

Лекция 11
Флуктуации в термодинамике

Равновесие и флуктуации

$$w(X) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(X)}{kT}\right)$$

- В состоянии т/д равновесия PDF $w(X)$ — каноническое распределение Гиббса — уже не зависит от времени, и все макропараметры перестают меняться. Например,

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{Z} \int \mathcal{H}(X) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(X)}{kT}\right) dX = \frac{kT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = \text{const}$$

- Но сам-то гамильтониан не фиксирован, он случаен, и его дисперсия отлична от нуля:

$$D[\mathcal{H}] = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - U^2 = \frac{1}{Z} kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\underbrace{kT^2 \frac{\partial Z}{\partial T}}_{=ZU} \right) - U^2 = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} \equiv kT^2 C_V \sim \underbrace{\frac{U^2}{N}}_{\text{ид. газ}}$$

- Все прочие внутренние макропараметры ведут себя аналогично: они не фиксированы своими средними значениями, флуктуируют, и масштабы флуктуаций определяются дисперсиями.

равновесные флуктуации рассчитываются при помощи **условных** т/д потенциалов

Условная вероятность и условная энтропия

рассмотрим систему из N монеток с $W = 2^N$ равновероятными состояниями
введем «макропараметр» K — количество выпавших орлов



- Пусть W_K — число микросостояний, соответствующих заданному макросостоянию. Проще говоря — число различных конфигураций с точным числом орлов K .

Частная условная энтропия: $S(K) = k \ln W_K$ — мера «беспорядка» при заданном условии.

- Все разрешенные комбинации равновероятны: $p_{i|K} = 1/W_K$, поэтому перепишем $S(K)$:

$$S(K) = -k \ln p_{i|K} = -k \sum_{i=1}^W p_{i|K} \ln p_{i|K} = -k \langle \ln p_{i|K} \rangle_K$$

старое определение
на новых вероятностях

Последние два выражения остаются верными и в общем случае «нечестных» монеток.

- Для случая равновероятных конфигураций мы можем сделать так:

$$P(K) = \frac{W_K}{W} = \frac{\exp(S(K)/k)}{\exp(S/k)} = \exp\left(\frac{S(K) - S}{k}\right), \text{ где } S = k \ln W \text{ — энтропия системы}$$

наивероятнейшее макросостояние имеет максимальную [частн. условн.] энтропию

Условная вероятность и условная энтропия

рассмотрим систему из N монеток с $W = 2^N$ равновероятными состояниями
введем «макропараметр» K — количество выпавших орлов



- Пусть W_K —
Проще говоря —

Частная усло

- Все разрешен

$S(K) =$

Последние два

- Для случая равновероятных конфигураций мы можем сделать так:

энтропия наивероятнейшего состояния

наивероятнейшее K это $N/2$:

$$W_{N/2} = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \xrightarrow{N \gg 1} 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \equiv W \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

соответствующая частная условная энтропия

$$S(N/2) \xrightarrow{N \gg 1} N \ln 2 - \frac{1}{2} \ln \frac{\pi N}{2} \xrightarrow{N \gg 1} S$$

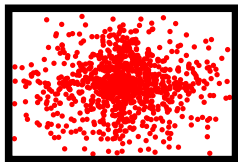
при $N \gg 1$ имеем $S(N/2) \approx S$

своеобразная формулировка Закона Больших Чисел

$$P(K) = \frac{W_K}{W} = \frac{\exp(S(K)/k)}{\exp(S/k)} = \exp\left(\frac{S(K) - S}{k}\right), \text{ где } S = k \ln W \text{ — энтропия системы}$$

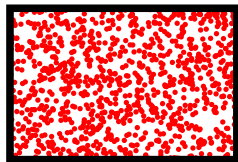
наивероятнейшее макросостояние имеет максимальную [частн. условн.] энтропию

Флуктуации в изолированной системе



идея Эйнштейна

$$w(\vec{\Lambda}) = \exp \left(\frac{S(\vec{\Lambda}) - S}{k} \right)$$



- Перейдем от канонических переменных X к совокупности $(\vec{\Lambda}, \Xi)$, где $\vec{\Lambda}$ — небольшое число n макропараметров, а Ξ — дополняющие « $6N - n$ » переменных, таких, что $w(X) = w(\vec{\Lambda}, \Xi)$
- Рассчитаем полную энтропию при помощи равенства $w(\vec{\Lambda}, \Xi) = w(\vec{\Lambda})w(\Xi|\vec{\Lambda})$

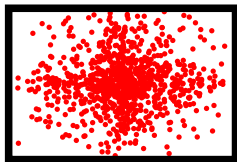
$$S = -k \langle \ln w \rangle = -k \int \left[\ln w(\vec{\Lambda}) + \ln w(\Xi|\vec{\Lambda}) \right] w(\vec{\Lambda})w(\Xi|\vec{\Lambda}) d\vec{\Lambda} d\Xi \equiv S_{\vec{\Lambda}} + \underbrace{\int S(\vec{\Lambda}) w(\vec{\Lambda}) d\vec{\Lambda}}_{\text{усл. энтропия}}, \text{ где}$$

