}$, что означает непроницаемость ограничивающих объем V стенок.

⁵ Для простоты предполагается отсутствие у микрочастиц внутренних степеней свободы, однако их учет при условии независимости поступательного и внутренних движений не влияет на полученные в работе результаты.

импульсов и координат ($\alpha = 1, \dots, f$) каждой из N частиц ($i = 1, \dots, N$) принимают все возможные значения:

$$-\infty < p_i^{(\alpha)} < \infty, \quad -\infty < q_i^{(\alpha)} < \infty. \quad (2.1)$$

Квантовыми аналогами динамических величин $X_V(\Gamma; \{a\})$ являются операторы $\hat{X}_V(\{a\})$, действующие в пространстве волновых функций данной макросистемы.

Основной динамической величиной, определяющей, согласно Гиббсу [2], термодинамические свойства макросистемы в состоянии теплового равновесия, является энергия этой системы⁶. При классическом описании энергию системы определяет функция Гамильтона $\mathcal{H}(\Gamma; \{a\})$, а при квантовом⁷ — оператор Гамильтона $\hat{\mathcal{H}}(\hat{q}, \hat{p}, \{a\})$.

Если система является свободной (все $\{a\} = 0$) и неограниченной ($V \rightarrow \infty$), то ее функция Гамильтона $\mathcal{H}^{(0)}(\Gamma) \equiv \mathcal{H}^{(0)}(q, p)$ зависит только от динамических переменных p и q самой системы. При наличии механических внешних параметров, или *обобщенных координат* $\{a\}$, целесообразно ввести канонически сопряженные с ними *обобщенные силы* $\{A\} = (A_1, \dots, A_k, \dots)$:

$$A_k(\Gamma; \{a\}) \equiv - \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma; \{a\})}{\partial a_k}. \quad (2.2)$$

Как правило, в качестве внешних параметров $\{a\}$ выступают однородные статические силовые поля, которые входят в функцию Гамильтона $\mathcal{H}(\Gamma; \{a\})$ линейно. Тогда в соответствии с (2.2)

$$\mathcal{H}(\Gamma; \{a\}) = \mathcal{H}(\Gamma) - \sum_k a_k A_k(\Gamma), \quad (2.3)$$

причем сами обобщенные силы⁸ $A_k(\Gamma)$ уже не зависят от $\{a\}$, так что для любых k и l справедливо равенство

$$\frac{\partial A_k(\Gamma)}{\partial a_l} = - \frac{\partial^2 \mathcal{H}(\Gamma; \{a\})}{\partial a_l \partial a_k} = 0. \quad (2.4)$$

Заметим, что в силу (2.4) и (2.3) определение (2.2) является чисто формальным, поскольку совместно с (2.3) оно дает тождество (удобство (2.2) проявляется лишь при вычислении средних значений обобщенных сил $\bar{A}_k$; см. раздел 2.3). В действительности для величин $A_k(\Gamma)$ (по крайней мере для их значений, приходящихся на единицу объема) в случае полностью свободной макросистемы существует независимое от $\mathcal{H}^{(0)}(\Gamma)$ определение через динамические переменные p, q и какие-либо физические характеристики частиц (заряды, массы, электрические и магнитные дипольные моменты и т.п.). Разумеется, внешнее поле a может влиять на $\bar{A}_k$, так что $\bar{A}_k(a) \neq \bar{A}_k(0)$, но, вообще говоря, $A_k(\Gamma; 0) \neq 0$.

Объем и давление. Термодинамически равновесная макросистема может быть свободной (все $\{a\} = 0$), но обязательно должна быть ограниченной, т.е. иметь

конечный объем V и отделяться от своего окружения (термостата) какими-либо "стенками". Для простоты всюду в дальнейшем конфигурация этих стенок принимается кубической — в виде "ящика" с ребром L ; при этом считается, что стенки допускают тепловой контакт, но непроницаемы для микрочастиц. Это означает, что не вся координатная часть $\{q\}$ фазового пространства становится доступной системе: эта часть разбивается на две области: $\{q\} = \{q\}^{(I)} \oplus \{q\}^{(II)}$, где $\{q\}^{(I)}$ соответствует области внутри "ящика", а $\{q\}^{(II)}$ — на поверхности "ящика" или вне его. Соответственно, для возможных значений p и q при любых i и α вместо (2.1) имеем

$$-\infty < p_i^{(\alpha)} < \infty, \quad -\frac{L}{2} < q_i^{(\alpha)} < \frac{L}{2},$$

$$\{q_i^{(\alpha)}\} \in \{q\}^{(I)}, \quad L = V^{1/f}, \quad f=1, 2, 3, \quad 0 < V < \infty. \quad (2.5)$$

В зависимости от физических условий контакта макросистемы и термостата возможны различные типы непроницаемых стенок с $N = \text{const}$; мы будем рассматривать две возможные ситуации: изобарическую ($P = \text{const}$) и изохорическую ($V = \text{const}$).

1. В *изобарическом* случае в качестве внешней интенсивной обобщенной координаты задается *давление* P , а стенки (хотя бы одна из шести) предполагаются *подвижными*, так что область $\{q\}^{(I)}$ может изменять размеры. Тогда экстенсивной обобщенной силой (динамической величиной) является *объем*

$$V(\Gamma; a, P) = - \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma; a, P)}{\partial P}. \quad (2.6)$$

Смысл изобарической ситуации состоит в том, что в состоянии теплового равновесия среднее значение $\bar{V}$ устанавливается таким, чтобы уравнять давление системы и заданное извне⁹ давление P , так что $\bar{V} = \bar{V}(P)$. При этом в рамках подхода Гиббса объем V может флуктуировать, а давление P — нет, так что проблема Гиббса для ФД вообще не возникает (мы рассмотрим такую ситуацию только в разделе 5.1 в связи с переходом от подхода Гиббса к подходу Эйнштейна).

Очевидно, что величина (2.6) полностью аналогична величине (2.2) в следующем отношении. Подобно тому как величины $A_k(\Gamma)$ могут быть вычислены независимо от определения (2.2) в случае $a = 0$ величина $V(\Gamma)$ может быть вычислена при $P = 0$. Следовательно, величина $V(\Gamma)$ не зависит от P (в отличие, разумеется, от среднего значения $\bar{V}$). Поэтому при $P \neq 0$ функция Гамильтона принимает вид

$$\mathcal{H}(\Gamma; a, P) = \mathcal{H}(\Gamma; a) - PV(\Gamma), \quad (2.7)$$

где в соответствии с определением (2.5)

$$V(\Gamma) = \int \prod_{\alpha=1}^f dq_i^{(\alpha)}, \quad q_i^{(\alpha)} \in \{q\}^{(I)}, \quad (2.8)$$

причем

$$\frac{\partial V(\Gamma)}{\partial P} = - \frac{\partial^2 \mathcal{H}(\Gamma; P)}{\partial P^2} = 0.$$

⁶ Без ограничения общности можно считать, что остальные интегралы движения этой системы — полный импульс и полный момент импульса — равны нулю.

⁷ В дальнейшем все формулы будут записываться в классическом варианте, а переход к квантовому описанию будет специально оговариваться (см., например, раздел 3.2).

⁸ Ниже для простоты мы ограничимся всего лишь одной парой сопряженных величин: a и A , а в большинстве конкретных вычислений, связанных с давлением и его флуктуациями, будем считать макросистему свободной, т.е. полагать $a = 0$.

⁹ Легко видеть полную аналогию с изотермической ситуацией $T = \text{const}$, когда средняя энергия системы $\bar{\mathcal{H}}$ устанавливается на значении $\bar{\mathcal{H}}(T)$, определяемом заданной извне температурой T .

2. Постановка и решение проблемы Гиббса для ФД ниже основывается на *изохорической* ситуации, при которой стенки предполагаются неподвижными и абсолютно жесткими. Тогда внешней экстенсивной обобщенной координатой является объем¹⁰ V , а сопряженной с ним интенсивной обобщенной силой — давление $P_V(\Gamma; a)$, причем

$$P_V(\Gamma; a) = -\frac{\partial \mathcal{H}_V(\Gamma; a)}{\partial V}. \quad (2.9)$$

Это определение вполне согласуется с обычным *механическим* определением давления как нормальной силы, действующей на единицу поверхности стенок, с помощью которого Д. Бернулли (XVIII век) удалось впервые связать давление с кинетической энергией частиц идеального газа.

Согласно (2.9) создаваемое макросистемой давление является динамической величиной и в рамках подхода Гиббса обладает как средним значением $\bar{P}$, так и флуктуациями (в связи с этим см. разделы 2.3 и 2.4). Несмотря на внешнее сходство определения (2.9) с (2.6) и (2.2), между этими случаями имеется существенное различие. Внутреннее давление в принципе не может быть определено в случае неограниченной системы ($V \rightarrow \infty$), описываемой функцией Гамильтона $\mathcal{H}^{(0)}(\Gamma)$, поскольку

$$P^{(0)}(\Gamma) = -\frac{\partial \mathcal{H}^{(0)}(\Gamma)}{\partial V} \equiv 0 \quad (2.10)$$

(образно говоря, "нет стенок — нет давления"). Иными словами, у давления $P_V(\Gamma)$ нет отличного от (2.9) независимого определения, как у $A_k(\Gamma)$ и $V(\Gamma)$.

Кроме того, как показано ниже, в отличие от $\{a\}$ и P параметр V входит в функцию Гамильтона $\mathcal{H}_V(\Gamma)$ существенно нелинейным образом. Поэтому наряду с динамической величиной — давлением (2.9) существует еще одна отличная от нуля величина¹¹ — *динамическая сжимаемость*

$$\Psi_V(\Gamma; a) = -\frac{\partial P_V(\Gamma; a)}{\partial V} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}_V(\Gamma; a)}{\partial V^2} \neq 0, \quad (2.11)$$

а также, вообще говоря, и более высокие производные $\mathcal{H}_V$ по V . Различие свойств (2.4) и (2.11) играет важную роль при вычислении флуктуаций величин A_k и P (см. раздел 2.4).

Уравнения состояния. Подобно тому как в подходе Гиббса принято различать динамические величины $A(p, q)$, связанные с микроописанием системы, и термодинамические (средние) величины $\bar{A}$, связанные с ее макроописанием, целесообразно, на наш взгляд, различать и соответствующие уравнения состояния. Так, если для конкретной макросистемы удастся независимо вычислить правые части (2.9) и (2.11), то соотношения (2.9) и (2.11) приобретают смысл *динамических уравнений состояния* (соответственно ДУС-I и ДУС-II). Усреднение этих уравнений по Гиббсу в состоянии теплового

равновесия приводит к уравнениям состояния в обычном смысле — *термодинамическим уравнениям состояния* (соответственно ТДУС-I и ТДУС-II).

Первое из этих уравнений (ТДУС-I), связывающее среднее давление $\bar{P}$, объем V и температуру T , принято называть *термическим* уравнением состояния; оно эквивалентно классической *теореме вириала Клаузиуса* (подробнее см. в разделе 3.1). Что касается второго уравнения (ТДУС-II), то оно в известной авторам литературе отсутствует. Между тем, как показано в разделе 2.3, именно ТДУС-II совместно с изотермической сжимаемостью $\chi_T^{(P)}$ определяет ФД и позволяет в принципе решить проблему Гиббса для системы достаточно общего вида. Единообразный вывод обоих ДУС и получение на их основе обоих ТДУС составляет содержание раздела 3.

2.2 Давление и сжимаемость как квазидинамические величины

В связи с определением давления возникает вопрос об адекватном введении объема V в функцию Гамильтона $\mathcal{H}_V(\Gamma, a)$, с тем чтобы определение (2.9) стало содержательным (очевидно, этому условию не соответствует способ введения объема (2.7), приводящий к тождеству). Трудность состоит в возможности двойственной трактовки заданного конечного объема V .

1. С одной стороны, параметр V отражает достаточно простое, чисто *кинематическое* ограничение вида (2.8). Ясно, что в этом случае параметр V не входит явным образом в функцию Гамильтона $\mathcal{H}(\Gamma)$ или, соответственно, в гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}(\hat{q}, \hat{p})$, а вводится "руками" на стадии усреднения при классическом описании или как дополнительное граничное условие — при квантовом. Следовательно, определения (2.9) и (2.11) "не работают", и уравнения ДУС-I и ДУС-II просто лишены физического смысла. Как правило, это обстоятельство в литературе игнорируется, но не приводит к затруднениям только потому, что обычно вообще не рассматривается ДУС-II для сжимаемости $\Psi_V(\Gamma, a)$ (и, соответственно, ТДУС-II для определяющего ФД нетермодинамического среднего $\bar{\Psi}_V$).

Что же касается ДУС-I для давления $P_V(\Gamma, a)$, то это уравнение обычно представляет интерес не само по себе, но лишь в связи с получением ТДУС-I для среднего давления $\bar{P}_V$. Ясно, что уравнение ТДУС-I приобретает смысл лишь потому, что согласно (1.3) величина $\bar{P}_V$ является термодинамическим средним. (Действительно, в процессе усреднения согласно (2.9) производная по V "перебрасывается" с функции Гамильтона $\mathcal{H}$ на функции Φ и $\mathcal{Z}$.) В свою очередь, в статистическом интеграле (и, следовательно, в функции Массе–Планка) зависимость от параметра V возникает при интегрировании по $d\Gamma$ в (1.6) в соответствии с кинематическими ограничениями вида (2.5) (подробнее см. в разделе 2.3, формулы (2.26) и (2.27)). Ясно, что для нетермодинамических средних (в том числе и для $\bar{\Psi}_V$) подобная процедура невозможна по определению, что вызывает необходимость иного способа получения исходных ДУС.

2. С другой стороны, можно считать, что параметр V имеет *динамическую* (силовую) природу, поскольку стенки "ящика" как бы отталкивают все падающие на них частицы обратно внутрь "ящика", обеспечивая его непроницаемость как при классическом, так и при квантовом описаниях. Тогда динамический характер объема V можно учесть добавлением к функции Гамиль-

¹⁰ Здесь и далее зависимость от объема V для динамических величин будет указываться явно с помощью нижнего индекса.

¹¹ Эту величину не следует путать с обычной термодинамической сжимаемостью $\chi = \partial \bar{P} / \partial P$, где $\bar{P}$ — среднее давление.

тона неограниченной макросистемы $\mathcal{H}^{(0)}(\Gamma; a)$ внешнего сингулярного потенциала отталкивания¹²

$$U_V(q) = \begin{cases} 0, & \text{все } \{q_i^{(\alpha)}\} \in \{q\}^{(I)}, \\ \infty, & \text{любая из } \{q_i^{(\alpha)}\} \in \{q\}^{(II)}, \end{cases} \quad (2.12)$$

где $\{q_i^{(\alpha)}\}$ — совокупность всех f координат ($\alpha = 1, \dots, f$) всех N частиц ($i = 1, \dots, N$) макросистемы; определения областей $\{q\}^{(I)}$ и $\{q\}^{(II)}$ даны перед формулой (2.5). Заметим, что подобный динамический эквивалент кинематических ограничений характерен и для ряда других физических задач. Например, учет квантовой неразличимости микрочастиц и свойств симметрии полной волновой функции даже в рамках модели идеального газа приводит к появлению в гамильтониане $\hat{\mathcal{H}}$ дополнительного "обменного" слагаемого (см., например, [7, 21, 26]). Это слагаемое описывает эффективное отталкивание (притяжение) соответственно для ферми- или бозе-газа, полностью отсутствующее в максвелл-больцмановском газе. Подобный учет необходим в вырожденном режиме (который в данной работе не рассматривается), однако вклад квантовых обменных поправок в ТДУС и ФД в невырожденном режиме (в низшем порядке по степеням отношения T_0/T , где T_0 — температура вырождения газа) учитывается в разделе 5.4.

Таким образом, полную функцию Гамильтона макросистемы в ограниченном объеме следует принять равной

$$\mathcal{H}_V^{(\varepsilon)}(\Gamma; a) = \mathcal{H}^{(0)}(\Gamma; a) + \varepsilon U_V(q). \quad (2.13)$$

Аналогично, для гамильтониана получим

$$\hat{\mathcal{H}}_V^{(\varepsilon)}(\hat{q}, \hat{p}; a) = \hat{\mathcal{H}}^{(0)}(\hat{q}, \hat{p}; a) + \varepsilon U_V(\hat{q}), \quad (2.14)$$

причем формальный параметр ε может принимать любые положительные значения. Как будет показано в разделе 3, именно динамическая трактовка объема V как внешнего параметра вполне адекватна подходу Гиббса и позволяет, в частности, решить проблему Гиббса для ФД. Однако практически реализовать определения (2.9) и (2.11) с функцией Гамильтона (2.13) весьма затруднительно ввиду сингулярного дельтаобразного характера потенциала (2.12).

Наиболее естественный, на наш взгляд, выход из указанного затруднения удастся найти, следуя идеям метода квазисредних Боголюбова [9]. Это означает, что вместо обычных динамических величин (2.9) и (2.11) в рамках классического описания макросистемы (раздел 3.1) целесообразно рассматривать квазидинамические величины — давление

$$\tilde{P}_V^{(0)}(\Gamma) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} P_V^{(\varepsilon)}(\Gamma) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \left(-\frac{\partial \mathcal{H}_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)}{\partial V} \right) \quad (2.15)$$

и сжимаемость

$$\tilde{\Psi}_V^{(0)}(\Gamma) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \left(-\frac{\partial P_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)}{\partial V} \right) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \left(-\frac{\partial^2 \mathcal{H}_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)}{\partial V^2} \right). \quad (2.16)$$

При этом, вообще говоря, в отличие от (2.11)

$$\tilde{\Psi}_V^{(0)}(\Gamma) \neq -\frac{\partial \tilde{P}_V^{(0)}(\Gamma)}{\partial V},$$

так что ДУС-I и ДУС-II следует находить независимо друг от друга. При квантовом описании (раздел 3.2) для этих величин аналогичным образом будут определены квазиоператоры.

Смысл определений (2.15) и (2.16) состоит в следующем. После того как потенциал $U_V(q)$, образно говоря, "сделал свое дело" (поставив стенку для системы), он подобно "мавру" должен уйти, причем физические результаты должны не зависеть от конкретного вида $U_V(q)$, но полностью определяться видом $\mathcal{H}^{(0)}(\Gamma)$. В методе квазисредних [9] таким "мавром" обычно является пропорциональное ε внешнее поле, которое снимает имеющееся у системы вырождение и обеспечивает отличное от нуля среднее значение вырожденной физической величины в пределе $\varepsilon \rightarrow 0$. В данном случае аналогичную процедуру целесообразно провести еще на уровне динамических величин: давление и сжимаемость становятся отличными от нуля, после того как с помощью потенциала $U_V(q)$ снимается вырождение¹³ макросистемы, описываемой исходной функцией Гамильтона $\mathcal{H}^{(0)}(\Gamma)$.

Вычисление правых частей (2.15) и (2.16) определяет явный вид классических ДУС-I и ДУС-II. Метод, на котором основано это вычисление для весьма общего случая, а также его результат составляют содержание обобщенной *теоремы Боголюбова–Зубарева*, которая изложена в разделе 3.1 (полное доказательство приведено в разделе 7). Аналогичные вычисления для квантового описания макросистемы и метод получения соответствующих квантовых ДУС составляют содержание обобщенной *теоремы Гельмана–Фейнмана*, которая изложена в разделе 3.2. Существенно, что во всех случаях величины $\tilde{P}_V^{(0)}(\Gamma)$ и $\tilde{\Psi}_V^{(0)}(\Gamma)$ (или их квантовые аналоги) полностью определяются лишь видом исходной функции Гамильтона $\mathcal{H}^{(0)}(\Gamma)$ (или соответствующего гамильтониана).

Несмотря на некоторое различие в методах и деталях вычислений, классический и квантовый способы описания обладают одним важным общим свойством по отношению к учету сингулярного потенциала $U_V(q)$ из (2.12). Согласно общему подходу (см., например, [39]) операции дифференцирования сингулярных функций (2.15) и (2.16) (и квантовых аналогов этих выражений) удобно определять с помощью тех или иных функционалов. При этом потенциал (2.12) действует подобно оператору *проецирования* на состояния с конечным объемом V в соответствующем пространстве состояний данной макросистемы.

Очевидно, в качестве *состояний* при классическом описании целесообразно выбрать координатную часть $\{q\}$ фазового пространства макросистемы, а в квантовом — ее волновые функции $|q\rangle$ в q -представлении картины Шрёдингера. Соответственно, в качестве *функ-*

¹² Аналогичный потенциал (типа "твердой сердцевин") вводится обычно и для описания взаимных соударений абсолютно твердых частиц конечного размера.

¹³ Это вырождение обусловлено однородностью пространства и инвариантностью исходной функции Гамильтона по отношению к операции любого преобразования координат $\{q\}$ конфигурационного пространства, в том числе отображения друг в друга внутренней и внешней по отношению к объему V областей $\{q\}^{(I)}$ и $\{q\}^{(II)}$, определенных условием (2.12).

ционалов в классическом случае используется статистический интеграл $\mathcal{Z}^{(e)} = \int d\Gamma \exp[-\beta \mathcal{H}_V^{(e)}(\Gamma)]$, а в квантовом — среднее значение гамильтониана $\langle q | \hat{\mathcal{H}}_V^{(e)} | q \rangle$. При этом проецирование в классическом случае проводится на конечную область $\{q\}^{(1)}$ фазового подпространства $\{q\}$ (внутренний объем ящика), а в квантовом — на семейство волновых функций, удовлетворяющих граничному условию $|q\rangle = 0$ на внутренней поверхности "ящика" объемом V .

2.3. Средние значения

и термодинамические уравнения состояния

Статистическая механика, или подход Гиббса [2], основана на эргодической гипотезе, позволяющей заменить средние от динамических величин по времени средними от тех же величин по статистическому ансамблю. Именно эти средние отождествляются в подходе Гиббса с наблюдаемыми физическими величинами в состоянии теплового равновесия. Это означает, что в подобном состоянии любая динамическая величина $X_V(\Gamma; a)$ является случайной переменной на фазовом пространстве Γ (но, разумеется, однозначной функцией параметров a и V). При этом существенно, что функция распределения Гиббса $\rho_V^G(\Gamma; a)$ одинакова для всех величин $X_V(\Gamma; a)$ и зависит лишь от вида статистического ансамбля для данной системы. Выбор ансамбля, в свою очередь, зависит от условий теплового равновесия, определяемых набором термодинамических и механических параметров ¹⁴, заданных внешним окружением.

В случае изотермически-изохорического (канонического по Гиббсу) ансамбля этот набор содержит всего лишь один термодинамический параметр $T \equiv 1/k_B \beta = \text{const}$ и один механический параметр $V = \text{const}$. Тогда согласно теореме Гиббса [2] функция ρ^G имеет вид

$$\rho_V^G(\Gamma; a, \beta) = \exp[-\Phi(a, V, \beta) - \beta \mathcal{H}_V(\Gamma; a)]. \quad (2.17)$$

Функция Массье–Планка Φ , входящая в (2.17), определяется из налагаемого на ρ^G условия нормировки

$$\int \rho_V^G(\Gamma; a, \beta) d\Gamma = 1. \quad (2.18)$$

Здесь и далее элемент фазового объема

$$d\Gamma = \frac{dp dq}{N!(2\pi\hbar)^f}, \quad dp dq \equiv \prod_{\alpha=1}^f \prod_{i=1}^N dp_i^{(\alpha)} dq_i^{(\alpha)}, \quad (2.19)$$

а интегрирование в (2.18) и в последующих выражениях (2.21) для $\mathcal{Z}$ и (2.23) для средних значений проводится по доступной макросистеме области фазового пространства $\{\Gamma\}$. Если какие-либо ограничения отсутствуют, интегрирование в этих выражениях в соответствии с (2.1) ведется по всем возможным значениям импульсов и координат всех частиц.

В квантовом случае интегрирование по фазовому пространству в выражении (2.18) (и в других, содержащих эту операцию) заменяется суммированием по всем доступным системе квантовым состояниям.

В целях сокращения записи введем далее обозначение $\{x\} \equiv (a, V, \beta)$ для совокупности всех внешних парамет-

ров, от которых зависит функция Массье–Планка, а также ряд других величин ¹⁵; тогда величина x будет обозначать любой из параметров, входящих в набор $\{x\}$. Подставляя функцию (2.17) в условие (2.18), находим

$$\exp[-\Phi\{x\}] \mathcal{Z}\{x\} = 1. \quad (2.20)$$

Здесь

$$\mathcal{Z}\{x\} \equiv \int \exp[-\beta \mathcal{H}_V(\Gamma; a)] d\Gamma \quad (2.21)$$

— классический статистический интеграл (по предположению он имеет конечное значение при всех или хотя бы некоторых значениях параметров $\{x\}$).

Из (2.20) следует, что

$$\Phi\{x\} = \ln \mathcal{Z}\{x\} = -\beta \mathcal{F}\{x\}, \quad (2.22)$$

где $\mathcal{F}\{x\}$ — обычно используемый в расчетах на основе канонического ансамбля термодинамический потенциал (свободная энергия Гельмгольца).

Как видно из дальнейшего (особенно в разделах 4 и 5), функция Массье–Планка $\Phi\{x\}$ в ряде отношений более удобна, чем $\mathcal{F}\{x\}$, благодаря своим "производящим" свойствам по всем переменным, входящим в набор $\{x\}$ (в частности по безразмерной обратной температуре β , использование которой более естественно, чем термодинамической температуры T). Заметим, что зависимость от a и V функций $\mathcal{Z}$, Φ и $\mathcal{F}$ определяется непосредственно функцией Гамильтона (2.13), тогда как зависимость от β привносится канонической функцией распределения Гиббса (2.17).

Среднее значение произвольной динамической величины $X_V(\Gamma; a)$ в подходе Гиббса определяется следующим образом:

$$\bar{X}\{x\} \equiv \int X_V(\Gamma; a) \rho_V^G(\Gamma; \{x\}) d\Gamma, \quad (2.23)$$

причем обычно принято различать термодинамические и нетермодинамические средние. К первому типу относятся средние значения, которые можно выразить через функцию $\Phi\{x\}$ и ее производные любого порядка по любому из аргументов, входящих в $\{x\}$, ко второму — все остальные.

Таким образом, нахождение любых средних значений первого типа сводится к вычислению всего одной величины $\mathcal{Z}\{x\}$. Хорошо известно, что подобное вычисление само по себе составляет определенную проблему и существенно зависит от вида функции Гамильтона $\mathcal{H}$. Однако нахождение средних значений второго типа представляет собой еще более сложную проблему, которую можно назвать *проблемой Гиббса в широком смысле слова*. Для ее решения отсутствуют общие формулы, и в каждом случае необходимо знать явный вид величины $X_V(\Gamma; a)$. Ниже нас будет интересовать лишь частный случай проблемы Гиббса, связанный с вычислением ФД, когда $X_V(\Gamma; a)$ совпадает с $\Psi_V(\Gamma; a) = -\partial^2 \mathcal{H}_V(\Gamma; a) / \partial V^2$.

К термодинамическим средним в рамках канонического ансамбля Гиббса относятся прежде всего средние значения самой функции Гамильтона (средняя, или внутренняя, энергия) и ее производных — обобщенных

¹⁴ Следует заметить, что в формальном пределе $N \rightarrow \infty$, когда флуктуации описывающих макросистему физических величин несущественны, все ансамбли становятся термодинамически эквивалентными (см., например, [11, 25]).

¹⁵ В случаях, когда это не может привести к недоразумениям, аргументы функций могут быть опущены.

сил (2.2) и давления (2.9). Уравнение для среднего значения $\bar{H}$ принято называть калорическим ТДУС, а для средних значений $\bar{A}$ и $\bar{P}$ — термическими ТДУС.

Соответствующие ТДУС можно получить, дифференцируя условие нормировки (2.18) последовательно по каждой переменной x из набора $\{x\}$. Тогда имеем

$$\int d\Gamma \rho^G(\Gamma; \{x\}) = 1, \quad \int d\Gamma \frac{\partial \rho^G(\Gamma; \{x\})}{\partial x} = 0, \quad (2.24)$$

где согласно (2.17)

$$\frac{\partial \rho^G(\Gamma; \{x\})}{\partial x} = -\rho^G(\Gamma; \{x\}) \left\{ \frac{\partial \Phi\{x\}}{\partial x} - \mathcal{D}_x(\Gamma; \{x\}) \right\}. \quad (2.25)$$

Здесь мы ввели обобщенную (в данном случае трехкомпонентную) динамическую величину

$$\mathcal{D}_x(\Gamma; \{x\}) \equiv -\frac{\partial}{\partial x} [\beta \mathcal{H}_V(\Gamma; a)], \quad \{x\} \equiv \{a, V, \beta\}, \quad (2.26)$$

что позволяет упростить и унифицировать выражения как для средних значений, так и для флуктуаций и корреляций.

Подставляя выражение (2.25) во второе из уравнений (2.24) и учитывая первое из них, а также определение (2.23), находим, что

$$\frac{\partial \Phi\{x\}}{\partial x} - \bar{\mathcal{D}}_x = 0, \quad \bar{\mathcal{D}}_x \equiv \overline{\mathcal{D}_x(\Gamma; \{x\})}. \quad (2.27)$$

Из соотношения (2.27) видно, что все средние значения $\bar{\mathcal{D}}_x$ являются, согласно определению, термодинамическими. Полагая в правой части выражения (2.26) переменную x равной последовательно a , V и β , получаем

$$\mathcal{D}_a = \beta A, \quad \mathcal{D}_V = \beta P, \quad \mathcal{D}_\beta = -\mathcal{H}. \quad (2.28)$$

Учитывая общее выражение (2.27) для средних $\bar{\mathcal{D}}_x$, находим термические ТДУС:

$$\bar{\mathcal{D}}_a = \beta \bar{A} = \frac{\partial \Phi}{\partial a}, \quad \bar{A} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \Phi}{\partial a}, \quad (2.29)$$

$$\bar{\mathcal{D}}_V = \beta \bar{P} = \frac{\partial \Phi}{\partial V}, \quad \bar{P} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \Phi}{\partial V}, \quad (2.30)$$

а также калорическое ТДУС:

$$\bar{\mathcal{D}}_\beta = -\bar{\mathcal{H}} = \frac{\partial \Phi}{\partial \beta}, \quad \bar{\mathcal{H}} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \beta}. \quad (2.31)$$

Очевидно, все результаты, полученные в этом разделе для классического случая, сохраняют свой вид и в квантовом случае; при этом в качестве функции Массе–Планка следует использовать не ее классическое выражение Φ_C , определяемое (2.22), а квантовое выражение $\Phi_Q = \ln Z_Q$, где статистическая сумма

$$Z_Q\{x\} = \text{Sp} \exp [-\beta \hat{\mathcal{H}}_V(a)]. \quad (2.32)$$

2.4. Флуктуации и корреляционные функции

Наряду со средним значением (2.23) любая случайная динамическая величина $X_V(\Gamma; \{a\})$ характеризуется также отклонением от этого среднего значения, или

флуктуацией

$$\Delta X(\Gamma; \{x\}) \equiv X_V(\Gamma; a) - \bar{X}\{x\}, \quad (2.33)$$

причем благодаря линейности операции усреднения (2.23), очевидно, имеем

$$\overline{\Delta X(\Gamma; \{x\})} \equiv 0. \quad (2.34)$$

Поэтому адекватной мерой флуктуаций могут служить только зависящие от $\{x\}$ билинейные *корреляционные функции* вида

$$\overline{\Delta X \Delta Y} \equiv \int \Delta X(\Gamma; \{x\}) \Delta Y(\Gamma; \{x\}) \rho^G(\Gamma; \{x\}) d\Gamma, \quad (2.35)$$

где $Y_V(\Gamma; a)$ — в общем случае произвольная динамическая величина. В частности, если $Y = X$, то мерой флуктуаций является *автокорреляционная функция*, или *абсолютная дисперсия*

$$\overline{(\Delta X)^2} \equiv \overline{(\Delta X(\Gamma; \{x\}))^2} = \overline{X_V^2(\Gamma; a)} - \bar{X}^2\{x\}. \quad (2.36)$$

Очевидно, как абсолютная дисперсия (2.36), так и *относительная дисперсия* ξ_X^2 удовлетворяют условию термодинамической устойчивости

$$\overline{(\Delta X)^2} \geq 0, \quad \xi_X^2 \equiv \overline{(\Delta X)^2} / \bar{X}^2 \geq 0. \quad (2.37)$$

Представляет интерес случай, когда в качестве Y в (2.35) используется обобщенная величина $\mathcal{D}_x$ из (2.26). Для этого случая справедлива *объединенная лемма Гиббса*, которую, следуя [2] (см. также [31]), можно получить, дифференцируя среднее значение (2.23) по любой переменной x из набора $\{x\}$. Тогда имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{X}}{\partial x} &= \int d\Gamma \left\{ \frac{\partial X_V(\Gamma; a)}{\partial x} \rho^G(\Gamma; \{x\}) + \right. \\ &\quad \left. + X_V(\Gamma; a) \frac{\partial \rho^G(\Gamma; \{x\})}{\partial x} \right\} = \\ &= \frac{\partial \bar{X}}{\partial x} + \int d\Gamma \rho^G(\Gamma; \{x\}) X_V(\Gamma; a) \Delta \mathcal{D}_x(\Gamma; \{x\}). \end{aligned} \quad (2.38)$$

Здесь использован тот факт, что с учетом соотношения (2.27) и определения (2.33) производную функции ρ^G из (2.25) можно записать в более удобном виде:

$$\frac{\partial \rho^G(\Gamma; \{x\})}{\partial x} = \rho^G(\Gamma; \{x\}) \Delta \mathcal{D}_x(\Gamma; \{x\}).$$

Принимая во внимание определение (2.33) и свойство (2.34) для $\Delta \mathcal{D}_x$, нетрудно получить окончательное выражение для корреляционной функции (2.35) с $Y = \mathcal{D}_x$:

$$\overline{\Delta X \Delta \mathcal{D}_x} = \chi^{(X; x)} + \psi^{(X; x)}, \quad (2.39)$$

где, по определению¹⁶,

$$\chi^{(X; x)} \equiv \frac{\partial \bar{X}}{\partial x}, \quad \psi^{(X; x)} \equiv -\frac{\partial \bar{X}}{\partial x}, \quad (2.40)$$

причем для данного X величины (2.40) имеют по три компоненты каждая.

¹⁶ При вычислении производных по какой-либо переменной x все остальные переменные из набора $\{x\}$ предполагаются постоянными.

Физический смысл величин χ и ψ достаточно очевиден. Величины χ являются обобщенными термодинамическими восприимчивостями, определяющими так называемый *статический* отклик, под которым понимается изменение средних значений $\bar{X}$ при очень медленном изменении внешнего параметра x (поля a , объема V или температуры $T = 1/k_B\beta$). Величины ψ представляют собой средние значения от "динамических" восприимчивостей (или механических "упругостей" по терминологии Гиббса [2]). Ясно, что в общем случае для произвольного X величины обоих типов не являются термодинамическими средними, т.е. не выражаются через функцию Φ и ее производные по x .

Если ограничиться анализом корреляционных функций только для трехкомпонентной динамической величины $\mathcal{D}_x$, то в (2.39) следует положить $\Delta X = \Delta \mathcal{D}_{x'}$. Тогда, полагая в общем случае $x' \neq x$, находим

$$\overline{\Delta \mathcal{D}_{x'} \Delta \mathcal{D}_x} = \chi^{(\mathcal{D}_{x'}; x)} + \psi^{(\mathcal{D}_{x'}; x)}. \quad (2.41)$$

Очевидно, что матрица корреляционных функций (2.41) состоит из девяти компонент. На основе определения (2.40) с учетом выражения (2.27) для $\overline{\mathcal{D}_{x'}}$ имеем

$$\chi^{(\mathcal{D}_{x'}; x)} = \frac{\partial \overline{\mathcal{D}_{x'}}}{\partial x} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial x'}, \quad (2.42)$$

откуда видно, что все девять величин (2.42) являются термодинамическими средними.

Соответственно, на основе определения (2.40) с учетом выражения (2.26) для $\mathcal{D}_{x'}$ получаем

$$\psi^{(\mathcal{D}_{x'}; x)} = -\frac{\partial \overline{\mathcal{D}_{x'}}}{\partial x} = \frac{\partial^2}{\partial x \partial x'} [\beta \mathcal{H}_V(G; a)]. \quad (2.43)$$

Легко убедиться, что из девяти величин (2.43) пять равны нулю, три являются термодинамическими средними и лишь одна (при $x = x' = V$), определяющая именно ФД, является нетермодинамической средней, т.е. объектом проблемы Гиббса.

Действительно, рассмотрим подробнее "диагональный" случай $x' = x$ в выражении (2.41), соответствующий вычислению дисперсии $(\Delta \mathcal{D}_x)^2$, и положим последовательно переменную x равной a , β и V . При $x = a$ согласно (2.43) и (2.28)

$$\psi^{(\mathcal{D}_a; a)} = -\frac{\partial \overline{\mathcal{D}_a}}{\partial a} = -\beta \frac{\partial \bar{A}}{\partial a} = 0. \quad (2.44)$$

Здесь учтено свойство (2.4) линейности функции Гамильтона $\mathcal{H}$ по внешнему полю a , так что для дисперсии обобщенной силы находим

$$(\Delta A)^2 = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{A}}{\partial a} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial a^2}. \quad (2.45)$$

Аналогично, при $x = \beta$ согласно (2.43) и (2.28)

$$\psi^{(\mathcal{D}_\beta; \beta)} = -\frac{\partial \overline{\mathcal{D}_\beta}}{\partial \beta} = \frac{\partial \bar{\mathcal{H}}}{\partial \beta} = 0. \quad (2.46)$$

Поскольку функция Гамильтона $\mathcal{H}$, как и любая другая динамическая величина, не зависит от β , для дисперсии энергии получаем

$$(\Delta \mathcal{H})^2 = -\frac{\partial \bar{\mathcal{H}}}{\partial \beta} = \frac{1}{k_B \beta^2} C_{V,a} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2}, \quad (2.47)$$

где $C_{V,a} = \partial \bar{\mathcal{H}} / \partial T$ — теплоемкость при постоянном объеме и фиксированном внешнем поле¹⁷. Заметим, что в случаях (2.45) и (2.47) для обеспечения условия устойчивости (2.37) соответствующие термодинамические восприимчивости $\chi^{(\mathcal{D}_a; a)}$ и $\chi^{(\mathcal{D}_\beta; \beta)}$ должны быть положительными.

Наиболее сложная ситуация возникает при $x = V$, поскольку величина

$$\psi^{(\mathcal{D}_V; V)} = -\frac{\partial \overline{\mathcal{D}_V}}{\partial V} = -\beta \frac{\partial \bar{P}}{\partial V} = \beta \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial V^2} \quad (2.48)$$

в общем случае отлична от нуля благодаря свойству (2.11) нелинейности $\mathcal{H}$ по V . Следовательно, дисперсия давления в подходе Гиббса записывается в виде

$$(\Delta P)^2 = \frac{1}{\beta} [\chi^{(P; V)} + \psi^{(P; V)}]. \quad (2.49)$$

Здесь учтено, что

$$\chi^{(\mathcal{D}_V; V)} = \beta \chi^{(P; V)}, \quad \psi^{(\mathcal{D}_V; V)} = \beta \psi^{(P; V)}, \quad (2.50)$$

причем

$$\chi^{(P; V)} \equiv \chi_T^{(P)} = \frac{\partial \bar{P}}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2} \quad (2.51)$$

— обычная термодинамическая восприимчивость (в данном случае изотермическая сжимаемость), а

$$\psi^{(P; V)} = -\frac{\partial \bar{P}}{\partial V} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial V^2} \quad (2.52)$$

— нетермодинамическое среднее от "динамической упругости". Таким образом, соотношения (2.49), (2.51) и (2.52) воспроизводят формулу (1.2) — одну из исходных формул данной работы.

Сравнивая выражения (2.45), (2.47) и (2.49), нетрудно убедиться, что дисперсия давления (2.49) существенно отличается от дисперсий обобщенной силы (2.45) и энергии (2.47). Прежде всего, для обеспечения термодинамической устойчивости макросистемы термодинамические восприимчивости в случаях (2.45) и (2.47) положительные, тогда как в случае (2.49) величина $\chi_T^{(P)}$ всегда отрицательная. Кроме того, в случаях (2.45) и (2.47) отсутствует нетермодинамическое слагаемое, в то время как в случае (2.49) оно отлично от нуля. Более того, для выполнения условия (2.37) в этом случае необходимо, чтобы величина $\psi^{(P; V)} \equiv \bar{\Psi}$ была положительной и превышала (по модулю) величину $\chi^{(P; V)} \equiv \chi_T^{(P)}$, что равносильно условию (1.5).

3. Равновесные флуктуации давления в подходе Гиббса

Как следует из результатов раздела 2 (в частности, из выражения (2.49)), вычисление равновесных ФД требует знания величин $\chi = \partial \bar{P} / \partial V$ и $\Psi = -\partial \bar{P} / \partial V$. Поскольку, согласно (2.30) и (2.51), величины $\bar{P}$ и χ являются термодинамическими средними, дело сводится к получению в явном виде (с последующим усреднением) ДУС-II, определенного соотношением (2.16). Заметим, что для

¹⁷ Здесь и далее рассматривается лишь простейший случай $a = 0$, а оставшиеся от $\{x\}$ аргументы V и T указываются явно.

вычисления по формулам (2.30) и (2.51) ДУС-I, определенное соотношением (2.15), не является необходимым, однако его получение также представляет интерес, в особенности для неидеальных макросистем.

Для частного случая идеального газа оказывается, что квазидинамическая величина $\tilde{P}(\Gamma)$ (и аналогично сжимаемость $\tilde{\Psi}(\Gamma)$) уже на динамическом уровне лишена самостоятельного значения и линейно выражается через энергию $\mathcal{H}(\Gamma)$ (что, по сути дела, было известно еще Д. Бернулли). Этот результат сразу приводит к простому термическому ТДУС, прямо пропорциональному калорическому ТДУС (см. формулу (3.22)). Однако в интересующем нас аспекте еще более важно, что проблема вычисления ФД сводится тем самым к вычислению флуктуаций энергии¹⁸. Последнее же, согласно (2.47), оказывается значительно проще, поскольку не содержит нетермодинамических средних.

Таким образом, в случае идеального газа проблема Гиббса находит, кроме прямого, еще и дополнительное решение. Разумеется, оба способа вычисления ФД, как будет показано ниже, дают совпадающие результаты. Существенно, что все сформулированные выше положения относятся в равной мере (см. раздел 3.2) как к классическому, так и к квантовому способам описания идеального газа.

В более общем случае неидеальной макросистемы ДУС для давления и сжимаемости также могут быть построены как при классическом, так и при квантовом описании, но методы их построения существенно различны. Дело в том, что при этих способах описания принципиально различным образом учитываются основные для рассматриваемой задачи граничные условия, обусловленные наличием стенок. При квантовом или даже квазиклассическом способе описания микрочастицы благодаря своим волновым свойствам "чувствуют" глобальные свойства потенциала стенок (2.12). Это приводит к зависимости собственных функций и собственных значений гамильтониана системы от объема V . Дифференцируя их по V , с помощью теоремы Гельмана – Фейнмана (раздел 3.2) можно получить квантовые ДУС.

В чисто классическом случае, когда полностью пренебрегается волновыми свойствами, частицы "чувствуют" лишь локальные свойства потенциала стенок (2.12). Иными словами, взаимодействие частиц со стенками имеет контактный характер и проявляется лишь при непосредственных соударениях¹⁹. При этом граничные условия и зависимость от V входят лишь в пределы интегрирования для статистического интеграла (2.21). Зависимость от объема V квазидинамических величин удается получить в явном виде лишь посредством проведения канонического масштабного преобразования переменных фазового пространства. Далее с помощью теоремы Боголюбова – Зубарева (раздел 3.1) можно построить классические ДУС, т.е. вычислить явно правые части в соотношениях (2.15) и (2.16).

Применимость получаемых таким образом результатов оказывается существенно различной: в классическом случае она значительно шире, чем в квантовом. Действительно, классические ДУС могут быть получены для макросистемы, описываемой произвольной (в том числе и неаддитивной по p и q) функцией Гамильтона $\mathcal{H}(p, q)$ — достаточно лишь ее дифференцируемости по p и q . Аналогичная общность результатов в квантовом случае соответствует нахождению спектра энергии для макросистемы с произвольным гамильтонианом $\hat{\mathcal{H}}(\hat{p}, \hat{q})$, что в общем виде вряд ли возможно.

3.1. ДУС при классическом описании.

Обобщение теоремы Боголюбова – Зубарева

Получение ДУС-I для давления как квазидинамической величины (2.15) составляет содержание теоремы Боголюбова – Зубарева, впервые примененной в [10] и впоследствии развитой в [11]. На основе построенного в [10, 11] метода доказательства (см. раздел 7) нами получено обобщение этой теоремы, а именно ДУС-II для сжимаемости как квазидинамической величины (2.16), ранее отсутствовавшее в литературе. Заметим, что использование в явном виде идеи метода квазисредних Боголюбова [9] в связи с доказательством теоремы Боголюбова – Зубарева в литературе также отсутствует.

Объектом применения теоремы и метода Боголюбова – Зубарева является система взаимодействующих микрочастиц, описываемая функцией Гамильтона $\mathcal{H}^{(0)}(q, p)$ достаточно общего вида (индекс "0" имеет смысл $\varepsilon = 0$ в контексте формулы (2.13)). Основное утверждение теоремы Боголюбова – Зубарева состоит в том, что предел (2.15) существует и равен

$$\tilde{P}_V^{(0)}(\Gamma) \equiv \tilde{P}_V^{(0)}(p, q) = -\frac{1}{fV} \left[\frac{\partial \mathcal{H}^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)}{\partial \lambda} \right]_{\lambda=1}. \quad (3.1)$$

Это выражение представляет собой ДУС-I для рассматриваемой системы, явный вид которого определяется видом функции $\mathcal{H}^{(0)}(p, q)$.

На основе того же метода мы показали (см. пп. 3, 4 раздела 7), что предел (2.16) также существует и равен

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_V^{(0)}(\Gamma) \equiv \tilde{\Psi}_V^{(0)}(p, q) = \\ = \frac{1}{V} \tilde{P}_V^{(0)}(p, q) + \frac{1}{(fV)^2} \left[\frac{\partial \mathcal{H}^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)}{\partial \lambda} \right]_{\lambda=1} + \\ + \frac{\partial^2 \mathcal{H}^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=1}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Это выражение представляет собой ДУС-II для той же системы; его явный вид также определяется видом функции Гамильтона $\mathcal{H}^{(0)}(p, q)$. Существенно, что величина (3.2), необходимая для вычисления ФД, не может быть получена непосредственно из (3.1) посредством дифференцирования по объему V .

Исходными для доказательства соотношений (3.1) и (3.2) являются функционалы

$$\mathcal{Z}_V^{(\varepsilon)} = \int d\Gamma \exp [-\beta \mathcal{H}_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)], \quad (3.3)$$

$$\mathcal{Z}^{(0)}(V) = \int_{\dots V \dots} d\Gamma \exp [-\beta \mathcal{H}^{(0)}(\Gamma)]. \quad (3.4)$$

¹⁸ Этот результат подтверждает гипотезу Мюнстера [8].

¹⁹ Разумеется, в статистическом подходе Гиббса, в отличие от чисто механического подхода Бернулли, нет необходимости явно рассматривать детали этого взаимодействия: его роль (аналогично роли взаимных соударений частиц) сводится к термализации системы, т.е. к установлению в ней равновесного распределения вида (2.17).

В (3.3) входит $\mathcal{H}_V^{(e)}(\Gamma)$ из (2.13), а область интегрирования (2.1) по $d\Gamma$ не содержит ограничений, так что интеграл (3.3) является несобственным и допускает дифференцирование по параметру V . В интеграл (3.4) входит $\mathcal{H}^{(0)}(\Gamma)$ из (2.13), но область интегрирования $\{\dots V \dots\}$ по координатной части $\{\Gamma\}$ содержит ограничения вида (2.5). Соответственно, дифференцирование по V в (3.4) является дифференцированием интеграла по его верхнему пределу.

Детали вывода соотношений (3.1) и (3.2) приведены в приложении (раздел 7); здесь мы кратко укажем лишь основные идеи этого вывода. Прежде всего, имеет место почти очевидное равенство

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \mathcal{Z}_V^{(e)} = \mathcal{Z}^{(0)}(V); \quad (3.5)$$

достаточно учесть, что входящая в (3.3) подынтегральная функция может быть представлена в виде

$$\exp[-\beta \mathcal{H}_V^{(e)}(\Gamma)] = \exp[-\beta \mathcal{H}_V^{(0)}(\Gamma)] \Delta_V^{(e)}(q), \quad (3.6)$$

где, по определению,

$$\begin{aligned} \Delta_V^{(e)}(q) &\equiv \exp[-\beta \varepsilon U_V(q)] = \\ &= \begin{cases} 1, & \text{все } \{q_i^{(x)}\} \in \{q\}^{(I)}, \\ 0, & \text{любая из } \{q_i^{(x)}\} \in \{q\}^{(II)}. \end{cases} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Действительно, с учетом (2.12) величина (3.7) при любом $\varepsilon > 0$ играет роль оператора, который "проецирует" все конфигурационное пространство $\{q\}$ на внутреннюю область $\{q\}^{(I)}$ ящика с объемом V и "отсекает" его внешнюю область $\{q\}^{(II)}$ (определения этих областей даны перед формулой (2.5)).

Дифференцируя (3.3) и (3.4) по V , нетрудно убедиться в справедливости равенств ($n = 1, 2$)

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{\partial^n \mathcal{Z}_V^{(e)}}{\partial V^n} = \frac{\partial^n \mathcal{Z}^{(0)}(V)}{\partial V^n}. \quad (3.8)$$

Как показано в разделе 7, именно они содержат в себе выражения (3.1) и (3.2) при $n = 1, 2$ соответственно. Действительно, левые части равенств (3.8) под знаком интегральной операции $\int d\Gamma \exp[-\beta \mathcal{H}^{(0)}(\Gamma)] \dots$ содержат определения величин $\bar{P}_V^{(0)}(\Gamma)$ и $\bar{\Psi}_V^{(0)}(\Gamma)$ (левые части соотношений (3.1) и (3.2)). Правые части (3.8) приводят соответственно к правым частям (3.1) и (3.2).

Эффективный прием, предложенный в [10, 11] для вычисления правых частей (3.8) состоит в следующем. Над переменными p и q (импульсами и координатами трансляционного движения частиц) проводится каноническое масштабное преобразование, не меняющее элемент объема фазового пространства (2.19):

$$p \rightarrow p' = \lambda p, \quad q \rightarrow q' = \lambda^{-1} q, \quad d\Gamma' = d\Gamma, \quad (3.9a)$$

причем

$$\mathcal{H}^{(0)}(p, q) = \mathcal{H}^{(0)}(p'/\lambda, \lambda q'). \quad (3.9b)$$

Здесь параметр λ может принимать любое отличное от нуля вещественное значение. В результате дифференцирование $\mathcal{Z}^{(0)}(V)$ из интеграла (3.4) по верхнему пределу V "перебрасывается" на дифференцирование $\mathcal{H}^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)$ по параметру λ (см. пп. 2, 4 раздела 7).

Подчеркнем еще раз, что во всем рассмотрении квазидинамических величин — давления и сжимаемости — потенциал стенок $\varepsilon U_V(q)$ играет хотя и необходимую, но вспомогательную роль, оправдывая приставку "квази". Действительно, после выполнения роли оператора проецирования согласно (3.7) и перехода к пределу $\varepsilon \rightarrow +0$ в равенствах (3.8) этот потенциал полностью устраняется из дальнейших вычислений²⁰. В результате ДУС (3.1) и (3.2) полностью определяются только видом функции Гамильтона $\mathcal{H}(p, q)$ исходной (неограниченной) макросистемы.

Для неидеальной макросистемы достаточно общего вида функция Гамильтона $\mathcal{H}(p, q)$ может быть представлена как сумма двух слагаемых: кинетической энергии $\mathcal{H}(p)$ и потенциальной энергии $\mathcal{H}(q)$. Как правило, $\mathcal{H}(p)$ и $\mathcal{H}(q)$ являются аддитивными функциями:

$$\mathcal{H}(p) = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}(p_i), \quad \mathcal{H}(q) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \mathcal{H}(q_i, q_j), \quad (3.10)$$

т.е. кинетическая энергия включает в себя сумму одночастичных слагаемых, а потенциальная — сумму двухчастичных взаимодействий.

Во многих физически содержательных случаях обе энергии являются *однородными функциями* своих аргументов с показателями k и l соответственно, так что

$$\mathcal{H}(\lambda^{-1} p) = \lambda^{-k} \mathcal{H}(p), \quad \mathcal{H}(\lambda q) = \lambda^l \mathcal{H}(q). \quad (3.11)$$

В частности, если $\mathcal{H}(p)$ и $\mathcal{H}(q)$ — степенные функции, то показатели однородности k и l совпадают с соответствующими показателями степени²¹.

Для весьма общего случая (3.11) ДУС-I и ДУС-II из (3.1) и (3.2) принимают вид

$$P_V(p, q) = \frac{1}{fV} [k\mathcal{H}(p) - l\mathcal{H}(q)], \quad (3.12)$$

$$\Psi_V(p, q) = \frac{1}{V} P_V(p, q) + \frac{1}{(fV)^2} [k^2 \mathcal{H}(p) + l^2 \mathcal{H}(q)]. \quad (3.13)$$

Полезно заметить, что входящая в (3.12) величина $l\mathcal{H}(q)$ имеет смысл *вириала сил Клаузиуса*:

$$-l\mathcal{H}(q) = q\mathcal{F}(q), \quad \mathcal{F}(q) \equiv -\frac{\partial \mathcal{H}(q)}{\partial q}.$$

Усредняя (3.12) по каноническому ансамблю, приходим к ТДУС-I, имеющему смысл классической *теоремы вириала*²²:

$$\bar{P}(V, T) = \frac{k}{fV} \bar{\mathcal{H}}(p) - \frac{l}{fV} \bar{\mathcal{H}}(q). \quad (3.14)$$

²⁰ Для упрощения обозначений мы опускаем далее знак "~" и индекс (0) для величин (3.1) и (3.2), а также полагаем $\mathcal{H}^{(0)}(p, q) \equiv \mathcal{H}(p, q)$.

²¹ Например, значения $k = 1$ и $k = 2$ соответствуют случаям газа ультрарелятивистских или нерелятивистских частиц, тогда как значения $l = -1$ и $l = 2$ соответствуют таким потенциалам взаимодействия, как кулоновское и гравитационное ($l = -1$) или квазиупругое ($l = 2$). Мы не обсуждаем здесь проблему сходимости интеграла (2.21) для этих взаимодействий.

²² Обычно (см., например, [21]) эту теорему получают посредством усреднения временных уравнений движения для динамических переменных — импульсов и координат частиц системы.

Усредняя (3.13), получаем, соответственно, ТДУС-II:

$$\overline{\Psi}(V, T) = \frac{1}{V} \overline{P}(V, T) + \frac{1}{(fV)^2} [k^2 \overline{\mathcal{H}(p)} + l^2 \overline{\mathcal{H}(q)}], \quad (3.15)$$

дающее конструктивное решение проблемы Гиббса, поставленной в разделе 1.2. Это означает, что нетермодинамическая величина $\overline{\Psi}$ линейно выражается через средние величины: среднее давление $\overline{P}$ (термодинамическая величина) и средние энергии — среднюю кинетическую $\overline{\mathcal{H}(p)}$ и среднюю потенциальную $\overline{\mathcal{H}(q)}$ энергии порознь. (Напомним, что термодинамическим средним является лишь их сумма — полная внутренняя энергия $\overline{\mathcal{H}(p, q)}$.)

Дифференцируя ДУС-I (3.14) по объему V (при $T = \text{const}$) и учитывая, что $\partial \overline{\mathcal{H}(p)} / \partial V = 0$, для изотермической сжимаемости находим

$$\chi_T^{(p)} = -\frac{1}{V} \overline{P}(V, T) - \frac{l}{fV} \frac{\partial}{\partial V} \overline{\mathcal{H}(q)}. \quad (3.16)$$

Подставляя (3.16) и (3.15) в выражение (2.49) для ФД, имеем окончательно

$$\beta \overline{(\Delta P)^2} = -\frac{l}{fV} \frac{\partial}{\partial V} \overline{\mathcal{H}(q)} + \frac{1}{(fV)^2} [k^2 \overline{\mathcal{H}(p)} + l^2 \overline{\mathcal{H}(q)}]. \quad (3.17)$$

Для полного анализа выражения (3.17) необходимо знание явного вида кинетической и потенциальной энергий (или по крайней мере их показателей однородности), а также средних значений этих энергий.

Идеальный газ. В простейшем случае, когда потенциальная энергия взаимодействия между частицами отсутствует и макросистема представляет собой идеальный газ, выражения (3.12) и (3.13) для ДУС-I и ДУС-II упрощаются:

$$P_V(p) = \frac{k}{fV} \mathcal{H}(p), \quad \mathcal{H}(q) \equiv 0, \quad \mathcal{H}(p) = \mathcal{H}(p, q), \quad (3.18)$$

$$\Psi_V(p) = \frac{1}{V} P_V(p) + \left(\frac{k}{fV} \right)^2 \mathcal{H}(p) = \frac{1}{V} \left(1 + \frac{k}{f} \right) P_V(p). \quad (3.19)$$

Соответственно, выражения (3.14) и (3.15) для ТДУС-I и ТДУС-II принимают вид

$$\overline{P}(V, T) = \frac{k}{fV} \overline{\mathcal{H}(p)}, \quad \chi_T^{(p)} = \frac{\partial \overline{P}(V, T)}{\partial V} = -\frac{\overline{P}(V, T)}{V}, \quad (3.20)$$

$$\overline{\Psi}(V, T) = \frac{1}{V} \left(1 + \frac{k}{f} \right) \overline{P}(V, T) = \frac{k}{fV^2} \left(1 + \frac{k}{f} \right) \overline{\mathcal{H}(p)}. \quad (3.21)$$

Выражение (3.17) для ФД в случае идеального газа переходит в

$$\beta \overline{(\Delta P)^2} = \frac{k \overline{P}}{fV} = \frac{\overline{P}^2}{\overline{\mathcal{H}(p)}}, \quad [\xi_P^2]^G \equiv \frac{\overline{(\Delta P)^2}}{\overline{P}^2} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\overline{\mathcal{H}(p)}}. \quad (3.22)$$

Вычисление входящих в формулы (3.20)–(3.22) средних значений дано в разделе 3.3.

Следует отметить существенные особенности, характерные именно для случая идеального газа. Прежде

всего, в этом случае нетермодинамическое среднее $\overline{\Psi_V(p)}$ становится термодинамическим, поскольку выражается через среднее давление $\overline{P_V(p)}$ или через среднюю кинетическую энергию $\overline{\mathcal{H}(p)}$ (в данном случае совпадающую с полной внутренней энергией $\overline{\mathcal{H}}$). Кроме того, благодаря представлению ДУС-I в виде (3.18) появляется еще один, независимый от полученного ранее в (2.49), способ вычисления ФД. Действительно, рассматривая в рамках подхода Гиббса величины $\mathcal{H}$ и P как случайные, но связанные, согласно (3.18), линейной зависимостью, имеем

$$[\xi_P^2]^G = [\xi_{\mathcal{H}}^2]^G = \frac{(\overline{\Delta \mathcal{H}})^2}{\overline{\mathcal{H}}^2}. \quad (3.23)$$

Здесь использовано известное из теории вероятностей (см., например, [38]) свойство относительных дисперсий

$$\xi_{aX}^2 = \xi_X^2, \quad a \neq 0, \quad (3.24)$$

где X — произвольная случайная величина, a — произвольное отличное от нуля постоянное число (в данном случае $X = \mathcal{H}$, $a = V^{-1}k/f$). Тем самым вычисление ФД в частном случае идеального газа сведено к вычислению флуктуаций энергии, что дает косвенное решение проблемы Гиббса и позволяет (только в этом случае!) избежать ее прямого решения.

3.2. ДУС при квантовом описании.

Обобщение теоремы Гельмана–Фейнмана

Последовательность действий по нахождению ДУС и ТДУС при квантовом описании остается в основных чертах той же, что и при классическом, изменяется лишь математический формализм. Прежде всего, естественно сохранить определения вида (2.15) и (2.16) для квантовых аналогов величин $\tilde{P}_V^{(0)}(\Gamma)$ и $\tilde{\Psi}_V^{(0)}(\Gamma)$, т.е. *квазиоператоров* давления и сжимаемости соответственно:

$$\hat{P}_V^{(0)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \hat{P}_V^{(\varepsilon)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(-\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_V^{(\varepsilon)}}{\partial V} \right), \quad (3.25)$$

$$\hat{\Psi}_V^{(0)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \hat{\Psi}_V^{(\varepsilon)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(-\frac{\partial \hat{P}_V^{(\varepsilon)}}{\partial V} \right) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\partial^2 \hat{\mathcal{H}}_V^{(\varepsilon)}}{\partial V^2}, \quad (3.26)$$

где гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}_V^{(\varepsilon)}$ дается выражением (2.14).

Очевидно, получение квантовых ДУС (т.е. явного вида правых частей (3.25) и (3.26)) сводится к вычислению производных гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}_V^{(\varepsilon)}$ по неявно входящему в него параметру — объему V . Определение подобных величин составляет содержание *обобщенной теоремы Гельмана–Фейнмана*, доказанной независимо в [12, 13] при анализе взаимодействий в молекулах и впоследствии примененной [13] к получению квантового ДУС-I вида (3.25). Что касается квантового ДУС-II вида (3.26), то насколько известно авторам, его вывод в литературе отсутствует.

Теорема Гельмана–Фейнмана в общем виде формулируется следующим образом (см., например, [21]). Пусть $\hat{\mathcal{H}}$, $|n\rangle$ и E_n — гамильтониан, его собственные функции и собственные значения (n — совокупность квантовых чисел), зависящие от какого-либо (внешнего или внутреннего по отношению к системе) параметра λ . Стационарное уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad (3.27)$$

а его полная вариация —

$$\delta \hat{\mathcal{H}} |n\rangle + \hat{\mathcal{H}} |\delta n\rangle = \delta E_n |n\rangle + E_n |\delta n\rangle. \quad (3.28)$$

Умножая (3.28) слева на $\langle n|$ и учитывая условие нормировки $\langle n|n\rangle = 1$, находим

$$\langle n|\delta \hat{\mathcal{H}} |n\rangle + \langle n|\hat{\mathcal{H}} |\delta n\rangle = \delta E_n + E_n \langle n|\delta n\rangle.$$

Используя далее свойство эрмитовости $\hat{\mathcal{H}}^+ = \hat{\mathcal{H}}$, согласно которому

$$\langle n|\hat{\mathcal{H}}^+ = \langle n|\hat{\mathcal{H}} = E_n \langle n|,$$

получаем связь между вариацией гамильтониана $\delta \hat{\mathcal{H}}$ и вариацией собственных значений δE_n :

$$\langle n|\delta \hat{\mathcal{H}} |n\rangle = \delta E_n. \quad (3.29)$$

Если эти вариации обусловлены изменением какого-либо параметра λ , то (3.29) принимает вид соотношения между первыми производными²³ по λ от $\hat{\mathcal{H}}$ и E_n :

$$\left\langle n \left| \frac{\delta \hat{\mathcal{H}}}{\delta \lambda} \right| n \right\rangle = \frac{\delta E_n}{\delta \lambda}, \quad (3.30)$$

которое является формулировкой теоремы Гельмана–Фейнмана.

Как правило, теорема Гельмана–Фейнмана применяется "слева направо", что соответствует ситуации, когда параметр λ входит в $\hat{\mathcal{H}}$ явным образом. Однако возможно применение этой теоремы и "справа налево", что можно рассматривать как *определение* оператора $\delta \hat{\mathcal{H}}/\delta \lambda$. Подобная ситуация имеет место, когда зависимость $E_n(\lambda)$ возникает благодаря соответствующей зависимости $|n(\lambda)\rangle$, но не посредством гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}$, а через граничные или иные дополнительные условия²⁴.

Именно ситуация второго типа имеет место в интересующем нас случае, когда $\lambda = -V$, а исходное уравнение (3.27) с гамильтонианом $\hat{\mathcal{H}}_V^{(e)}$ из (2.14) принимает вид

$$\hat{\mathcal{H}}_V^{(e)} |n\rangle = (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} + \varepsilon U_V) |n\rangle = \hat{\mathcal{H}}^{(0)} |n\rangle_V = E_n(V) |n\rangle_V. \quad (3.31)$$

Здесь слагаемое $\varepsilon U_V(q)$ при любом $\varepsilon > 0$ действует как оператор проецирования из полного пространства состояний $|n\rangle$ (собственных функций $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$ для свободной системы) на подпространство состояний $|n\rangle_V$, удовлетворяющих граничному условию обращения в нуль на поверхности f -мерного "ящика" с объемом V :

$$|n\rangle_V = 0, \quad q_i^{(\alpha)} \in \{q\}^{(\text{II})}, \quad (3.32)$$

где $q_i^{(\alpha)}$ — любая из f координат любой из N частиц.

Проводя для уравнения Шрёдингера (3.31) описанную выше процедуру и учитывая определение (3.25), для

²³ Несмотря на интуитивную "очевидность" результата (3.29), он отнюдь не тривиален, поскольку при вариации гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}$ варьируются только собственные значения E_n , а собственные состояния $|n\rangle$ как бы не затрагиваются (в действительности вариации $|n\rangle$ "сдвигаются" благодаря свойству эрмитовости $\hat{\mathcal{H}}$).

²⁴ Разумеется, полученное подобным образом определение оператора $\delta \hat{\mathcal{H}}/\delta \lambda$ не является универсальным, но пригодно лишь в условиях рассматриваемой задачи.

квазиоператора давления (точнее, его квантовомеханического среднего значения) находим выражение

$$\langle n|\hat{P}_V^{(0)}|n\rangle_V = -\frac{\partial E_n(V)}{\partial V}, \quad (3.33)$$

играющее роль квантового ДУС-I, использованного в [13]. Ясно, что оператор $\hat{P}_V^{(0)}$ в (3.33) определен только на подпространстве состояний, удовлетворяющих условию (3.32).

Для получения квазиоператора сжимаемости (3.26) следует вычислить вторую вариацию уравнения Шрёдингера (3.31). Варьируя уравнение (3.28) и учитывая вновь условия нормировки и эрмитовости, а также полагая

$$\delta \hat{\mathcal{H}} |\delta n\rangle = \delta E_n |\delta n\rangle,$$

по аналогии с (3.29) имеем

$$\langle n|\delta^2 \hat{\mathcal{H}} |n\rangle = \delta^2 E_n \quad (3.34)$$

или, деля равенство (3.34) на $(\delta \lambda)^2$,

$$\left\langle n \left| \frac{\delta^2 \hat{\mathcal{H}}}{\delta \lambda^2} \right| n \right\rangle = \frac{\delta^2 E_n}{\delta \lambda^2}. \quad (3.35)$$

Для рассматриваемого случая (3.31) получаем квантовое ДУС-II:

$$\langle n|\hat{P}_V^{(0)}|n\rangle_V = \frac{\partial^2 E_n(V)}{\partial V^2}, \quad (3.36)$$

отсутствовавшее в [12, 13]. Разумеется, явный вид квантовых ДУС (3.33) и (3.36) может быть найден только в "решаемых" случаях, когда известна зависимость от объема V собственных значений $E_n(V)$ гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$ для собственных функций $|n\rangle_V$.

Идеальный газ. В случае идеального газа гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$ содержит только слагаемое, соответствующее кинетической энергии; следовательно, он аддитивен и зависит только от операторов импульсов микрочастиц $\hat{p}_i^{(\alpha)} = -i\hbar \partial/\partial q_i^{(\alpha)}$, где $\alpha = 1, \dots, f$, а $i = 1, \dots, N$. Для нерелятивистского случая ($k = 2$, m — масса микрочастицы)

$$\hat{\mathcal{H}}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i^{(0)}, \quad \mathcal{H}_i^{(0)} = \frac{1}{2m} \sum_{\alpha=1}^f (\hat{p}_i^{(\alpha)})^2, \quad (3.37)$$

так что задача нахождения $|n\rangle$ и E_n сводится к одночастичной. Тогда в q -представлении картины Шрёдингера имеем

$$\hat{\mathcal{H}}_i^{(0)} |n_i\rangle_V = E_{n_i}(V) |n_i\rangle_V,$$

где

$$|n_i\rangle_V = \left(\frac{2}{L}\right)^{f/2} \prod_{\alpha=1}^f \sin \frac{2\pi n_i^{(\alpha)}}{L} q_i^{(\alpha)}. \quad (3.38)$$

Здесь числа $\{n_i^{(\alpha)}\}$ независимо пробегают все целые положительные значения, а $L = V^{1/f}$ — фиксированное значение длины ребра f -мерного кубического "ящика" с объемом V . Очевидно, что функция (3.38) обращается в нуль, как только любая из координат $q_i^{(\alpha)}$ любой частицы i достигнет поверхности одной из стенок "ящика" по любой из α осей декартовых координат, когда $q_i^{(\alpha)} = \pm L/2$.

Ограничиваясь рассмотрением в основном лишь невырожденного режима ($T \gg T_0$), можно пренебречь квантовой тождественностью микрочастиц²⁵ и представить полную волновую функцию системы в виде простого (не симметризованного или антисимметризованного) произведения функций вида (3.38), а собственные значения — в виде соответствующей суммы:

$$|n\rangle_V = \prod_{i=1}^N |n_i\rangle_V, \quad E_n(V) = \sum_{i=1}^N E_{n_i}(V),$$

$$E_{n_i} = E_1 \sum_{\alpha=1}^f (n_i^{(\alpha)})^2, \quad E_1 \equiv \frac{1}{2m} \left(\frac{\pi \hbar}{L} \right)^2. \quad (3.39)$$

Здесь E_1 имеет смысл энергии основного состояния (все $n_i^{(\alpha)} = 1$) при одномерном движении любой частицы i по любой координате α .

Нетрудно видеть, что согласно (3.39)

$$E_n(V) \propto E_1(V) \propto V^{-2/f}, \quad (3.40)$$

так что

$$\frac{\partial E_n(V)}{\partial V} \propto \frac{\partial E_1(V)}{\partial V} \propto \left(-\frac{2}{f} \right) V^{-(2/f+1)} \propto \left(-\frac{2}{f} \right) \frac{1}{V} V^{-2/f}. \quad (3.41)$$

Учитывая (3.41), из (3.39) находим

$$-\frac{\partial E_n(V)}{\partial V} = \frac{2}{f} \frac{1}{V} E_n(V), \quad \frac{\partial^2 E_n(V)}{\partial V^2} = \left(\frac{2}{f} + 1 \right) \frac{1}{V} \frac{\partial E_n(V)}{\partial V}. \quad (3.42)$$

Согласно определениям (3.33) и (3.36) с использованием равенств (3.42) получаем окончательно квантовые ДУС-I и ДУС-II:

$$\hat{P}_V^{(0)} = \frac{2}{fV} \hat{\mathcal{H}}^{(0)}, \quad \hat{\Psi}_V^{(0)} = \left(\frac{2}{f} + 1 \right) \frac{1}{V} \hat{P}_V^{(0)}. \quad (3.43)$$

Нетрудно видеть, что эти уравнения являются точными квантовыми аналогами (в духе принципа соответствия) классических ДУС (3.18) и (3.19). Следовательно, сохраняют применимость все вытекающие из них при классическом описании соотношения для средних значений и флуктуаций (3.20)–(3.23).

Необходимо подчеркнуть, что согласно (3.18) и (3.43) между термическим (для $\bar{P}$) и калорическим (для $\bar{\mathcal{H}}$) ТДУС в случае идеального газа (как при классическом, так и при квантовом описании) имеется простая связь:

$$\bar{P} = \frac{2}{f} \frac{1}{V} \bar{\mathcal{H}}. \quad (3.44)$$

Связь (3.44) сохраняет свой вид во всей области значений V и T : как много выше температуры $T_0(V)$, где она была получена, так и вблизи или ниже этой температуры (см., например, [7, 21]). Существенно, что выражения для самих величин $\bar{P}$ и $\bar{\mathcal{H}}$ по отдельности при этом значительно изменяются (например, появляются квантовые обменные поправки в виде разложений по степеням T_0/T ; см. [7, 21, 26]).

²⁵ Частичный учет квантовых обменных эффектов в низшем порядке по отношению T_0/T проведен в разделе 5.3.

3.3. ТДУС и ФД для идеального газа

в невырожденном режиме. Решение проблемы Гиббса

Классическое описание. Нахождение классических ТДУС-I и ТДУС-II (выражения (3.20) и (3.21) соответственно) как функций температуры T и объема V требует, очевидно, знания средних значений давления $\bar{P}$ или (только в случае идеального газа) средней энергии $\bar{\mathcal{H}}(p) = \bar{\mathcal{H}}$. Для этого достаточно вычислить статистический интеграл (2.21) и функцию Массе–Планка (2.22): ее производные, согласно (2.30), (2.31) и (2.47), дадут $\bar{P}$, $\bar{\mathcal{H}}$ и $(\Delta \mathcal{H})^2$. В случае идеального газа это дает возможность определения ФД обоими способами, описанными в конце раздела 3.1.

Ограничиваясь случаем $k = 2$ (идеальный газ нерелятивистских частиц), для функции Гамильтона имеем

$$\mathcal{H}(p) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^f \frac{1}{2m} (p_i^{(\alpha)})^2. \quad (3.45)$$

Аддитивность $\mathcal{H}(p)$ приводит к мультипликативности статистического интеграла²⁶

$$\mathcal{Z}_C(\beta, V) = [\tilde{\mathcal{Z}}_C(\beta, V)]^{fN}. \quad (3.46)$$

Входящий в (3.46) статистический интеграл в расчете на одну из f трансляционных степеней свободы для одной частицы распадается на два множителя:

$$\tilde{\mathcal{Z}}_C(\beta, V) = (2\pi\hbar)^{-1} \tilde{\mathcal{Z}}_p(\beta) \tilde{\mathcal{Z}}_q(V) = \beta^{-1/2} V^{1/f} b, \quad (3.47)$$

где $b = c/2\pi\hbar$, $c = (2\pi m)^{1/2}$ — постоянные величины. Здесь учтено, что для любых значений $i = 1, \dots, N$ и $\alpha = 1, \dots, f$ с учетом областей интегрирования (2.5) сомножители, входящие в (3.47), равны

$$\tilde{\mathcal{Z}}_p(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} dp_i^{(\alpha)} \exp \left[-\beta \frac{(p_i^{(\alpha)})^2}{2m} \right] = \beta^{-1/2} c,$$

$$\tilde{\mathcal{Z}}_q(V) = \int_{-L/2}^{L/2} dq_i^{(\alpha)} = L = V^{1/f}.$$

Функция Массе–Планка, соответствующая классическому описанию идеального газа, с учетом (3.46) и (3.47) (с точностью до несущественной в данном случае постоянной $N \ln b$) дается выражением

$$\Phi_C(\beta, V) = \ln \mathcal{Z}_C(\beta, V) = N \left[-\frac{f}{2} \ln \beta + \ln V \right]. \quad (3.48)$$

Термическое ТДУС-I в этом случае представляет собой уравнение Клапейрона–Менделеева

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \Phi(\beta, V)}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} = \frac{Nk_B T}{V}. \quad (3.49)$$

В соответствии с (3.49) изотермическая сжимаемость

$$\chi_T^{(P)} = \frac{\partial \bar{P}}{\partial V} = -\frac{Nk_B T}{V^2} = -\frac{\bar{P}}{V}, \quad (3.50)$$

²⁶ В целях сравнения с результатами раздела 3.2 необходимый в общем случае множитель $1/N!$ мы опускаем, поскольку при квантовом описании используется простое произведение одночастичных волновых функций без учета требований симметрии.

а термический коэффициент давления

$$\chi_V^{(P)} = \frac{\partial \bar{P}}{\partial T} = \frac{Nk_B}{V} = \frac{\bar{P}}{T}. \quad (3.51)$$

Соответственно, для термического ТДУС-II получаем

$$\bar{\Psi} = \left(\frac{2}{f} + 1\right) \frac{\bar{P}}{V} = -\left(\frac{2}{f} + 1\right) \chi_T^{(P)}. \quad (3.52)$$

Калорическое ТДУС имеет вид

$$\bar{\mathcal{H}} = -\frac{\partial \Phi(\beta, V)}{\partial \beta} = N \frac{f}{2} \frac{1}{\beta} = C_V T, \quad (3.53)$$

где теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \frac{\partial \bar{\mathcal{H}}}{\partial T} = N \frac{f}{2} k_B \quad (3.54)$$

определяет, согласно (2.47), не только среднюю энергию (3.53), но и ее дисперсию:

$$\overline{(\Delta \mathcal{H})^2}^G = \frac{\partial^2 \Phi(\beta, V)}{\partial \beta^2} = \frac{1}{k_B \beta^2} C_V = N \frac{f}{2} \frac{1}{\beta^2}. \quad (3.55)$$

Что касается величины $[\xi_P^2]^G$ (ФД по Гиббсу) то, как показано в конце раздела 3.1, ее можно найти двумя независимыми способами:

а) согласно (3.22)

$$[\xi_P^2]^G = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\bar{\mathcal{H}}} = \frac{k_B}{C_V} = \frac{2}{f} \frac{1}{N}, \quad (3.56)$$

б) согласно (3.23)

$$[\xi_P^2]^G = [\xi_{\mathcal{H}}^2]^G = \frac{\overline{(\Delta \mathcal{H})^2}}{\bar{\mathcal{H}}^2} = \frac{k_B}{C_V} = \frac{2}{f} \frac{1}{N}. \quad (3.57)$$

Разумеется, результаты вычисления ФД по Гиббсу обоими способами совпадают.

Квантовое описание. В полной аналогии с классическим описанием в этом случае необходимо найти статистическую сумму

$$\mathcal{Z}_Q(\beta, V) = \sum_n \exp[-\beta E_n(V)],$$

где собственные значения энергии $E_n(V)$ определяются выражением (3.39). Вследствие аддитивности $E_n(V)$ по i и α для $\mathcal{Z}_Q(\beta, V)$ имеет место в точности такое же, как и для $\mathcal{Z}_C(\beta, V)$ из (3.46), мультипликативное представление через статистическую сумму в расчете на одну степень свободы:

$$\tilde{\mathcal{Z}}_Q(\beta, V) \equiv \sum_{n_i^{(\alpha)}=1}^{\infty} \exp[-\beta E_1(V)(n_i^{(\alpha)})^2]. \quad (3.58a)$$

Величина (3.58a), очевидно, уже не распадается на множители подобно (3.47). В пределе больших значений L , характерных для макросистемы, спектр (3.39) становится квазинепрерывным и суммирование в (3.58a) можно заменить интегрированием:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{Z}}_Q(\beta, V) &= \int_0^{\infty} dn_i^{(\alpha)} \exp[-\beta E_1(V)(n_i^{(\alpha)})^2] = \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} [\beta E_1(V)]^{-1/2}, \end{aligned}$$

так что в итоге находим

$$\tilde{\mathcal{Z}}_Q(\beta, V) = \beta^{-1/2} V^{1/f} b = \tilde{\mathcal{Z}}_C(\beta, V),$$

$$\Phi_Q(\beta, V) = \Phi_C(\beta, V). \quad (3.58b)$$

Поскольку функция Масье – Планка при квантовом описании в точности совпадает со своим классическим аналогом (3.48), все соотношения (3.49)–(3.57), характерные для классического описания остаются в силе и для квантового описания (без учета обменных эффектов).

В заключение заметим, что в частном случае идеального газа решение проблемы Гиббса, т.е. выражение для нетермодинамической величины $\bar{\Psi}$, выглядит особенно просто. С учетом соотношения Майера для этого случая $C_P = C_V + Nk_B$, множитель $2/f + 1$ имеет смысл коэффициента Пуассона $\gamma = C_P/C_V$, так что выражение (3.52) можно записать следующим образом:

$$\bar{\Psi} = -\gamma \chi_T^{(P)} = -\chi_S^{(P)}, \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{2}{f} + 1 > 1. \quad (3.59)$$

Согласно исходному определению (1.2) (см. также формулу (2.49))

$$\overline{(\Delta P)^2}^G = \frac{1}{\beta} [\chi_T^{(P)} - \chi_S^{(P)}] = -\frac{1}{\beta} (\gamma - 1) \chi_T^{(P)}, \quad (3.60)$$

причем с учетом (1.7) очевидно, что

$$\overline{(\Delta P)^2}^E - \overline{(\Delta P)^2}^G = -\frac{1}{\beta} \chi_T^{(P)} > 0. \quad (3.61)$$

Тем самым в случае идеального газа более конкретный смысл получает проблема Эйнштейна. Действительно, подставляя (3.50) в (3.61) и учитывая (3.49), имеем

$$[\xi_P^2]^E - [\xi_P^2]^G = \frac{1}{N} > 0. \quad (3.62)$$

Подчеркнем, что обсуждение физического смысла этого простого соотношения оказывается возможным лишь на основе сравнения подходов Гиббса и Эйнштейна в целом (см. раздел 4) оно проведено в разделе 5.2.

4. Основные элементы подхода Эйнштейна и его "генетическая" связь с подходом Гиббса

Перейдем теперь к более точной формулировке и анализу проблемы Эйнштейна для ФД, которая, по нашему мнению, является более глубокой и содержательной, чем проблема Гиббса, рассмотренная в разделе 3. Анализ проблемы Эйнштейна открывает путь к более полному (и, на наш взгляд, адекватному реальной физической ситуации) описанию флуктуаций макропараметров, характеризующих *стохастические макрообъекты* в квазиравновесных состояниях. Рассмотрим, следуя в основном [11] (см. также [20, 36]), несколько подробнее, чем это необходимо для решения конкретной проблемы ФД, концептуальные основы статистической термодинамики Эйнштейна [3] и особенно ее "генетическую" связь со статистической механикой Гиббса [2].

4.1. Средние значения и флуктуации G-переменных в обобщенном ансамбле Гиббса

Отправной точкой для построения подхода Эйнштейна [3] может служить, согласно [11], нормированная классическая (не квантовая) функция распределения Гиббса.

Для обобщенного ансамбля Гиббса эту функцию можно записать с помощью так называемой F -параметризации (ее частный случай с $F_1 = \beta$, $P_1(\Gamma) = \mathcal{H}(\Gamma)$ рассмотрен в разделе 2):

$$\rho^G(\Gamma; \{F_i\}) = \exp \left[-\Phi\{F_i\} - \sum_k F_k P_k(\Gamma) \right]. \quad (4.1)$$

Физически обобщенный ансамбль Гиббса соответствует заданному типу термодинамического контакта макросистемы с окружением; к числу величин F_k относятся, например, обратная температура β , а также давление P и химический потенциал μ (в единицах β).

На основе функции распределения (4.1) можно вычислить все характеризующие подход Гиббса средние значения экстенсивных физических величин $\overline{P_k(\Gamma)}$ и корреляторы $\overline{P_k(\Gamma)P_l(\Gamma)}$ как функции интенсивных физических величин $\{F_i\}$. Согласно Гиббсу [2] (см. также [11]) полезно ввести *показатель фазы*

$$\eta^G(\Gamma; \{F_i\}) \equiv -\ln \rho^G(\Gamma; \{F_i\}) = \Phi\{F_i\} + \sum_k F_k P_k(\Gamma), \quad (4.2)$$

который, как и $\rho^G(\Gamma; \{F_i\})$, является величиной "смешанной" природы.

Подобно динамическим величинам ρ^G и η^G определены на фазовом пространстве Γ , но при этом подобно термодинамическим величинам они зависят от параметров $\{F_i\}$. Существенно, что среднее значение показателя фазы совпадает (с точностью до множителя k_B) с термодинамической энтропией:

$$\overline{\eta^G(\Gamma; \{F_i\})} \equiv \frac{1}{k_B} S\{\bar{P}_i\} = \Phi\{F_i\} + \sum_k F_k \bar{P}_k. \quad (4.3)$$

Статус величин $P_k(\Gamma)$ и F_k , входящих в (4.1) и (4.2), существенно различен²⁷. Величины $P_k(\Gamma)$ являются случайными динамическими переменными, заданными на фазовом пространстве $\{\Gamma\}$ описываемой макросистемы (к их числу обычно относятся экстенсивные величины, например энергия $\mathcal{H}$, объем V , число частиц N).

Величины F_k , напротив, ни динамическими, ни случайными не являются: они не зависят от аргумента Γ и однозначно характеризуют ансамбль Гиббса в целом. Величины F_k , как и ансамблевые средние $\bar{P}_k(\Gamma)$, являются по своему смыслу не динамическими, а термодинамическими переменными. В подходе Гиббса величины F_k имеют строго определенные (в данных физических условиях) значения, одинаковые для объекта и термостата.

Несколько упрощая, можно сказать, что основная идея подхода Эйнштейна состоит в том, чтобы "выровнять" статус величин $P_k(\Gamma)$ и F_k , характеризующих подход Гиббса, и придать им обоим смысл *случайных термодинамических переменных*. Для этого следует величины $P_k(\Gamma)$ "оторвать" от фазового пространства $\{\Gamma\}$, оставив за ними "право" флуктуировать вокруг $\bar{P}_k$, а величинам F_k (ранее однозначно связанным с $\bar{P}_k$) также "позволить" флуктуировать. Реализация этой идеи описывается в разделе 4.2; в данном разделе рассматри-

ваются корреляции и флуктуации в рамках подхода Гиббса для более общего ансамбля, чем канонический (в разделах 2.3 и 2.4).

Величины F_k и $\bar{P}_k$ являются термодинамически сопряженными, поскольку, как видно из (4.1), для $\bar{P}_k$ производящей функцией служит функция Масье – Планка $\Phi\{F_i\}$. Действительно,

$$\bar{P}_k = -\frac{\partial \Phi\{F_i\}}{\partial F_k}, \quad \bar{P}_k = \bar{P}_k\{F_i\}, \quad (4.4)$$

так что $\bar{P}_k$, подобно $\bar{D}_x$ из раздела 2.3, являются термодинамическими средними.

Соответственно, для F_k производящей функцией служит энтропия $S\{\bar{P}_i\}$, так что

$$F_k = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S\{\bar{P}_i\}}{\partial \bar{P}_k}, \quad F_k = F_k\{\bar{P}_i\}. \quad (4.5)$$

При этом учтено, что в силу определения (4.3) величины $S\{\bar{P}_i\}$ и $\Phi\{F_i\}$ связаны преобразованием Лежандра. Соотношение (4.5) совместно с (4.3) позволяет перейти в функции распределения Гиббса от F -параметризации (4.1) к $\bar{P}$ -параметризации

$$\rho^G(\Gamma; \{\bar{P}_i\}) = \exp \left[-\frac{1}{k_B} S\{\bar{P}_i\} - \sum_k F_k\{\bar{P}_i\} \Delta P_k^G(\Gamma) \right]. \quad (4.6)$$

Функция (4.6), как и (4.1), остается нормированной²⁸, но более удобной для дальнейшего перехода от подхода Гиббса к подходу Эйнштейна. При записи (4.6) используется определение линейных отклонений (флуктуаций) динамических величин $P_k(\Gamma)$ от своих средних значений $\bar{P}_k$:

$$\Delta P_k^G(\Gamma) \equiv P_k(\Gamma) - \bar{P}_k. \quad (4.7)$$

Флуктуации (4.7), вообще говоря, отличны от нуля; исключение составляет лишь случай Больцмана, или микроканонического ансамбля по всем переменным P_k , когда все величины $P_k(\Gamma)$ (как правило, интегралы движения системы) заданы не в среднем, а точно:

$$\Delta P_k^B(\Gamma) \equiv 0, \quad P_k^B(\Gamma) \equiv P_k. \quad (4.8)$$

Для этого случая функция распределения Гиббса (4.6) обращается в константу и совпадает с функцией распределения Больцмана $\rho^B\{P_i\}$:

$$\rho^G\{P_i\} \equiv \rho^B\{P_i\} = \exp \left[-\frac{1}{k_B} S\{P_i\} \right]. \quad (4.9)$$

Нетрудно видеть, что (4.9) является альтернативной записью известной *формулы Больцмана*

$$S = k_B \ln W, \quad W = \frac{1}{\rho} \quad (4.10)$$

для изолированной макросистемы в состоянии термодинамического равновесия, где W — статистический вес, а ρ — вероятность этого состояния.

²⁷ Как показано ниже, $\{F_i\}$ являются аналогом величин $\{x_i\}$, а $\{P_i\}$ — величин $\{D_x\}$ из раздела 2.3 (кроме сопряженной пары объем — давление, которую нельзя ввести в изохорической ситуации в виде (4.1); см. раздел 2.2).

²⁸ Полезно отметить, что с точки зрения вариационных свойств (4.1) соответствует безусловному минимуму функции Φ , тогда как (4.6) — условному максимуму функции S ; связь этих функций дается (4.3).

В общем случае, когда флуктуации (4.7) отличны от нуля, имеет место очевидное равенство

$$\overline{\Delta P_k^G(\Gamma)} \equiv 0, \quad (4.11)$$

так что средней по ансамблю мерой флуктуаций динамических величин $P_k(\Gamma)$ является парная корреляционная функция (в частном случае $k = l$ совпадающая с абсолютной дисперсией)

$$\overline{\Delta P_k^G(\Gamma) \Delta P_l^G(\Gamma)} \equiv \overline{\Delta P_k(\Gamma) \Delta P_l(\Gamma)}^G = \varphi_{kl}. \quad (4.12)$$

Соотношение (4.12) нетрудно получить, дифференцируя формулу для средних значений (4.4). Здесь $\varphi_{kl} = \varphi_{lk}$ — симметричная и положительно определенная (что следует из условия абсолютного минимума для $\Phi\{F_i\}$) матрица обобщенных восприимчивостей:

$$\varphi_{kl} = -\frac{\partial \bar{P}_k}{\partial F_l} = -\frac{\partial \bar{P}_l}{\partial F_k} = \frac{\partial^2 \Phi\{F_i\}}{\partial F_l \partial F_k}. \quad (4.13)$$

Соотношение (4.12) представляет собой частный случай (2.41), когда $\chi \neq 0$, $\psi \equiv 0$, поскольку переменные $\{P_i(\Gamma)\}$, по определению, не зависят от $\{F_i\}$, а сами $\{F_i\}$ являются, по предположению, независимыми друг от друга²⁹. Очевидно, что аналогичные (4.12) соотношения для величин F_k в подходе Гиббса изначально лишены какого-либо смысла, так как по определению

$$\Delta F_k^G \equiv 0, \quad (4.14)$$

т.е. в отличие от $P_k(\Gamma)$ величины F_k флуктуировать не могут³⁰.

В связи с этим целесообразно отметить следующее важное обстоятельство. Как видно из соотношений (4.7) и (4.12), понятие случайной величины (и, соответственно, ее флуктуации) в подходе Гиббса применимо лишь к динамическим величинам $P_k(\Gamma)$, зависящим от аргумента Γ . Понятие флуктуации не следует путать с другим понятием, имеющимся в подходе Гиббса — *квазистатистического* (но отнюдь не случайного!) малого изменения, или приращения средних значений $\bar{P}_k$ (и, значит, величин F_k) в ходе равновесных процессов. Во избежание путаницы³¹ обозначим эти приращения через $\delta \bar{P}_k$ и δF_k . Очевидно, в силу равенств (4.4) и (4.5) они связаны линейными соотношениями

$$\delta \bar{P}_k^G = - \sum_l \varphi_{kl} \delta F_l^G, \quad \delta F_k^G = \sum_l \sigma_{kl} \delta \bar{P}_l^G. \quad (4.15)$$

Матрица обратных обобщенных восприимчивостей

$$\sigma_{kl} = \frac{\partial F_k}{\partial \bar{P}_l} = \frac{\partial F_l}{\partial \bar{P}_k} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S\{\bar{P}_i\}}{\partial \bar{P}_l \partial \bar{P}_k}, \quad (4.16)$$

так же как и матрица φ_{kl} из (4.13), является симметричной: $\sigma_{kl} = \sigma_{lk}$, но в отличие от φ_{kl} отрицательно определенной (это следует из требования условного максимума для $S\{\bar{P}_i\}$ в состоянии термодинамического равновесия).

Нетрудно убедиться в том, что матрицы $(-\varphi_{kl}) \equiv -\hat{\varphi}$ и $\sigma_{lk} \equiv \hat{\sigma}$ являются взаимно обратными:

$$(-\hat{\varphi}) \hat{\sigma} = 1, \quad -\hat{\sigma} = \hat{\varphi}^{-1}. \quad (4.17)$$

Для этого достаточно использовать очевидное условие "ортогональности"

$$\frac{\partial \bar{P}_k}{\partial \bar{P}_l} = \delta_{kl} \quad (4.18)$$

и принять во внимание, что левая часть (4.18) с учетом (4.4) и (4.5) имеет вид

$$\frac{\partial \bar{P}_k}{\partial \bar{P}_l} = \sum_m \frac{\partial \bar{P}_k}{\partial F_m} \frac{\partial F_m}{\partial \bar{P}_l} = \sum_m (-\varphi_{km}) \sigma_{ml}. \quad (4.19)$$

Сравнение правых частей (4.19) и (4.18) доказывает (4.17).

4.2. "Стохастизация" термодинамических параметров: от Гиббса к Эйнштейну

Итак, подход Гиббса [2], или *статистическая механика*, адекватно описывает термодинамически *равновесные* состояния макросистем, характеризуемые *фиксированными* значениями термодинамических величин $\{\bar{P}_k\}$ (или, что то же, $\{F_k\}$). В соответствии с (4.7) в этих состояниях могут флуктуировать лишь динамические переменные $\{P_k(\Gamma)\}$, тогда как для $\{P_k\}$ и $\{F_k\}$ флуктуации в рамках подхода Гиббса в принципе невозможны.

Описание *квазиравновесных* состояний макросистем, характеризуемых случайными отклонениями, или *флуктуациями*, величин $\{\bar{P}_k\}$ и $\{F_k\}$ от своих равновесных значений, реализуется с помощью подхода Эйнштейна [3], или *статистической термодинамики*. Как показал Планк [6], в рамках подхода Эйнштейна получает обобщение само понятие теплового равновесия и, следовательно, *нулевого начала термодинамики*. В отличие от обычно используемой формулировка Планка допускает флуктуации интенсивных параметров макросистемы при условии их неизменности для термостата³².

Таким образом, статус случайной переменной в подходе Эйнштейна приобретает уже не динамическая, а термодинамическая величина P_k , флуктуирующая в квазиравновесных состояниях. Формально это соответствует снятию микроскопического фазового аргумента Γ в определении (4.7) флуктуации по Гиббсу, так что флуктуация макроскопических величин P_k , или Е-переменных, по Эйнштейну определяется как

$$\Delta P_k^E = P_k - \bar{P}_k. \quad (4.20)$$

С учетом выражений (4.4) и (4.5) очевидно, что в этих состояниях флуктуируют также сопряженные с $\bar{P}_k$ термодинамические величины F_k . При этом "генетическая" связь с подходом Гиббса проявляется в том, что флук-

²⁹ Нарушение этого предположения существенно усложняет изложенный выше формализм (см. раздел 5).

³⁰ В случаях, когда представляет интерес именно статистическое поведение величин F_k , следует перейти к сопряженному ансамблю Гиббса, "поменяв ролями" величины F_k и P_k .

³¹ К сожалению, в литературе, как правило, не делается различий в обозначениях приращений δF_k и флуктуаций ΔF_k , что может иногда привести к недоразумениям.

³² Подробнее этот вопрос рассматривается в конце данного раздела в связи с обобщенным принципом Больцмана (см. также дискуссию в [4, 5]).

туации Е-переменных ΔF_k^E и ΔP_k^E по Эйнштейну [3] связаны теми же равновесными соотношениями (4.15), которые справедливы для приращений δF_k^G и $\delta \bar{P}_k^G$ по Гиббсу:

$$\Delta F_k^E = \sum_l \sigma_{kl} \Delta P_l^E, \quad \Delta P_k^E = - \sum_l \varphi_{kl} \Delta F_l^E. \quad (4.21)$$

Кроме того, все используемые в подходе Эйнштейна равновесные значения $\bar{P}_k$ и F_k и матрицы термодинамических производных φ_{kl} и σ_{kl} "заимствуются" из подхода Гиббса или вводятся эмпирически. Однако несмотря на наличие подобных "генетических" связей, соотношения (4.20) и (4.21) означают концептуальный разрыв между подходами Гиббса и Эйнштейна: образно говоря, макросистема по Эйнштейну *более стохастична*, чем по Гиббсу (что больше соответствует физической реальности).

Действительно, в подходе Гиббса предполагается, что *макроскопическое измерение*, произведенное над макросистемой в состоянии теплового равновесия, дает точно определенное значение $\bar{P}_k$ (и, следовательно, F_k), т.е. флуктуации этих величин отсутствуют. В подходе Эйнштейна, напротив, допускается некоторый разброс измеряемых значений P_k и, соответственно, термодинамически сопряженных с ними значений F_k . Этот разброс, как показано ниже, характеризуется корреляционными функциями ($k \neq l$) и дисперсиями ($k = l$) (см. формулы (4.37) и (4.38)).

Таким образом, в отличие от подхода Гиббса основным объектом в подходе Эйнштейна являются уже не средние (равновесные) значения $\bar{P}_k$ и соответствующие им значения F_k , а квазиравновесные флуктуации этих величин (4.21). В соответствии с этим подход Эйнштейна называется *квазиротермодинамической теорией флуктуаций*, а описывающая его функция распределения $\rho^E\{\Delta P_i^E\}$ формально может быть "сконструирована" из функций распределения $\rho^G(\Gamma; \{\bar{P}_i\})$ и $\rho^G\{P_i\}$ (см. (4.6) и (4.9)) следующим образом:

$$\begin{aligned} \rho^E\{\Delta P_i^E\} &\equiv \frac{\rho^G(\Gamma; \{\bar{P}_i\})}{\rho^G\{P_i\}} \Big|_{P_i(\Gamma) \rightarrow P_i} = \\ &= \exp \left[\frac{1}{k_B} \Delta S\{\Delta P_i^E\} - \sum_k F_k^G \Delta P_k^E \right]. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Здесь учтено определение (4.20) и введено обозначение

$$\Delta S\{\Delta P_i^E\} = S\{P_i\} - S\{\bar{P}_i\} \quad (4.23)$$

для отклонения энтропии от своего условно максимального значения $S\{\bar{P}_i\}$, характеризующего равновесное состояние макросистемы, находящейся в тепловом контакте с термостатом.

По аналогии с (4.2) целесообразно рассмотреть *показатель фазы*, определяющий квазиравновесную функцию распределения Эйнштейна:

$$\eta^E\{\Delta P_i^E\} \equiv - \ln \rho^E\{\Delta P_i^E\} = \frac{1}{k_B T} \Delta R\{\Delta P_i^E\}, \quad (4.24)$$

где

$$R \equiv \frac{1}{\beta} \left\{ \sum_k F_k^G P_k^E - \frac{1}{k_B} S \right\}, \quad \Delta R \geq 0. \quad (4.25)$$

В отличие от (4.2) величина (4.24) является не смешанной, а чисто *термодинамической* и имеет достаточно простой физический смысл.

Согласно [7] величина $\Delta R\{\Delta P_i^E\}$ — это минимальная положительная работа (см. также [14–17]), которую должен затратить какой-либо внешний источник, чтобы перевести рассматриваемую макросистему из равновесного состояния с $\{\Delta P_i^E\} \equiv 0$, $\Delta S = 0$ в квазиравновесное (называемое иногда *слабонравновесным* или *флуктуационным*) с $\{\Delta P_i^E\} \neq 0$, $\Delta S \neq 0$. В ходе этого процесса параметры термостата поддерживаются постоянными ($F_k^G = \text{const}$), тогда как параметры макросистемы, вообще говоря, флуктуируют в соответствии с (4.21), так что $\{\Delta F_k^E\} \neq 0$, $F_k^E \neq F_k^G$. Как уже отмечалось, подобное "неравноправие" макросистемы и термостата (см. формулы (4.30) и (4.31)), по-видимому, дает возможность более общего понимания теплового равновесия и нулевого начала термодинамики.

В частном случае, когда интенсивные термодинамические параметры объекта и термостата совпадают: ($F_k^E = F_k^G$), в правой части (4.25) можно использовать выражение (4.3). Тогда величина

$$R = - \frac{1}{\beta} \Phi, \quad \Phi = \frac{1}{k_B} S - \sum_k F_k P_k, \quad (4.26)$$

где Φ — функция Масье–Планка, совпадает с *характеристической функцией*, или термодинамическим потенциалом, соответствующим данной физической ситуации. Например, при $k = 1$, когда $F_1 = \beta$ и $P_1 = \mathcal{H}$, величина $R = \mathcal{H} - TS$ — свободная энергия, а при $k = 1, 2$, когда $F_2 = \beta P$, $P_2 = V$, величина $R = \mathcal{H} + PV - TS$ — термодинамический потенциал Гиббса, и т.п. Во всех этих случаях неравенство (4.25) выражает свойство устойчивости состояния теплового равновесия.

Весьма существенно, что процедура перехода (4.22) от функции распределения Гиббса к функции распределения Эйнштейна означает радикальное изменение "пространства событий" (в смысле теории вероятностей)³³. В соответствии с (4.22) происходит переход от динамического, или фазового, пространства $\{\Gamma\}$ (с допустимыми для данной системы вещественными значениями переменных p и q) к *пространству макропараметров*, в котором определены термодинамические флуктуации $\{\Delta P_i^E\}$, принимающие, вообще говоря, любые вещественные значения. Разумеется, при таком переходе условие нормировки исходной функции распределения (4.1) или (4.6) нарушается, и функцию распределения (4.22) необходимо нормировать заново.

Обобщенный принцип Больцмана. В ходе оригинального вывода функции распределения флуктуаций для "малого" (но, разумеется, макроскопического) объекта, слабо взаимодействующего с "большим" термостатом, Эйнштейн [3] опирался на *обобщенный принцип Больцмана*. Для описания *неравновесного* состояния полной системы, которая состоит из объекта и термостата и

³³ Аргументы в пользу подобной эвристической процедуры могут быть получены, в частности, на основе принципа максимума энтропии [37], а также общих подходов математической статистики применительно к физическим измерениям (подробнее см. в разделе 6.2).

предполагается, как обычно в термодинамике, изолированной, Эйнштейн [3] (см. также [6]) предложил рассматривать в качестве исходного распределение Больцмана (4.9) для *равновесного* состояния полной системы. В этом случае искомая функция распределения, имеющая смысл вероятности "флуктуационного" макроскопического состояния, принимает вид

$$\rho_{\text{whole}}^E = A \exp \left\{ \frac{1}{k_B} \Delta S_{\text{whole}} \right\}. \quad (4.27)$$

Существенно, что величина ΔS_{whole} (по определению, изменение энтропии всей системы) с самого начала имеет чисто термодинамический, макроскопический смысл. С учетом предполагаемой аддитивности энтропии для слабо взаимодействующих подсистем (объекта и термостата) имеем

$$\Delta S_{\text{whole}} = \Delta S_{\text{ob}} + \Delta S_{\text{h.b}}, \quad (4.28)$$

причем в силу второго начала термодинамики

$$\Delta S_{\text{whole}} \leq 0. \quad (4.29)$$

Знак равенства в (4.29) имеет место лишь в случае, если рассматриваемое состояние совпадает с равновесным.

В простейшем случае можно считать, что изменение энтропии (4.28) обусловлено *пространственно однородными* случайными изменениями (флуктуациями) как экстенсивных (P_k), так и интенсивных (F_k) термодинамических переменных, характеризующих объект и термостат. Для величин P_k имеют место точные соотношения, следующие из законов сохранения для изолированной системы:

$$(P_k)_{\text{h.b}} + (P_k)_{\text{ob}} = \text{const}, \quad (\Delta P_k)_{\text{h.b}} = -(\Delta P_k)_{\text{ob}}, \quad (4.30)$$

а для F_k — приближенные (с точностью до флуктуаций этих величин, описывающих "малый" объект):

$$(F_k)_{\text{h.b}} \approx (F_k)_{\text{ob}}, \quad (\Delta F_k)_{\text{h.b}} = 0, \\ (\Delta F_k)_{\text{ob}} \neq 0, \quad \frac{(\Delta F_k)_{\text{ob}}}{(F_k)_{\text{ob}}} \ll 1. \quad (4.31)$$

Различный характер учета флуктуаций величин F_k для объекта и термостата обусловлен различной степенью "макроскопичности" этих подсистем: термостат "очень велик" по сравнению с объектом. Благодаря этому при описании теплового равновесия объекта и термостата появляется дополнительный малый параметр $(\Delta F_k)_{\text{h.b}}/(\Delta F_k)_{\text{ob}} \sim (N_{\text{ob}}/N_{\text{h.b}})^{1/2} \ll 1$. Полагая далее все изменения в термостате квазистатическими (обратимыми), используя первое начало термодинамики и исключая с помощью (4.30) флуктуации экстенсивных величин термостата $(\Delta P_k)_{\text{h.b}}$, приходим к функции распределения ρ_{ob}^E вида (4.22).

Заметим, что аналогичный результат (для частного случая выбора определяющей ρ_{ob}^E величины R в виде (4.26)) может быть также получен на основе применения обобщенного принципа Больцмана в формулировке Леонтовича [14]. Эта формулировка основана на введении вспомогательных силовых полей, которые обеспечивают обратимость перехода объекта из равновесного в квазиравновесное состояние.

4.3. Функция распределения флуктуаций в подходе Эйнштейна

Обычно используемое в литературе упрощенное выражение для функции распределения Эйнштейна (4.22) можно получить, если учесть условие *квазиравновесности*, т.е. малости флуктуаций ΔP_k^E . Разлагая разность ΔS по этим величинам до первого не исчезающего слагаемого в показателе экспоненты (4.22), находим (в сокращенной записи, опуская индекс "E" и матричные индексы k, l в промежуточных формулах)

$$\Delta S\{\Delta P\} = \Delta_1 S\{\Delta P\} + \frac{1}{2} \Delta_2 S\{\Delta P\} + \dots, \quad (4.32)$$

где

$$\Delta_1 S\{\Delta P\} = \left. \frac{\partial S\{P\}}{\partial P} \right|_{P=\bar{P}} (\Delta P) = \sum_k F_k \Delta P_k, \quad (4.33)$$

$$\Delta_2 S\{\Delta P\} = \left. \frac{\partial^2 S\{P\}}{\partial P^2} \right|_{P=\bar{P}} (\Delta P \Delta P) = \sum_{kl} \sigma_{kl} \Delta P_k \Delta P_l. \quad (4.34)$$

Очевидно, что линейное по ΔP слагаемое (4.33) полностью компенсируется соответствующим слагаемым в показателе экспоненты (4.22), а билинейное по ΔP слагаемое (4.34) является отрицательно определенным благодаря условию максимальности (хотя и не абсолютной, а условной) энтропии $S\{P_i\}$ в равновесном состоянии.

Используя соотношения (4.21), (4.32)–(4.34), получаем три эквивалентные формы записи функции распределения Эйнштейна (4.22) в низшем приближении:

$$\rho^E\{\Delta P_i\} = A \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{kl} (-\sigma_{kl}) \Delta P_k \Delta P_l \right], \quad (4.35a)$$

$$\rho^E\{\Delta F_i, \Delta P_i\} = B \exp \left[\frac{1}{2} \sum_k \Delta F_k \Delta P_k \right], \quad (4.35b)$$

$$\rho^E\{\Delta F_i\} = C \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{kl} \varphi_{kl} \Delta F_k \Delta F_l \right]. \quad (4.35v)$$

Здесь A , B и C — постоянные, определяемые из условий нормировки посредством интегрирования функций (4.35) по всему "пространству событий" (конечность этих постоянных обеспечена быстрым убыванием гауссовой экспоненты).

Все три формы функции распределения (4.35) имеют *нормальный*, или *гауссов*, вид по соответствующим переменным; выбор определенной формы обычно диктуется условиями задачи (см. раздел 5). В частности, из (4.35a) и (4.35v) следует, что

$$\overline{\Delta F_k^E} = \overline{\Delta P_k^E} = 0, \quad (4.36)$$

т.е. средние значения флуктуаций E-переменных, как и G-переменных, равны нулю. Вместе с тем билинейные корреляционные функции флуктуаций экстенсивных и интенсивных E-переменных равны соответственно

$$\overline{\Delta P_k^E \Delta P_l^E} \equiv \overline{\Delta P_k \Delta P_l^E} = (-\hat{\sigma}^{-1})_{kl}, \quad (4.37)$$

$$\overline{\Delta F_k^E \Delta F_l^E} \equiv \overline{\Delta F_k \Delta F_l^E} = (\hat{\varphi}^{-1})_{kl}. \quad (4.38)$$

При необходимости на основе выражений (4.37) и (4.38) с использованием соотношений (4.21) могут быть найдены и "смешанные" корреляционные функции вида $\overline{\Delta F_k^E \Delta P_l^E}$.

Весьма существенно, что с учетом равенства (4.17) корреляционная функция (4.37) в подходе Эйнштейна совпадает со своим аналогом (4.12) в подходе Гиббса:

$$\overline{\Delta P_k \Delta P_l}^E = \overline{\Delta P_k \Delta P_l}^G. \quad (4.39)$$

Строго говоря, для подобного совпадения нет априорных оснований, поскольку эти величины имеют весьма различный физический смысл и определены в различных "пространствах событий". По нашему мнению, однако, именно такое совпадение придает реальный физический смысл понятию флуктуаций в подходе Гиббса. В ином случае они были бы *ненаблюдаемыми* величинами, поскольку макроскопический наблюдатель не имеет "доступа" в фазовое пространство, где согласно подходу Гиббса происходят флуктуации случайных динамических величин.

В этом смысле подход Эйнштейна ближе к физической реальности, поскольку в соответствии с определением (4.20) в корреляционной функции (4.37) рассматриваются флуктуации случайных экстенсивных термодинамических величин. Кроме того, подход Эйнштейна более реалистичен еще и потому, что в нем отлична от нуля корреляционная функция флуктуаций интенсивных термодинамических величин (4.38), вообще отсутствующая в подходе Гиббса. Тем самым в подходе Эйнштейна достигнуто искомое "уравнивание в правах" термодинамических величин P_k и F_k в отношении их статистических свойств: в отличие от подхода Гиббса они не связаны условием выбора "подходящего" ансамбля и могут флуктуировать одновременно.

5. Квазиравновесные флуктуации давления в подходе Эйнштейна

Для вычисления корреляций и дисперсий (в том числе интересующих нас ФД) в подходе Эйнштейна, согласно выражениям (4.37) и (4.38), необходимо прежде всего перейти от "гиббсовых" (случайных динамических) G-переменных $P_k^G(\Gamma)$ и фиксированных термодинамических параметров $F_k^G = \text{const}$ к "эйнштейновым" (случайным термодинамическим) E-переменным P_k^E и F_k^E . Существенно, что для величин P_k эта процедура, согласно (4.22), определяется только³⁴ для термодинамически сопряженных пар величин, входящих в показатель фазы (4.2) (и, следовательно, в функцию распределения (4.6)). Что касается величин F_k , то для них эта процедура выражается равенством (4.21).

В ряде случаев (в частности, при анализе ФД) появляется необходимость в расширении исходного набора G-переменных (например, в переходе от изохорической к изобарической ситуации). Однако при этом возникает техническое затруднение, препятствующее непосредственному применению выражений (4.12), (4.37) и (4.38). Оно связано с тем, что переменные $\{F_k\}$ (вопреки предположению в разделе 4.2), не являются независимыми, так что функция Массе–Планка $\Phi\{F_i\}$ теряет свое "производящее" свойство (4.4), тогда как

аналогичное свойство (4.5) для энтропии $S\{P_i\}$ остается в силе.

5.1. Флуктуации и корреляционные функции.

Переход от G- к E-переменным

Проведение конкретных расчетов корреляционных функций, определенных выражениями (4.12) для G-переменных или (4.37) и (4.38) для E-переменных, требует перехода от величин $\{F_k\}$ к новым, действительно независимым интенсивным величинам $\{f_k\}$ (они определены ниже). При этом формальная структура теории весьма усложняется по сравнению с представленной в разделах 4.1 и 4.3. В частности, вместо двух введенных равенствами (4.13) и (4.16) матриц $\hat{\phi}$ и $\hat{\sigma}$, удовлетворяющих свойству (4.17), приходится использовать шесть матриц: $\hat{\sigma}$, $\hat{\phi}$, $\hat{\lambda}$, $\hat{\mu}$, $\hat{\pi}$ и $\hat{\psi}$, из которых лишь матрица $\hat{\sigma}$ сохраняет свое прежнее определение (4.16).

Матрицы $\hat{\lambda}$ и $\hat{\mu}$ (вообще говоря, несимметричные) определяют, аналогично (4.21), новые связи между флуктуациями экстенсивных и интенсивных E-переменных:

$$\Delta P_k^E = - \sum_l \lambda_{kl} \Delta f_l^E, \quad \Delta F_k^E = - \sum_l \mu_{kl} \Delta f_l^E. \quad (5.1)$$

Матрицы $\hat{\pi}$ и $-\hat{\sigma}$ определяют корреляционные функции экстенсивных G- и E-переменных соответственно:

$$\overline{\Delta P_k \Delta P_l}^G = \pi_{kl}, \quad \overline{\Delta P_k \Delta P_l}^E = (-\hat{\sigma}^{-1})_{kl}. \quad (5.2)$$

Обе матрицы симметричны, положительно определены и удовлетворяют условию $(-\hat{\sigma})\hat{\pi} = 1$, так что для корреляционных функций (5.2) по-прежнему выполняется равенство (4.39).

Корреляционные функции с участием флуктуаций интенсивных G-переменных равны нулю по определению:

$$\overline{\Delta f_k \Delta P_l}^G = \overline{\Delta f_k \Delta f_l}^G \equiv 0, \quad (5.3)$$

тогда как для E-переменных

$$\overline{\Delta f_k \Delta f_l}^E = (\hat{\psi}^{-1})_{kl}. \quad (5.4)$$

Смешанные корреляционные функции вида $\overline{\Delta f_k \Delta P_l}^E$ можно далее получить, используя выражения (5.2) и (5.3) и связи (5.1). Наконец, симметричная и положительно определенная матрица $\hat{\phi}$ является аналогом матрицы $\hat{\phi}$ из (4.13) (но, разумеется, $\hat{\phi} \neq \hat{\phi}$):

$$\tilde{\phi}_{kl} = \tilde{\phi}_{lk} = - \frac{\partial \tilde{\phi}_k}{\partial f_l}, \quad \tilde{\phi}_k \equiv - \frac{\partial \Phi\{f_i\}}{\partial f_k}. \quad (5.5)$$

Эта матрица входит в определения матриц $\hat{\lambda}$, $\hat{\pi}$ и $\hat{\psi}$.

Общий вид представленных выше матриц можно найти из следующих соображений. Во всех принимаемых в качестве исходных ансамблях Гиббса "ведущей" динамической величиной $P_1(\Gamma)$ является энергия $\mathcal{H}(\Gamma)$, откуда следует, что $F_1 = \beta$. Для всех остальных величин $P_k(\Gamma)$ при $k \geq 2$, например обобщенной силы A_i (кроме давления P), объема V , числа частиц N и т.п., термодинамически сопряженные с ними параметры F_k имеют вид $F_k = \beta f_k$. Здесь f_k — обобщенная координата (внешнее поле a , давление P , химический потенциал μ и т.п.).

³⁴ Например, попытка совершить подобный переход путем "стирания" аргумента Γ (и, тем самым, фактического усреднения) прямо в определении давления $P(\Gamma)$ из (2.9) приводит к неверному в общем случае соотношению $\bar{P} = -\partial \bar{\mathcal{H}}/\partial V$, которое, в частности, для идеального газа, когда $\bar{\mathcal{H}}$ не зависит от V , дает $\bar{P} \equiv 0$.

Очевидно, во всех этих случаях истинно независимыми следует считать именно величины β и $\{f_k\}$ ($k \geq 2$), так что $F_1 = f_1$, $F_k = f_1 f_k$.

Для простоты ограничимся случаем двух переменных (не конкретизируя пока f_2):

$$F_1 = f_1 = \beta, \quad F_2 = f_1 f_2.$$

Тогда функция распределения Гиббса, согласно (4.1), принимает вид

$$\rho^G(\Gamma; f_1, f_2) = \exp\{-\Phi(f_1, f_2) - f_1[P_1(\Gamma) + f_2 P_2(\Gamma)]\}, \quad (5.6)$$

причем функция Масье–Планка $\Phi(f_1, f_2)$ теряет свое "производящее" свойство (4.4) только по отношению к величине $\bar{P}_1$, но сохраняет его по отношению к величине $\bar{P}_2$. Действительно,

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial F_1} = \tilde{\varphi}_1 = \bar{P}_1, \quad \tilde{P}_1(\Gamma) = P_1(\Gamma) + f_2 P_2(\Gamma),$$

тогда как

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial F_2} = -\frac{1}{f_1} \tilde{\varphi}_2 = \bar{P}_2,$$

так что

$$\bar{P}_1 = \tilde{\varphi}_1 - \frac{f_2}{f_1} \tilde{\varphi}_2.$$

Дифференцируя условие нормировки для функции (5.6) по f_1 и f_2 (см. разделы 2.4 и 4.1), нетрудно получить первое из выражений (5.1), имеющее структуру существенно более сложную, чем (4.12):

$$\pi_{kl} = \pi_{lk}, \quad \lambda_{kl} \neq \lambda_{lk}, \quad \lambda_{kl} \equiv -\frac{\partial \bar{P}_k}{\partial f_l},$$

причем

$$\pi_{11} = \lambda_{11} - f_2 \lambda_{21} + \frac{f_2^2}{f_1} \lambda_{22}, \quad \pi_{22} = \frac{1}{f_1} \lambda_{22},$$

$$\pi_{12} = \frac{1}{f_1} \lambda_{12}, \quad \pi_{21} = \lambda_{21} - \frac{f_2}{f_1} \lambda_{22}.$$

В свою очередь,

$$\lambda_{11} = \tilde{\varphi}_{11} - \frac{f_2}{f_1} \chi_{12}, \quad \lambda_{22} = \frac{1}{f_1} \tilde{\varphi}_{22}, \quad \chi_{12} \equiv \tilde{\varphi}_{12} - \frac{1}{f_1} \tilde{\varphi}_2,$$

$$\lambda_{21} = \frac{1}{f_1} \chi_{12}, \quad \lambda_{12} = \chi_{12} - \frac{f_2}{f_1} \tilde{\varphi}_{22}.$$

Переход от функции распределения Гиббса (5.6) к функции распределения Эйнштейна происходит в точности так же, как это представлено в разделе 4. При этом энтропия $S(\bar{P}_1, \bar{P}_2)$ по-прежнему определяется равенством (4.3) и сохраняет свои "производящие" свойства (4.5) по отношению к обоим переменным F_1 и F_2 , а также к f_1 (но не к f_2):

$$\frac{\partial S}{\partial P_1} = F_1 = f_1, \quad \frac{\partial S}{\partial P_2} = F_2 = f_1 f_2. \quad (5.7)$$

В (5.7) предполагается, что интенсивные параметры $\{f_k\}$ (а тем самым и функция Масье–Планка $\Phi(f_1, f_2)$) выражены как функции экстенсивных параметров $\{\bar{P}_k\}$, благодаря чему остаются в силе определения (4.3) и (4.5).

В итоге мы вновь приходим к функции распределения Эйнштейна в форме (4.35а) и, следовательно, к выражению (4.37) для корреляционной функции флуктуаций термодинамических Е-переменных. В ее точном совпадении с корреляционной функцией (5.2) флуктуаций динамических G-переменных можно убедиться, вновь используя соотношение "ортогональности" (4.18) и учитывая при дифференцировании F_2 по $\bar{P}_1$ и $\bar{P}_2$ нелинейную структуру второго из соотношений (5.5). Применяя далее первое из соотношений (4.21), мы вновь приходим к функции распределения Эйнштейна в форме (4.35б).

Однако функция распределения Эйнштейна для флуктуаций интенсивных Е-переменных Δf_k^E изменяется по сравнению с видом (4.35в), поскольку вместо соотношений (4.21), описывающих связь флуктуаций ΔP_k^E и ΔF_k^E , теперь следует использовать (5.1). Подставляя эти выражения в (4.35б), определяя матрицу $\hat{\psi}$ соотношением $\psi_{lm} = \sum_k \mu_{kl} \lambda_{km}$ и учитывая, что $\mu_{11} = 1$, $\mu_{12} = 0$, $\mu_{21} = f_2$, $\mu_{22} = f_1$, находим

$$\rho^E\{\Delta f_i\} = C \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{kl} \psi_{kl} \Delta f_k \Delta f_l\right]. \quad (5.8)$$

Здесь симметричная и положительно определенная матрица $\hat{\psi}$ имеет простой вид, почти совпадающий с видом матрицы $\hat{\varphi}$:

$$\psi_{11} = \tilde{\varphi}_{11}, \quad \psi_{12} = \psi_{21} = \chi_{12}, \quad \psi_{22} = \tilde{\varphi}_{22}.$$

Из (5.8) непосредственно следует выражение (5.4).

Конкретные вычисления корреляционных функций (5.2) и (5.4) определяются выбором независимых исходных G-переменных (в данном случае сопряженной пары $P_2(\Gamma)$ и f_2); в разделе 5.2 рассматриваются соответствующие примеры.

5.2. Статистический метод расчета ФД.

Решение проблемы Эйнштейна

Рассмотрим два примера вычисления флуктуаций G- и Е-переменных (в том числе ФД) для случая идеального газа при классическом описании, когда удастся найти явный вид функций $\Phi\{f_i\}$ и $S\{\bar{P}_i\}$. Такой способ вычисления естественно назвать *статистическим* в отличие от обычно используемого *термодинамического* (см. раздел 5.3); насколько известно авторам, в рамках подхода Эйнштейна подобный способ используется впервые.

Изотермически-изохорическая ситуация. В подходе Гиббса изотермически-изохорическая ситуация характеризуется парой сопряженных G-переменных

$$P_1^G(\Gamma) = \mathcal{H}_V(\Gamma), \quad F_1^G = f_1 = \beta, \quad (5.9)$$

входящих в показатель фазы. В отличие от F_1 параметр $V = \text{const}$ является динамическим и неявным образом входит в $P_1^G(\Gamma)$. Сопряженная с ним динамическая величина — давление $P_V(\Gamma)$ определяется выражением (2.9), и по этой паре величин обычный переход к Е-переменным невозможен (см. сноску 34). Для этой ситуации исходная функция распределения Гиббса (5.6) принимает вид (2.17) в частном случае $a = 0$.

Для идеального газа в невырожденном режиме как при классическом, так и при квантовом описании функция Массе–Планка $\Phi(\beta, V)$ дается выражением (3.48) и порождает термодинамику по Гиббсу — соотношения (3.49)–(3.57). Матрицы $\hat{\phi}$ и $\hat{\psi}$ становятся одномерными (скалярными), так что флуктуации Е-переменных $P_1^E = \mathcal{H}$ и $F_1^E = \beta$ легко могут быть найдены. Действительно, согласно (5.2) имеем

$$\overline{(\Delta\mathcal{H})^2}^E = \overline{(\Delta\mathcal{H})^2}^G = \tilde{\phi}_{11} = N \frac{f}{2} \frac{1}{\beta^2}. \quad (5.10)$$

С учетом выражения (3.53) для $\overline{\mathcal{H}}$ это дает

$$[\xi_{\mathcal{H}}^2]^E = [\xi_{\mathcal{H}}^2]^G = \frac{2}{f} \frac{1}{N}, \quad (5.11)$$

что, естественно, совпадает с (3.57).

Аналогично, согласно (5.4) имеем

$$\overline{(\Delta\beta)^2}^E = \tilde{\phi}_{11}^{-1} = \frac{1}{N} \frac{2}{f} \beta^2, \quad \overline{(\Delta\beta)^2}^G \equiv 0.$$

Используя равенство $\Delta\beta = -\beta(\Delta T/T)$, получаем

$$[\xi_{\beta}^2]^E = [\xi_{\beta}^2]^G = \frac{2}{f} \frac{1}{N}. \quad (5.12a)$$

Заметим, что абсолютные дисперсии Е-переменных β и $\mathcal{H}$ взаимно обратны³⁵:

$$\overline{(\Delta\beta)^2}^E \overline{(\Delta\mathcal{H})^2}^E = 1, \quad (5.12b)$$

тогда как их относительные дисперсии равны друг другу:

$$[\xi_{\beta}^2]^E = [\xi_{\mathcal{H}}^2]^E. \quad (5.12b)$$

Однако вычислить в рамках рассматриваемой изотермически-изохорической ситуации флуктуации объема и давления по Эйнштейну не представляется возможным: для этого необходимо расширение исходного набора G-переменных, что в данном случае означает переход к изотермически-изобарической ситуации.

Изотермически-изобарическая ситуация. Искомое расширение исходного набора состоит в том, что к паре G-переменных (5.9) добавляется пара G-переменных

$$P_2^G(\Gamma) = V(\Gamma), \quad F_2^G = \beta P, \quad f_2 = P, \quad (5.13)$$

допускающая, согласно (4.22) и (4.21), переход к Е-переменным. Тогда исходная функция распределения Гиббса (5.6) принимает вид

$$\rho^G(\Gamma; \beta, P) = \exp \{ -\Phi(\beta, P) - \beta [\mathcal{H}(\Gamma) + PV(\Gamma)] \}, \quad (5.14)$$

так что производная

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial \beta} = \overline{\mathcal{H}} + P\overline{V} = \overline{\mathcal{H}}$$

дает среднюю энтальпию $\overline{\mathcal{H}}$, а производная

$$-\frac{1}{\beta} \frac{\partial \Phi}{\partial P} = \overline{V} \quad (5.15)$$

— средний объем. Средняя энергия $\overline{\mathcal{H}}$ определяется соотношением

$$\overline{\mathcal{H}} = \overline{\mathcal{H}} - P\overline{V} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \beta} + \frac{P}{\beta} \frac{\partial \Phi}{\partial P}. \quad (5.16)$$

Статистический интеграл $\mathcal{Z}(\beta, P)$ для изотермически-изобарической ситуации связан с $\mathcal{Z}(\beta, V)$ для изотермически-изохорической ситуации преобразованием Лапласа (см., например, [14]):

$$\mathcal{Z}(\beta, P) = \int_0^\infty dV \exp(-\beta PV) \mathcal{Z}(\beta, V). \quad (5.17)$$

Используя в (5.17) выражения (3.46) и (3.47), для случая идеального газа имеем

$$\mathcal{Z}(\beta, P) = \beta^{-N(f/2+1)} P^{-N} (bN!).$$

Отсюда с точностью до несущественных постоянных получаем функцию Массе–Планка

$$\Phi(\beta, P) = -N \left[\left(\frac{f}{2} + 1 \right) \ln \beta + \ln P \right] \quad (5.18)$$

и далее, с учетом определения (4.3), энтропию

$$S(\overline{\mathcal{H}}, \overline{V}) = N \left[\frac{f}{2} \ln \overline{\mathcal{H}} + \ln \overline{V} \right]. \quad (5.19)$$

При переходе от (5.18) к (5.19) принято во внимание, что согласно (5.15) и (5.16) термическое и калорическое ТДУС имеют вид

$$\overline{V} = \frac{N}{\beta P}, \quad \overline{\mathcal{H}} = N \frac{f}{2} \frac{1}{\beta}. \quad (5.20)$$

Тогда входящие в (5.18) интенсивные термодинамические параметры могут быть выражены через экстенсивные следующим образом:

$$P = \frac{2}{f} \frac{\overline{\mathcal{H}}}{\overline{V}}, \quad \beta = N \frac{f}{2} \frac{1}{\overline{\mathcal{H}}}. \quad (5.21)$$

Необходимые для вычисления корреляционных функций (5.2) и (5.4) матрицы $\hat{\phi}$ и $\hat{\sigma}$ (в данном случае диагональные) записываются как

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_{12} = \tilde{\phi}_{21} = 0, \quad \tilde{\phi}_{11} = N \left(\frac{f}{2} + 1 \right) \frac{1}{\beta^2}, \quad \tilde{\phi}_{22} = N \frac{1}{P^2}, \\ \sigma_{12} = \sigma_{21} = 0, \quad \sigma_{11} = -N \frac{f}{2} \frac{1}{\overline{\mathcal{H}}^2}, \quad \sigma_{22} = -N \frac{1}{\overline{V}^2}. \end{aligned}$$

Для нахождения корреляционных функций экстенсивных Е- или G-переменных, согласно (5.2), достаточно величин σ_{kl} . В частности, благодаря свойству $\sigma_{12} = \sigma_{21} = 0$ для корреляционной функции флуктуаций энергии и объема имеем

$$\overline{\Delta\mathcal{H}\Delta V}^G = \overline{\Delta\mathcal{H}\Delta V}^E = 0.$$

Более того, с учетом вида функции распределения Эйнштейна (4.35a) величины $\mathcal{H}^E$ и V^E не только не

³⁵ Выражение (5.12b) является примером соотношений неопределенности в статистической термодинамике (см., например, [45–47]).

коррелированы, но и полностью статистически независимы, так как справедливо равенство

$$\rho^E\{\Delta\mathcal{H}, \Delta V\} = \rho^E\{\Delta\mathcal{H}\}\rho^E\{\Delta V\}, \quad (5.22)$$

где

$$\rho^E\{\Delta\mathcal{H}\} = A_1 \exp[\sigma_{11}(\Delta\mathcal{H}^E)^2],$$

$$\rho^E\{\Delta V\} = A_2 \exp[\sigma_{22}(\Delta V^E)^2].$$

Отметим, что некоррелированными Е-переменными, в отличие от G-переменных, оказываются не β и P , а β и V , поскольку, как нетрудно убедиться,

$$\overline{\Delta P \Delta \beta}^E = -\frac{1}{N} \frac{2}{f}, \quad \overline{\Delta P \Delta V}^E = -\frac{1}{\beta}, \quad \overline{\Delta \beta \Delta V}^E = 0. \quad (5.23)$$

Что касается дисперсий энергии (абсолютной и относительной), то для них остаются в силе выражения (5.10) и (5.11), полученные ранее для изотермически-изохорической ситуации. Дисперсии объема (абсолютная и относительная) определяются выражениями

$$\overline{(\Delta V)^2}^E = \overline{(\Delta V)^2}^G = \frac{N}{\beta^2 P^2}, \quad [\xi_V^2]^E = [\xi_V^2]^G = \frac{1}{N}. \quad (5.24)$$

Для дисперсий интенсивных термодинамических параметров β и P в случаях G- и Е-переменных имеют место совершенно различные ситуации. Действительно, в подходе Гиббса, согласно определению изотермически-изобарического ансамбля (5.13), эти величины строго равны нулю:

$$\overline{(\Delta \beta)^2}^G = \overline{(\Delta P)^2}^G = 0.$$

Однако в подходе Эйнштейна для дисперсий обратной температуры β (в точности совпадающей с дисперсией самой температуры T) и давления P в этом случае, согласно (5.4), получаются отличные от нуля выражения. Относительная дисперсия температуры по-прежнему дается выражением (5.12а), а дисперсии давления (абсолютная и относительная) записываются, соответственно, как

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta P)^2}^E &= \hat{\psi}_{22}^{-1} = \frac{1}{N} \left(\frac{2}{f} + 1 \right) P^2, \\ [\xi_P^2]^E &= \frac{1}{N} \left(\frac{2}{f} + 1 \right). \end{aligned} \quad (5.25)$$

Как показано в разделе 5.3, формулы (5.25) в точности совпадают с полученными Ландау и Лифшицем [7] в рамках подхода Эйнштейна термодинамическим методом расчета.

Сравнивая (5.25) с (3.56), вновь убеждаемся в наличии расхождения (3.62) между результатами расчетов ФД в подходах Гиббса и Эйнштейна для случая идеального газа в невырожденном режиме.

Решение проблемы Эйнштейна для ФД. Как показано в разделе 4.2, описания флуктуаций в подходах Гиббса и Эйнштейна имеют, вообще говоря, весьма различные физические предпосылки. Однако учесть их влияние на конкретный результат, особенно при вычислении дисперсий интенсивных термодинамических параметров (в том числе давления), не всегда легко.

Тем не менее в случае идеального газа удается строго установить причину, вызывающую расхождение (3.62), которое не является ни ошибочным, ни случайным. Как показано ниже, оно обусловлено возможностью одно-временных флуктуаций пары взаимно сопряженных термодинамических параметров (например, давления и объема) в подходе Эйнштейна, тогда как в подходе Гиббса эта возможность отсутствует.

Для выяснения роли флуктуаций объема при вычислении ФД по Эйнштейну следует рассматривать термическое уравнение состояния (5.21) не как соотношение между фиксированными средними значениями $\mathcal{H}$ и V и фиксированным термодинамическим параметром P (именно так принято в подходе Гиббса для G-переменных), а как связь между соответствующими случайными (и, следовательно, флуктуирующими) величинами (это отличает подход Эйнштейна для Е-переменных).

Запишем термическое ТДУС для Е-переменных в виде

$$P = \frac{2}{f} \mathcal{H} V^{-1} \quad (5.26)$$

и обратим внимание на его точное совпадение по форме с соответствующим термическим ТДУС (3.44) для G-переменных. Различие состоит в трактовке входящего в оба выражения объема V : в (3.44) он строго фиксирован, а в (5.26) может флуктуировать (и, значит, характеризуется дисперсией). Это принципиальное различие и обуславливает расхождение (3.62) для ФД и тем самым решает проблему Эйнштейна (в узком смысле слова)³⁶.

Чтобы убедиться в этом, вычислим ФД (точнее, относительную дисперсию ξ_P^2) непосредственно по уравнению (5.26), принимая во внимание, что согласно (5.22) случайные величины $\mathcal{H}$ и V являются независимыми. Тогда для относительной дисперсии произведения этих величин имеет место соотношение (см., например, [38])

$$\xi_{XY}^2 = \xi_X^2 + \xi_Y^2 + \xi_X^2 \xi_Y^2. \quad (5.27)$$

В данном случае $X = a\mathcal{H}$, $a = 2/f$, $Y = V^{-1}$; следует также учесть условие $\xi_{V^{-1}} = \xi_V$ и свойство (3.24).

Поскольку относительные дисперсии величин $\mathcal{H}$ и V , согласно (5.11) и (5.24), пропорциональны $1/N$, то в низшем порядке по $1/N$ можно отбросить последнее слагаемое в правой части (5.27). Тогда

$$[\xi_P^2]^E = [\xi_{\mathcal{H}}^2]^E + [\xi_V^2]^E. \quad (5.28)$$

Учитывая, что согласно (3.57) и (5.11)

$$[\xi_P^2]^G = [\xi_{\mathcal{H}}^2]^G = [\xi_{\mathcal{H}}^2]^E, \quad (5.29)$$

и принимая во внимание (5.24), находим окончательно

$$[\xi_P^2]^E - [\xi_P^2]^G = [\xi_V^2]^E = \frac{1}{N}. \quad (5.30)$$

Как и следовало ожидать, выражение (5.30) для расхождения значений ФД, полученных в результате расчета по Гиббсу и по Эйнштейну, точно совпадает с выражением (3.62), найденным ранее другим способом.

³⁶ Аналогичная ситуация, связанная с различием между G- и Е-переменными, имеет место и для других физических величин. Ее можно назвать *проблемой Эйнштейна в широком смысле слова*.

5.3. Термодинамический метод расчета ФД

В большинстве случаев явный вид функции Масье – Планка $\Phi\{f_i\}$ и/или энтропии $S\{\bar{P}_i\}$ неизвестен (например, для произвольных неидеальных макросистем). Тогда нахождение корреляций и дисперсий Е-переменных проводится на основе метода, который (несмотря на использование в явном виде функции распределения Эйнштейна) естественно назвать *термодинамическим*.

В отличие от статистического (см. раздел 5.2) термодинамический метод носит феноменологический характер; он не дает явных выражений для искоемых дисперсий, но лишь устанавливает их связи с другими термодинамическими величинами (как правило, статическими восприимчивостями³⁷). В свою очередь, эти величины предполагаются известными, например, из модельных расчетов или эксперимента. Для вывода подобных связей в случае Е-переменных целесообразно применить следующую процедуру. Выберем функцию распределения Эйнштейна в виде (4.35б) и произведем в ней преобразование (5.1) от переменных $\{F_i\}$ к $\{f_i\}$. Тогда с учетом вида матрицы $\hat{\mu}$ получим

$$\rho^E(\{f_i\}, \{P_i\}) = B \exp \left[\frac{1}{2} \sum_{kl} \mu_{kl} \Delta f_i \Delta P_k \right] = B \exp \left[\frac{1}{2} [\Delta f_1 (\Delta P_1 + f_2 \Delta P_2) + f_1 \Delta f_2 \Delta P_2] \right]. \quad (5.31)$$

Для рассматриваемого случая, когда $f_1 = \beta$, $P_1 = \mathcal{H}$, $f_2 = P$, $P_2 = V$, основное термодинамическое тождество дает

$$\Delta P_1 + f_2 \Delta P_2 = \Delta \mathcal{H} + P \Delta V \equiv \Delta H = T \Delta S.$$

Здесь ΔH и ΔS — флуктуации энтальпии и энтропии соответственно.

Переходя далее от β к $T = 1/k_B \beta$ и учитывая, что $\Delta \beta = -\Delta T/k_B T^2$, где ΔT — флуктуация температуры, находим окончательно для ρ^E выражение

$$\rho^E = B \exp \left[-\frac{1}{2k_B T} (\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V) \right]. \quad (5.32)$$

Функция распределения для термодинамических флуктуаций в виде (5.32) в рамках общего подхода Эйнштейна была впервые получена Ландау и Лифшицем [7] на основе принципа минимальной работы (см. также [15–17]). Выражение (5.32) служит отправной точкой для термодинамического метода расчета любых флуктуаций, в том числе и ФД.

Дальнейшая процедура вычислений состоит в выборе (вообще говоря, произвольном) ввиду равноправия всех Е-переменных) какой-либо пары из них (например, P и S , P и V , P и T , и т.п.) в качестве независимых и преобразовании функции ρ^E из (5.32) к гауссову виду в этих переменных. Формально это можно осуществить как с помощью техники якобианов [16, 17, 19], так и непосредственным вычислением [15–17, 22] флуктуаций зависимых переменных (в линейном приближении) с последующей подстановкой в показатель экспоненты (5.32). Удач-

ный выбор действительно независимых переменных приводит к взаимной компенсации смешанных произведений по их флуктуациям. Тогда функция распределения (5.32) принимает мультипликативную форму, аналогичную (5.22), что существенно упрощает вычисления.

Для наших целей в качестве независимых Е-переменных наиболее удобен выбор объема V и температуры T , что целесообразно ввиду последнего из соотношений (5.23). Тогда

$$\Delta S = \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_V \Delta T + \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_T \Delta V, \quad (5.33)$$

$$\Delta P = \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V \Delta T + \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T \Delta V, \quad (5.34)$$

причем согласно соотношению Максвелла и определению теплоемкости при постоянном объеме C_V имеем

$$\left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_T = \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V, \quad \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_V = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right]_V = \frac{C_V}{T}. \quad (5.35)$$

Существенно, что здесь и далее в духе подхода Эйнштейна все термодинамические производные предполагаются "равновесными", т.е. при их вычислении следует пренебречь флуктуациями и положить

$$T \approx \bar{T}, \quad V \approx \bar{V}, \quad P \approx \bar{P}. \quad (5.36)$$

С учетом связей (5.35) легко убедиться в том, что смешанные произведения вида $\Delta T \Delta V$, входящие в показатель экспоненты (5.32), взаимно компенсируются³⁸, так что в (5.32) остаются лишь слагаемые, квадратичные по ΔT и ΔV . Отсюда следует, что

$$\rho^E(\Delta T, \Delta V) = \rho^E(\Delta T) \rho^E(\Delta V), \quad (5.37a)$$

где

$$\rho^E(\Delta T) = A_T \exp \left\{ -\frac{C_V}{2k_B T^2} (\Delta T)^2 \right\}, \quad (5.37б)$$

$$\rho^E(\Delta V) = A_V \exp \left\{ \frac{1}{2k_B T} \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T (\Delta V)^2 \right\}, \quad (5.37в)$$

так что случайные переменные T и V действительно являются не только некоррелированными, но и полностью статистически независимыми. Заметим, что в этом случае обращение в нуль "недиагональной" корреляционной функции $\overline{\Delta V \Delta T}^E$ имеет место не только для идеального газа, как в (5.23), но и для более общей макросистемы (разумеется, в рамках применимости гауссова приближения).

Для "диагональных" корреляционных функций (абсолютных дисперсий) согласно (5.37б) и (5.37в) имеем

$$\overline{(\Delta T)^2}^E = \frac{k_B T^2}{C_V}, \quad \overline{(\Delta V)^2}^E = k_B T V \kappa_T, \quad (5.38a)$$

где $\kappa_T = -(1/V) [\partial V / \partial P]_T$ — изотермическая сжимаемость. Нетрудно вычислить и другие корреляционные функции; например,

$$\overline{\Delta P \Delta V}^E = \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V \overline{\Delta T \Delta V}^E + \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T \overline{(\Delta V)^2}^E = -k_B T,$$

³⁷ Заметим, что для флуктуаций G-переменных подобные связи устанавливаются соотношениями (2.41)–(2.43).

³⁸ Аналогичное свойство имеется и при выборе пары независимых переменных P и S , но отсутствует в случае P и T или P и V .

что вновь совпадает со вторым из соотношений (5.23) для идеального газа.

В контексте данной работы наибольший интерес представляет ФД, или абсолютная дисперсия давления, для которой нетрудно получить

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta P)^2}^E &= \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V^2 \overline{(\Delta T)^2}^E + \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T^2 \overline{(\Delta V)^2}^E = \\ &= \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V^2 \frac{k_B T^2}{C_V} - \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T^2 k_B T. \end{aligned} \quad (5.386)$$

Учтем далее связь между термическим коэффициентом давления $[\partial P / \partial T]_V$ и изотермической сжимаемостью $[\partial P / \partial V]_T$ (соотношение Майера):

$$\left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V^2 = - \frac{C_P - C_V}{T} \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T,$$

где C_P и C_V — теплоемкости при постоянном давлении и объеме. Используя коэффициент Пуассона $\gamma = C_P / C_V > 1$, приходим окончательно к результату Ландау и Лифшица [7] для ФД — соотношениям (1.7) и (1.8), которые не совпадают с (1.2)–(1.4), что и приводит к проблеме Эйнштейна для ФД.

Идеальный газ: невырожденный режим, классическое описание. Используя для входящих в (5.38), а также в (1.7) и (1.8) значения термодинамических производных (3.50), (3.54) и (3.49), нетрудно прийти к тем же выражениям для относительных дисперсий температуры (5.12), объема (5.24) и давления (5.25), которые были получены в разделе 5.2 с помощью статистического метода расчета (в последнем случае учтено, что для идеального газа значение γ дается выражением (3.59)).

Полезно отметить, что получить простое и физически наглядное выражение (5.28) для ФД в случае идеального газа вполне возможно и в рамках термодинамического метода. Для этого нет необходимости проводить полностью все весьма громоздкие выкладки, приводящие сначала к формуле общего вида (1.7). Достаточно положить уже в исходном выражении (5.34) для флуктуации давления ΔP обе термодинамические производные равными своим значениям (3.50) и (3.51) для идеального газа. Тогда имеем

$$\Delta P = \frac{Nk_B}{V} \left(\Delta T - \frac{T}{V} \Delta V \right). \quad (5.39)$$

Возводя (5.39) в квадрат и усредняя, находим

$$\overline{(\Delta P)^2} = \left(\frac{Nk_B}{V} \right)^2 \left[\overline{(\Delta T)^2} + \left(\frac{T}{V} \right)^2 \overline{(\Delta V)^2} - 2 \frac{T}{V} \overline{\Delta T \Delta V} \right].$$

Учитывая далее свойство (5.37a), находим

$$\overline{(\Delta P)^2} = \left(\frac{Nk_B T}{V} \right)^2 \left[\frac{\overline{(\Delta T)^2}}{T^2} + \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2} \right],$$

что с учетом термического уравнения состояния (3.49) дает окончательный результат:

$$[\xi_P^2]^E = [\xi_T^2]^E + [\xi_V^2]^E, \quad (5.40)$$

который в точности совпадает с выражением (5.28), полученным выше статистическим методом; для этого следует лишь учесть обусловленные равенствами (5.12a)

и (5.12b) совпадение относительных дисперсий температуры и энергии в подходе Эйнштейна. Обсуждение физического смысла равенства (5.40) и его связи с выражением для $[\xi_P^2]^G$ проведено в разделе 5.2.

Идеальный газ: невырожденный режим, учет квантовых обменных поправок. Термодинамический метод расчета позволяет достаточно просто учесть поправки к дисперсиям термодинамических величин (в том числе ФД) по Эйнштейну, возникающие при понижении температуры газа T и/или уменьшении объема V . При этом условие $T \gg T_0(V)$ заменяется более слабым $T \gtrsim T_0(V)$, где $T_0(V) = 2^{2/3} \pi (\hbar^2 / mk_B) (N/V)^{2/3}$ — температура квантового вырождения идеального газа. Ясно, что газ остается в невырожденном режиме, однако чисто классическое описание газа становится все же недостаточным и следует учесть квантовые поправки обменного происхождения. С этой целью характеризующие газ термодинамические величины могут быть представлены в виде разложений по степеням отношения $T_0(V)/T$ (см., например, [7, 17, 21, 26]).

Ограничиваясь лишь низшей поправкой, для внутренней энергии, теплоемкости (при постоянном объеме) и давления имеем

$$E_Q(T, V) = E_C(T) \left[1 \mp \frac{1}{4} \varepsilon(T, V) \right], \quad (5.41a)$$

$$C_V^Q(T, V) = C_V^C \left[1 \pm \frac{1}{8} \varepsilon(T, V) \right], \quad (5.41b)$$

$$P_Q(T, V) = \frac{2E_Q(T, V)}{3V} = P_C(T, V) \left[1 \mp \frac{1}{4} \varepsilon(T, V) \right]. \quad (5.41в)$$

Верхний знак в этих формулах относится к бозе-частицам, нижний — к ферми-частицам, индексы Q и C обозначают квантовые и классические величины соответственно. При этом основные термодинамические параметры в классическом приближении определяются соотношениями

$$E_C(T) = C_V^C T, \quad C_V^C = N \frac{3}{2} k_B, \quad P_C(T, V) = \frac{2}{3V} E_C(T),$$

а квантовые поправки учитываются в линейном приближении по величине

$$\varepsilon(T, V) \equiv \left(\frac{T_0(V)}{T} \right)^{3/2} \ll 1, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = -\frac{3}{2} \frac{\varepsilon}{T}, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} = -\frac{\varepsilon}{V}.$$

На основе термического уравнения состояния (5.41в) легко найти (опуская для краткости аргументы T, V) квантовые обменные поправки к термодинамическим производным:

$$\frac{\partial P_Q}{\partial V} = -\frac{P_Q}{V} \left(1 \mp \frac{1}{4} \varepsilon \right), \quad \frac{\partial P_Q}{\partial T} = \frac{P_Q}{T} \left(1 \pm \frac{3}{8} \varepsilon \right). \quad (5.41г)$$

Далее, в соответствии с общими выражениями (5.38a) нетрудно вычислить квантовые обменные поправки к дисперсиям температуры и объема:

$$[\xi_T^2]_Q = [\xi_T^2]_C \left(1 \mp \frac{1}{8} \varepsilon \right), \quad [\xi_V^2]_Q = [\xi_V^2]_C \left(1 \pm \frac{1}{2} \varepsilon \right). \quad (5.42a)$$

Подставляя эти выражения в соотношение (5.38б) для ФД и учитывая (5.41г), (5.28), а также (5.12a) и (5.12в),

окончательно получаем

$$\begin{aligned} [\xi_P^2]_Q &= [\xi_P^2]_C \pm \frac{5}{8} \varepsilon(T, V) [\xi_T^2]_C, \\ [\xi_P^2]_C &= [\xi_T^2]_C + [\xi_V^2]_C. \end{aligned} \quad (5.426)$$

Выражение (5.426) показывает, что в области температур T и/или плотностей N/V , когда при динамическом описании макросистемы начинают играть роль квантовые свойства микрочастиц, ФД получают дополнительный (по сравнению с классической областью) вклад, определяемый флуктуациями температуры³⁹ (положительный для бозе-частиц и отрицательный — для ферми-частиц).

Очевидно, что подобным образом могут быть учтены и поправки более высокого порядка по ε , а также поправки на неидеальность газа, например, в случае термического уравнения состояния типа уравнения Ван-дер-Ваальса или более общего вириального типа.

6. Заключение

6.1. Основные результаты

В заключение подведем краткие итоги изложенного в предыдущих разделах. Прежде всего подчеркнем, что нами дано решение двух известных проблем теории термодинамических флуктуаций: проблемы Гиббса и проблемы Эйнштейна для флуктуаций давления (ФД). Сравнительный анализ подходов Гиббса и Эйнштейна к описанию термодинамических флуктуаций в целом позволил получить ряд важных результатов, к числу которых можно отнести следующие.

- В рамках подхода Гиббса впервые сформулировано (раздел 2) корректное определение давления и сжимаемости как квазидинамических величин, характеризующих макросистему с конечным объемом. При этом использована аналогия с квазисредними величинами, введенными Боголюбовым для описания вырожденных состояний макросистем в тепловом равновесии. В случае давления и сжимаемости роль внешнего "источника", снимающего пространственное вырождение, играет сингулярный потенциал "стенок", ограничивающих макросистему.
- На основе введенных определений построено (раздел 3) обобщение теорем Боголюбова–Зубарева и Гельмана–Фейнмана, связывающих общее выражение для давления с конкретным видом функции Гамильтона или гамильтониана макросистемы (в последнем случае с учетом граничных условий). Обобщение состоит в получении аналогичной связи для сжимаемости, что придает подходу Гиббса логическую завершенность и обеспечивает решение проблемы Гиббса — корректное вычисление ФД.
- В рамках подхода Эйнштейна предложен (раздел 5) статистический метод вычисления корреляционных функций флуктуаций экстенсивных и интенсивных термодинамических параметров. Для экстенсивных параметров соответствующие выражения совпадают с результатами подхода Гиббса, тогда как для интенсивных существенно отличаются от него ввиду концепту-

альных различий двух подходов. Показано, что предлагаемый статистический метод эквивалентен обычно используемому термодинамическому методу Ландау–Лифшица, но более удобен в тех случаях, когда известен явный вид энтропии или функции Масье–Планка макросистемы.

- На основе трактовки всех термодинамических параметров как случайных переменных в пространстве макропараметров в рамках подхода Эйнштейна предложен (раздел 5) простой способ установления связи между дисперсиями макропараметров, входящих в термодинамическое уравнение состояния. Этот способ особенно эффективен в случае статистической независимости подобного рода параметров. В частности, он дает простое решение проблемы Эйнштейна для ФД идеального газа в невырожденном режиме как при чисто классическом описании, так и при учете низших квантовых обменных поправок. Предложенный способ позволяет избежать достаточно громоздких промежуточных термодинамических преобразований, необходимых для произвольной макросистемы.

Наиболее важный результат проведенного в работе анализа состоит в том, что в разделе 4 установлены как концептуальные различия, так и естественная связь между двумя качественно различными способами вероятностного описания одной и той же макросистемы — подходами Гиббса и Эйнштейна в целом.

Подход Гиббса, или *статистическая механика*, является по своему смыслу "жестким" усредненным *микроописанием*, не допускающим одновременных флуктуаций обоих термодинамически сопряженных параметров (например, внутренней энергии и температуры или давления и объема) в рамках одного равновесного ансамбля.

Подход Эйнштейна, или *статистическая термодинамика*, изначально является вероятностным *макроописанием* и при этом не предполагает наличия какого-либо микроописания (динамических "прообразов", играющих роль своего рода "скрытых параметров"). По сравнению с подходом Гиббса подход Эйнштейна более "мягкий", поскольку допускает одновременные флуктуации пары термодинамически сопряженных величин.

При столь значительных концептуальных и вычислительных различиях между подходами Гиббса и Эйнштейна возможность установления "генетической" связи между ними исходно представлялась весьма проблематичной. Однако приведенные в работе результаты (раздел 4) показывают, что функция распределения Эйнштейна может быть формально получена из функции распределения Гиббса посредством следующей простой эвристической процедуры.

Экстенсивные динамические величины, определяющие функцию распределения Гиббса, оставаясь случайными, "отрываются" от микроскопического фазового пространства и рассматриваются далее в пространстве термодинамических макропараметров. Сопряженные с экстенсивными интенсивные термодинамические величины, или макропараметры, строго фиксированные в подходе Гиббса, следует при этом "стохастизировать", т.е. также рассматривать как случайные.

Предлагаемый метод перехода "от Гиббса к Эйнштейну" естественно называть статистическим. Существенно, что его результат для функции распределения Эйнштейна в точности совпадает с результатом, полу-

³⁹ Заметим, что флуктуации объема в линейном приближении по ε не дают вклада в ФД.

чаемым традиционным "термодинамическим" методом, основанным на принципе Больцмана или эквивалентном ему принципу минимальной работы Ландау – Лифшица.

Единообразное рассмотрение подходов Гиббса и Эйнштейна демонстрирует их взаимосвязь и, в известном смысле, границы применимости. В частности, подход Гиббса более эффективен при вычислении средних значений физических величин для макросистем в тепловом равновесии, тогда как подход Эйнштейна предпочтителен при описании состояний макросистем вблизи теплового равновесия; более того, на основе подхода Эйнштейна может быть уточнено само понятие теплового равновесия.

Предлагаемая процедура "макроскопизации" экстенсивных физических величин и "стохастизации" интенсивных термодинамических параметров, играющая ключевую роль в переходе "от Гиббса к Эйнштейну", имеет концептуальный смысл: описание реальной макросистемы в тепловом равновесии и вблизи него становится более *универсальным и эффективным*.

Прежде всего становится возможным, следуя термодинамическим идеям Планка и Эйнштейна, обобщить условия теплового равновесия макросистемы и термостата (нулевое начало термодинамики) на случай учета флуктуаций интенсивных параметров макросистемы. В таком обобщении неявно фигурирует отсутствующее в подходе Гиббса предположение о том, что макросистема значительно меньше по числу степеней свободы ($N_{об}$) по сравнению с термостатом ($N_{h,b}$), хотя, разумеется, оба объекта являются макроскопическими: $N_{об}, N_{h,b} \gg 1$. В вычислительном плане это означает появление дополнительного малого параметра $N_{об}/N_{h,b} \ll 1$, обеспечивающего отличие от нуля флуктуаций интенсивных термодинамических параметров макросистемы при фиксированных значениях этих параметров у термостата.

Далее, устраняется присущая подходу Гиббса "двойственность" в трактовке некоторых физических величин (например, давления) как динамического или термодинамического параметра в зависимости от того, какой ансамбль (изохорический или изобарический) применяется для описания реальной макросистемы⁴⁰. Ясно, однако, что подобное описание в принципе не должно зависеть от выбора того или иного ансамбля Гиббса, тем более, что, строго говоря, ни один термодинамический параметр макросистемы не может быть фиксирован с абсолютной точностью⁴¹.

Благодаря единообразной термодинамической трактовке всех стохастических физических величин, характеризующих макросистему, в подходе Эйнштейна удается избежать введения аналога какого-либо из ансамблей Гиббса. Тем самым описание макросистемы и, прежде всего, термодинамических флуктуаций в ней становится действительно *универсальным*.

Что касается *эффективности* описания, то подход Эйнштейна не предполагает никаких априорных сведений о микроскопической структуре и свойствах макроси-

стемы. Используемые в этом подходе величины (например, коэффициенты разложения квазиравновесной энтропии по флуктуациям или коэффициенты, связывающие флуктуации экстенсивных и интенсивных термодинамических параметров) могут рассматриваться как феноменологические параметры и, в частности, заимствоваться из эксперимента. Тем не менее в ряде случаев они могут быть вычислены как чисто равновесные в рамках подхода Гиббса благодаря условию близости к состоянию теплового равновесия.

Таким образом, макроскопический физический объект по Эйнштейну "более стохастичен", чем по Гиббсу, что, очевидно, больше соответствует физической реальности. Кроме того, описание по Эйнштейну более универсально и эффективно, поскольку не предполагает изначально никакого разделения термодинамических параметров на "независимые" и "зависимые", т.е. полностью уравнивает их в статусе и делает выбор "независимых" параметров вопросом чисто вычислительного удобства.

6.2. Перспективы развития статистической термодинамики

Полученные результаты представляются важными и с более общей точки зрения, чем только решение проблем Гиббса и Эйнштейна для ФД или сопоставление обоих подходов к описанию термодинамических флуктуаций в целом. Речь идет о том, что эти результаты позволяют существенно продвинуться в понимании целостности физической картины мира в духе основополагающих идей Планка. До сих пор основное внимание в этом направлении уделялось описанию природы, как правило, на микроуровне. Результаты данной работы демонстрируют возможность общего подхода к микро- и макроуровням описания, с одной стороны, и специфичность каждого из этих уровней описания — с другой.

С учетом проведенного анализа представляется правомерным сформулировать критерий классификации различных версий физической картины мира, общий для микро- и макроуровней описания природы. Таким критерием, по нашему мнению, является *степень учета флуктуаций* в теориях, соответствующих каждой из версий физической картины мира⁴². В этой связи целесообразно различать три такие версии: классическую, квазиклассическую и собственно неклассическую. К первой из них следует относить строго детерминистские теории, в которых флуктуации полностью отсутствуют, ко второй — теории, в которых в каждой паре сопряженных (канонически или термодинамически) физических величин флуктуирует только одна (и притом экстенсивная) величина. Третьей версии соответствуют теории, в которых флуктуируют одновременно как экстенсивные, так и сопряженные с ними интенсивные величины.

Таким образом, согласно предлагаемому критерию последовательный переход от классики к квазиклассике и от нее к собственно неклассике соответствует возрастанию степени стохастичности описания физической системы и все большему отходу от строгого детерминизма как на микро-, так и на макроуровнях. Схематически изложенную точку зрения можно представить следую-

⁴⁰ В частности, как следует из результатов раздела 5.2, модель границы системы и термостата в виде абсолютно жестких и неподвижных "стенок", используемая при вычислении ФД в изохорическом ансамбле Гиббса, является излишне идеализированной.

⁴¹ Любой подобный параметр неизбежно подвержен флуктуациям, обусловленным как конечностью рассматриваемой системы, так и неконтролируемым воздействием термостата.

⁴² В неявном виде подобный критерий использовался для описания на микроуровне в работе [40].

щей таблицей, отражающей концептуальное сходство различных версий динамики и термодинамики.

Версия Уровень	Классика	Квазиклассика	Неклассика
Микроуровень	Классическая динамика (Ньютон, Максвелл)	Квазиклассическая динамика (Бор, Зоммерфельд)	Неклассическая (квантовая) динамика (Гейзенберг, Шрёдингер, Дирак)
Макроуровень	Классическая термодинамика (Клаузиус)	Квазиклассическая термодинамика (Гиббс)	Неклассическая (статистическая) термодинамика (Эйнштейн)

Действительно, для классической версии описания микро- и макрообъектов (соответственно, для динамики Ньютона–Максвелла и термодинамики Клаузиуса) характерно полное отсутствие флуктуаций. Подход Гиббса, в котором учитываются флуктуации лишь одной (экстенсивной) величины, следует тогда относить к квазиклассической версии физической картины мира. В этом смысле статистическая механика Гиббса аналогична квазиклассической динамике Бора–Зоммерфельда⁴³.

Результаты настоящей работы могут служить основанием для того, чтобы сделать следующий шаг и отнести статистическую термодинамику Эйнштейна к собственно неклассике, поскольку в этой теории одновременно флуктуируют оба сопряженных параметра. Тем самым статистическую термодинамику Эйнштейна естественно сопоставить собственно неклассической динамике Гейзенберга–Шрёдингера–Дирака.

Следует, однако, заметить, что подход Эйнштейна [3], сформулированный в 1910 г., все еще не может считаться вполне завершенным вариантом статистической термодинамики, поскольку он опирается на ряд результатов подхода Гиббса и потому нуждается в дальнейшем развитии. Важные шаги в этом направлении были сделаны в работе Сциларда [42] в 1925 г., затем Мандельбротом [43], Тиссой и Кваем [44] в 50–60-е годы (обсуждение современного состояния этой проблематики можно найти в [45–47]). В основе предлагаемых обобщений подхода Эйнштейна лежат принципы математической статистики и теории измерений макропараметров физического объекта⁴⁴.

Основная идея предложенного в упомянутых работах направления развития статистической термодинамики состоит во введении вероятностного описания непосредственно на *макроуровне*, или в пространстве макропараметров, причем для этого вообще не требуется наличия какого-либо описания того же объекта на *микроуровне*. Примером эффективности полностью макроскопического подхода может служить термодинамическое опи-

сание черных дыр в работе [51], фактически содержащее в себе предсказание квантового эффекта Хокинга, имеющего микроскопическую природу.

По нашему мнению, подобное описание более адекватно учитывает *целостные свойства макрообъекта*, которые в принципе отсутствуют у составляющих его микрообъектов (такие свойства описываются, например, интенсивными термодинамическими параметрами). Проведенный выше анализ проблемы вычисления давления и его флуктуаций ясно указывает на то, что результаты микро- и макроописания одного и того же физического объекта совпадают далеко не всегда.

Таким образом, несмотря на концептуальное соответствие различных версий физической картины мира на микро- и макроуровнях описания природы, эти уровни обладают специфичностью и поэтому не сводятся один к другому полностью. Идеологию соответствующего подхода выразил (несколько полемически) Мандельброт [52]: "Наш подход реализует мечту сторонников "энергетизма" XIX века: описать материю на макроуровне без ссылок на существование атомов. Как жаль, что сами "энергетисты" не дожили до этих дней..."

В целом этот вопрос, по-видимому, уместно рассматривать в более широком контексте постоянно ведущейся дискуссии между сторонниками "эффективных" физических теорий, концептуально различных для каждого иерархического уровня описания природы, и сторонниками единой окончательной теории "всего сущего"⁴⁵. В этой связи интересно отметить, что в согласии с полученными нами выводами на возможность неполного соответствия результатов статистической механики и статистической термодинамики обращал внимание еще Г.А. Лоренц в известных лекциях [54], прочитанных им в Коллеж де Франс (Париж, 1912 г.): "Позволительно заключить, что в настоящий момент области двух методов не вполне совпадают, хотя и имеют обширную общую часть".

Позднее на неизбежность подобного несоответствия указывали В.А. Фок и Н.С. Крылов [55]: "Можно предположить, что между макроскопической характеристикой и обычным микроскопическим описанием существует своего рода дополнительность, аналогичная той, которая, согласно квантовой механике, возникает при классическом описании. Слишком детальное уточнение положения системы внутри фазовой области, выделенной макроскопическим состоянием, невозможно без нарушения макроскопической характеристики системы".

В пользу подобных позиций высказывался в Нобелевской лекции (1998 г.) Р.Б. Лафлин [1]: "Я подозреваю, что все выдающиеся проблемы в физике, включая квантовую гравитацию, по сути связаны именно с такими коллективными явлениями, которые нельзя вывести из свойств составляющих систему частей". Возможно, как это не раз бывало в истории физики, в настоящее время ее развитие совершает очередной "виток" на пути к построению целостной физической картины мира. Имеются веские основания предполагать, что на этом пути приоритетом будут пользоваться "эффективные" физические теории.

Авторы считают своим долгом почтить светлую память Бориса Валентиновича Медведева, сыгравшего

⁴³ К такому же выводу пришел Маслов [41] на основе других соображений.

⁴⁴ К сожалению, эта проблематика еще не стала в должной мере предметом внимания физического сообщества, тогда как, например, роли измерений при описании микрообъектов уделяется достаточно большое внимание (см., в частности, [48–50]).

⁴⁵ Изложение недавних аргументов в пользу каждой из этих точек зрения можно найти, например, в [53].

значительную роль в их жизни и научной работе. Дискуссии с Б.В. Медведевым о роли флуктуаций в определении границы между классической и неклассической физикой во многом стимулировали проведение данного исследования.

Авторы выражают благодарность своим коллегам: А.Г. Башкирову, О.Н. Голубевой, А.С. Кондратьеву и С.Ф. Тимашеву за обсуждение работы и полезные замечания, а также Л.И. Гладневой, М.Г. Нечипоренко и О.Ю. Семенову за помощь при подготовке работы к печати.

7. Приложение. Доказательство обобщенной теоремы Боголюбова–Зубарева

1. Вычислим левую часть равенства (3.8) при $n = 1$. Дифференцируя (3.3) по объему V и используя свойства (3.6) и (3.7), имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{Z}_V^{(e)}}{\partial V} &= \int d\Gamma \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \exp[-\beta \mathcal{H}_V^{(e)}(\Gamma)] \right\} = \\ &= -\beta \int d\Gamma \frac{\partial \mathcal{H}_V^{(e)}(\Gamma)}{\partial V} \exp[-\beta \mathcal{H}_V^{(e)}(\Gamma)] = \\ &= -\beta \int_{\dots V \dots} \frac{\partial \mathcal{H}_V^{(e)}(\Gamma)}{\partial V} \exp[-\beta \mathcal{H}^{(0)}(\Gamma)] . \end{aligned} \quad (7.1)$$

Переходя к пределу $\varepsilon \rightarrow +0$ и учитывая определение (2.15), находим левую часть (3.8):

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{\partial \mathcal{Z}_V^{(e)}}{\partial V} = \beta \int_{\dots V \dots} d\Gamma \tilde{P}^{(0)}(\Gamma) \exp[-\beta \mathcal{H}^{(0)}(\Gamma)] . \quad (7.2)$$

2. Для вычисления правой части (3.8) учтем переменность объема V в пределах интегрирования в (3.4), введя перед ним множитель λ^f (где $\lambda \neq 0$ — вещественное число):

$$\mathcal{Z}^{(0)}(\lambda^f V) = \int_{\dots \lambda^f V \dots} d\Gamma \exp[-\beta \mathcal{H}^{(0)}(\Gamma)] . \quad (7.3)$$

Тогда

$$\frac{\partial \mathcal{Z}^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial \lambda} = \frac{\partial \mathcal{Z}^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial (\lambda^f V)} \frac{\partial (\lambda^f V)}{\partial \lambda} = \frac{V}{\lambda} \frac{\partial \mathcal{Z}^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial V} . \quad (7.4)$$

Полагая в этом равенстве $\lambda = 1$, находим

$$\frac{\partial \mathcal{Z}^{(0)}(V)}{\partial V} = \frac{1}{fV} \frac{\partial \mathcal{Z}^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} . \quad (7.5)$$

Для вычисления производной в правой части (7.3) удобно исключить зависимость от λ в пределах интегрирования в (7.3) и перенести ее на подынтегральное выражение. Как показано в [10, 11], это достигается проведением над входящими в Γ переменными p и q согласованного канонического масштабного преобразования (3.9а), при котором $(\lambda^f V') = \lambda^f (V/\lambda^f) = V$,

$$d\Gamma' = \frac{dp' dq'}{N!(2\pi\hbar)^{fN}} = \frac{dp dq}{N!(2\pi\hbar)^{fN}} = d\Gamma . \quad (7.6)$$

Подставляя преобразованную функцию Гамильтона (3.9б) в правую часть (7.3), учитывая (7.6) и проводя

замену переменных $p' \rightarrow p, q' \rightarrow q$ (под знаком интеграла), получаем окончательно

$$\mathcal{Z}^{(0)}(\lambda^f V) = \int_{\dots V \dots} d\Gamma \exp[-\beta \mathcal{H}^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)] . \quad (7.7)$$

Дифференцируя (7.7) по λ , имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{Z}^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial \lambda} &= \int_{\dots V \dots} d\Gamma \frac{\partial}{\partial \lambda} \exp[-\beta \mathcal{H}^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)] = \\ &= \beta \int_{\dots V \dots} d\Gamma \left(-\frac{\partial \mathcal{H}^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)}{\partial \lambda} \right) \times \\ &\times \exp[-\beta \mathcal{H}^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)] . \end{aligned} \quad (7.8)$$

Полагая в обеих частях этого равенства $\lambda = 1$ и учитывая соотношение (7.5), находим выражение для правой части (3.8) при $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{Z}^{(0)}(V)}{\partial V} &= \frac{\beta}{fV} \int_{\dots V \dots} d\Gamma \left(-\frac{\partial \mathcal{H}^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right) \times \\ &\times \exp[-\beta \mathcal{H}^{(0)}(p, q)] . \end{aligned} \quad (7.9)$$

Приравнявая, согласно (3.8), выражения (7.2) и (7.9), приходим к искомому выражению (3.1) для классического ДУС-I, что завершает доказательство собственно теоремы Боголюбова–Зубарева.

3. Действуя по аналогии с пп. 1 и 2, вычислим левую часть равенства (3.8) при $n = 2$. Дифференцируя выражение (7.1) по объему V и учитывая свойства (3.6) и (3.7), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}_V^{(e)}}{\partial V^2} &= -\beta \int_{\dots V \dots} d\Gamma \left\{ \frac{\partial^2 \mathcal{H}_V^{(e)}(\Gamma)}{\partial V^2} - \beta \left(\frac{\partial \mathcal{H}_V^{(e)}(\Gamma)}{\partial V} \right)^2 \right\} \times \\ &\times \exp[-\beta \mathcal{H}_V^{(e)}(\Gamma)] . \end{aligned}$$

Переходя в этом выражении к пределу $\varepsilon \rightarrow +0$ и учитывая определения (2.15) и (2.16), в итоге имеем

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}_V^{(e)}}{\partial V^2} &= -\beta \int_{\dots V \dots} d\Gamma \left\{ \tilde{\Psi}_V^{(0)}(\Gamma) - \beta (\tilde{P}_V^{(0)}(\Gamma))^2 \right\} \times \\ &\times \exp[-\beta \mathcal{H}_V^{(0)}(\Gamma)] \end{aligned} \quad (7.10)$$

4. Вычислим правую часть равенства (3.8) при $n = 2$. Дифференцируя по λ уравнения связи (7.4) между первыми производными от $\mathcal{Z}^{(0)}(\lambda^f V)$ по λ и V и предполагая равенство вторых (смешанных) производных по этим переменным, находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial \lambda^2} &= (f-1) \frac{fV}{\lambda^2} \frac{\partial \mathcal{Z}^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial V} + \\ &+ \left(\frac{fV}{\lambda} \right)^2 \frac{\partial^2 \mathcal{Z}^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial V^2} . \end{aligned}$$

Полагая $\lambda = 1$, получаем

$$\frac{\partial^2 \mathcal{Z}^{(0)}(V)}{\partial V^2} = \frac{1}{(fV)^2} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=1} - \frac{f-1}{fV} \frac{\partial \mathcal{Z}^{(0)}(V)}{\partial V} . \quad (7.11)$$

Дифференцируя повторно производную (7.8) по λ и полагая затем $\lambda = 1$, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=1} &= -\beta \int_{\dots V \dots} d\Gamma \left\{ -\frac{\partial^2 \mathcal{H}^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=1} - \right. \\ &\quad \left. - \beta \left(-\frac{\partial \mathcal{H}^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)}{\partial \lambda} \right)^2 \Big|_{\lambda=1} \right\} \times \\ &\quad \times \exp [-\beta \mathcal{H}^{(0)}(\Gamma)]. \end{aligned}$$

Подставляя это выражение в (7.11) и учитывая (7.5) совместно с определением (3.1), для правой части (3.8) при $n = 2$ получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}^{(0)}(V)}{\partial V^2} &= -\beta \int_{\dots V \dots} d\Gamma \exp [-\beta \mathcal{H}^{(0)}(\Gamma)] \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{(fV)^2} \frac{\partial^2 \mathcal{H}^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=1} - \beta (\tilde{P}_V^{(0)}(\Gamma))^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{V} \tilde{P}_V^{(0)}(\Gamma) + \frac{1}{(fV)^2} \frac{\partial \mathcal{H}^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right\}. \quad (7.12) \end{aligned}$$

Приравнявая, согласно (3.8), выражения (7.10) и (7.12), находим искомое выражение (3.2) для классического ДУС-II, что является обобщением теоремы Боголюбова – Зубарева.

5. Получим выражения (3.12) и (3.13) для аддитивной функции Гамильтона

$$\mathcal{H}(p, q) = \mathcal{H}(p) + \mathcal{H}(q) \quad (7.13)$$

с однородными функциями вида (3.11); для простоты записи мы опускаем всюду индекс (0).

Для первых производных имеем

$$\frac{\partial \mathcal{H}(p/\lambda)}{\partial \lambda} = -\frac{k}{\lambda} \mathcal{H}(p/\lambda), \quad \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda q)}{\partial \lambda} = \frac{l}{\lambda} \mathcal{H}(\lambda q), \quad (7.14)$$

так что

$$\frac{\partial \mathcal{H}(p/\lambda)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} + \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda q)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} = -k \mathcal{H}(p) + l \mathcal{H}(q), \quad (7.15)$$

откуда с учетом (3.1) следует (3.12).

Для вторых производных, дифференцируя (7.14), находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{H}(p/\lambda)}{\partial \lambda^2} &= \frac{1}{\lambda^2} k(1+k) \mathcal{H}(p/\lambda), \\ \frac{\partial^2 \mathcal{H}(\lambda q)}{\partial \lambda^2} &= \frac{1}{\lambda^2} l(l-1) \mathcal{H}(\lambda q), \end{aligned}$$

так что

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{H}(p/\lambda)}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=1} + \frac{\partial^2 \mathcal{H}(\lambda q)}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=1} &= \\ &= k(1+k) \mathcal{H}(p) + l(l-1) \mathcal{H}(q). \quad (7.16) \end{aligned}$$

Очевидно, выражения (7.15) и (7.16) содержат члены одного порядка, точно компенсирующие друг друга, тогда окончательно имеем

$$\frac{\partial^2 \mathcal{H}(p/\lambda, \lambda q)}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=1} + \frac{\partial \mathcal{H}(p/\lambda, \lambda q)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} = k^2 \mathcal{H}(p) + l^2 \mathcal{H}(q),$$

откуда с учетом определения (3.2) следует (3.13).

Список литературы

1. Лафлин Р Б УФН **170** 292 (2000); Штермер Х УФН **170** 304 (2000)
2. Gibbs J W *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (New York: C. Scribners Sons, 1902) [Гиббс Дж В *Основные принципы статистической механики* (М.: Наука, 1982)]
3. Einstein A *Ann. Phys.-Leipzig* **33** 1275 (1910) [Эйнштейн А Теория опалесценции в однородных жидкостях и жидких смесях, в кн. *Избранные сочинения* Т. 3 (М.: Наука, 1966) с. 216]
4. Kittel C *Phys. Today* **41** (5) 93 (1988)
5. Mandelbrot B *Phys. Today* **42** (1) 71 (1989)
6. Planck M *Einführung in die Theorie der Wärme* (Leipzig, 1930) [Планк М *Введение в теоретическую физику* Ч.V *Теория теплоты* (М.-Л.: ОНТИ, 1935)]
7. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. I, 3-е изд. (М.: Наука, 1976)
8. Münster A *Physica* **26** 1117 (1960); *Nuovo Cimento Suppl.* **13** (1960) [Мюнстер А Теория флуктуаций, в кн. *Термодинамика необратимых процессов* (Под ред. Д Н Зубарева) (М.: ИЛ, 1962)]; *Statistical Thermodynamics* Vol. 1, 2nd ed. (Berlin: Springer-Verlag, 1969)
9. Боголюбов Н Н Квасисредние в задачах статистической механики, Препринт ОИЯИ Д-781 (Дубна: ОИЯИ, 1961); *Избранные труды* Т. 3 (Киев: Наукова думка, 1971)
10. Боголюбов Н Н *Проблемы динамической теории в статистической физике* (М.-Л.: Гостехиздат, 1946); *Избранные труды* Т. 2 (Киев: Наукова думка, 1970)
11. Зубарев Д Н *Неравновесная статистическая термодинамика* (М.: Наука, 1971)
12. Гельман Г Г *Квантовая химия* (М.-Л.: ГИТТЛ, 1937)
13. Feynman R P *Phys. Rev.* **56** 340 (1939); Фейнман Р *Статистическая механика* (М.: Мир, 1975)
14. Леонтович М А *Статистическая физика* 2-е изд. (М.: Наука, 1983)
15. Левич В Г *Курс теоретической физики* Т. 1, 2-е изд. (М.: Наука, 1969)
16. Кубо Р *Статистическая механика* (М.: Мир, 1967)
17. Ансельм А И *Основы статистической физики и термодинамики* (М.: Наука, 1973)
18. Хир К В *Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы* (М.: Мир, 1976)
19. Румер Ю Б, Рывкин М Ш *Термодинамика, статистическая физика и кинетика* 2-е изд. (М.: Наука, 1977)
20. Куни Ф М *Статистическая физика и термодинамика* (М.: Наука, 1981)
21. Квасников И А *Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем* (М.: Изд-во МГУ, 1991); *Теория неравновесных систем* (М.: Изд-во МГУ, 1987)
22. Кондратьев А С, Романов В П *Задачи по статистической физике* (М.: Наука, 1992)
23. Зоммерфельд А *Термодинамика и статистическая физика* (М.: ИЛ, 1955)
24. Майер Дж, Гепперт-Майер М *Статистическая механика* 2-е изд. (М.: Мир, 1980)
25. Хилл Т *Статистическая механика* (М.: ИЛ, 1960)
26. Хуанг К *Статистическая механика* (М.: Мир, 1966)
27. Исихара А *Статистическая физика* (М.: Мир, 1973)
28. Киттель Ч *Статистическая термодинамика* (М.: Наука, 1977)
29. Рейф Ф *Статистическая физика* (Берклевский курс физики, Т. 5) 2-е изд. (М.: Наука, 1977)
30. Климонтович Ю Л *Статистическая физика* (М.: Наука, 1982)
31. Терлецкий Я П *Статистическая физика* 3-е изд. (М.: Высшая школа, 1994)
32. Fowler R H *Statistical Mechanics* 2nd ed. (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1936)
33. Wergeland H *Det. Kgl. Norske Vidensk. Forh.* **28** (21) 106 (1955)
34. Klein M J *Physica* **26** 1073 (1960)
35. Lindhard J, in *The Lesson of Quantum Theory* (Eds J de Boer, E Dal, O Ulfbeck) (Amsterdam: North-Holland, 1986)
36. Greene R F, Callen H B *Phys. Rev.* **83** 1231 (1951)
37. Jaynes E T *Phys. Rev.* **106** 620 (1957); **108** 171 (1957)
38. Вентцель Е С *Теория вероятностей* 5-е изд. (М.: Высшая школа, 1998)
39. Владимиров В С *Обобщенные функции в математической физике* (М.: Наука, 1976)

40. Фаддеев Л Д, Якубовский О А *Лекции по квантовой механике для студентов-математиков* (Л.: Изд-во ЛГУ, 1980)
41. Маслов В П *Функци. анализ* **28** 28 (1994); *ТМФ* **101** 433 (1994)
42. Szilard L *Z. Phys.* **32** 753 (1925)
43. Mandelbrot B C. *R. Acad. Sci.* **243** 1835 (1956); *J. Math. Phys.* **5** 164 (1964)
44. Tisza L, Quay P M *Ann. Phys. – New York* **25** 48 (1963)
45. Schlögl F *Ann. Phys. – Leipzig* **45** 155 (1963); *Phys. Rep.* **62** 267 (1980); *J. Phys. Chem. Solids* **49** 679 (1988)
46. Lavenda B *Int. J. Theor. Phys.* **26** 1069 (1987); **27** 451 (1988); Лавенда Б Х *Статистическая физика: Вероятностный подход* (М.: Мир, 1999)
47. Uffink J, van Lith J *Found. Phys.* **28** 323 (1998)
48. Кадомцев Б Б *Динамика и информация* (М.: Ред. журн. "УФН", 1997)
49. Клышко Д Н *УФН* **168** 975 (1998)
50. Менский М Б *УФН* **168** 1017 (1998); **170** 631 (2000)
51. Beckenstein J *Phys. Rev. D* **7** 2333 (1973); **9** 3292 (1974)
52. Исаев П С, Мамчур Е А *УФН* **170** 1025 (2000) [рец. на кн. *Conceptual Foundations of Quantum Field Theory* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999)]
53. Mandelbrot B *Ann. Math. Stat.* **33** 1021 (1962)
54. Lorentz H A *Les Theories Statistiques en Thermodynamique* (Leipzig – Berlin: 1916) [Лоренц Г А *Статистические теории в термодинамике* (М.-Л.: ОНТИ, 1935)]
55. Фок В А "Предисловие", в кн. Крылов Н С *Работы по обоснованию статистической физики* (М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1950)

Thermodynamic fluctuations in the Gibbs and Einstein approaches

Yu.G. Rudoi, A.D. Sukhanov

*Peoples Friendship University of Russia,
ul. Miklukho-Maklaya 6, 117198 Moscow, Russian Federation*

Tel/Fax: (7-095) 952-35 83

E-mail: ogol@oldi.ru; ogol@mx.pfu.edu.ru

A comparative analysis of the description of fluctuations in statistical mechanics (the Gibbs approach) and in statistical thermodynamics (the Einstein approach) is given. On this basis solutions are obtained for the Gibbs and Einstein problems that arise in equilibrium (or slightly non-equilibrium) pressure fluctuation calculations for a spatially limited macroscopic system. A modern version of the Gibbs approach which allows to calculate pressure fluctuations without making any additional assumptions is presented; to this end the generalized forms of the Bogolyubov – Zubarev and Helman – Feynman theorems are proved for the classical and quantum descriptions of a macrosystem. A statistical version of the Einstein approach is developed which, while similar in form to its Gibbs counterpart, leads to fundamentally different pressure fluctuation results. Both the "genetic" relation and the conceptual differences between the Gibbs and Einstein approaches are demonstrated. To illustrate the results, which are valid for any thermodynamic system, an ideal non-degenerate gas of microparticles is considered, both classically and quantum mechanically. Based on the results obtained, the correspondence between the micro- and macroscopic descriptions is considered and prospects of statistical thermodynamics are discussed.

PACS numbers: 05.20.Gg, 05.30.Ch, **05.40. – a**, 05.70.Ce

Bibliography — 55 references

Received 17 July 2000, revised 27 October 2000