(a) $S_{\vec{\Lambda}} \equiv -k \int w(\vec{\Lambda}) \ln w(\vec{\Lambda}) d\vec{\Lambda}$ — энтропия, связанная только с «беспорядком» самих $\vec{\Lambda}$

(b) $S(\vec{\Lambda}) \equiv -k \int w(\Xi|\vec{\Lambda}) \ln w(\Xi|\vec{\Lambda}) d\Xi$ — частная условная энтропия при заданных $\vec{\Lambda}$

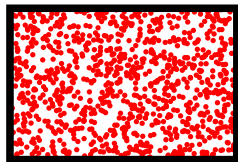
равновесное **макросостояние** ищется через максимум част. усл. энтропии $S(\vec{\Lambda})$

Флуктуации в изолированной системе



идея Эйнштейна

$$w(\vec{\Lambda}) = \exp \left(\frac{S(\vec{\Lambda}) - S}{k} \right)$$



- В микроканоническом ансамбле $w(X) \equiv w(\vec{\Lambda}, \Xi) = 1/W$ для всех X , таких что $\mathcal{H}(X) = E_0$
- Рассчитаем частную условную энтропию:

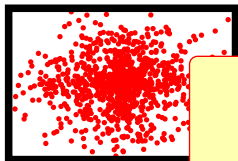
$$S(\vec{\Lambda}) = -k \int w(\Xi|\vec{\Lambda}) \ln w(\Xi|\vec{\Lambda}) d\Xi = -k \int \left(\ln w(X) - \ln w(\vec{\Lambda}) \right) w(\Xi|\vec{\Lambda}) d\Xi$$

$$\bullet k \int w(\Xi|\vec{\Lambda}) \ln w(\vec{\Lambda}) d\Xi = k \ln w(\vec{\Lambda}) \int w(\Xi|\vec{\Lambda}) d\Xi = k \ln w(\vec{\Lambda})$$

$$\bullet -k \int w(\Xi|\vec{\Lambda}) \ln w(X) d\Xi = k \ln W \int_{\mathcal{H}(X)=E_0} w(\Xi|\vec{\Lambda}) d\Xi = S$$

- В итоге $k \ln w(\vec{\Lambda}) = S(\vec{\Lambda}) - S$, что преобразуется в формулу в заголовке

Флуктуации в изолированной системе



идея Эйнштейна

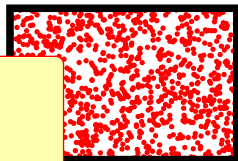
микронарушения II начала

в равновесном макросостоянии $S(\vec{\Lambda}) \rightarrow \max$
но флуктуации $\vec{\Lambda}$ приводят к отклонению $S(\vec{\Lambda})$ от
максимального значения.

Это частный пример «микронарушений II начала»
характерный масштаб уменьшения ΔS порядка k
(большие — слишком маловероятны)

но такие «микронарушения» кратковременны
а в долгосрочной перспективе энтропия
все равно не убывает

$$\mathcal{H}(X)=E_0$$



что $\mathcal{H}(X) = E_0$

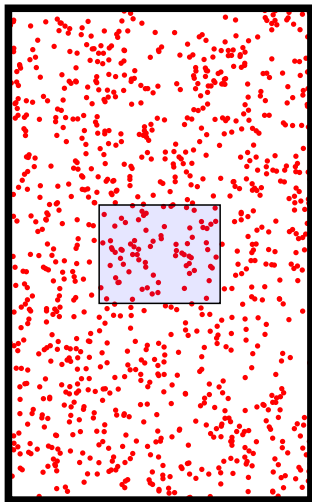
- В микроканоническом ансамбле
- Рассчитаем частоту

$$S(\vec{\Lambda}) = -k \int w(\vec{\Lambda}) \ln w(\vec{\Lambda}) d\vec{\Lambda}$$

- $k \int w(\vec{\Lambda}) \ln w(\vec{\Lambda}) d\vec{\Lambda}$
- $-k \int w(\vec{\Lambda}) \ln w(\vec{\Lambda}) d\vec{\Lambda}$

- В итоге $k \ln w(\vec{\Lambda}) = S(\vec{\Lambda}) - S$, что преобразуется в формулу в заголовке

Флуктуации в неизолированной системе



- Каноническое распределение Гиббса для $X = (\vec{\Lambda}, \Xi)$:

$$w(X) = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{\mathcal{H}(X)}{kT} \right); \quad \ln w(X) = -\ln Z - \frac{\mathcal{H}(X)}{kT}$$

- Найдем PDF $w(\vec{\Lambda})$ при помощи част. усл. энтропии:

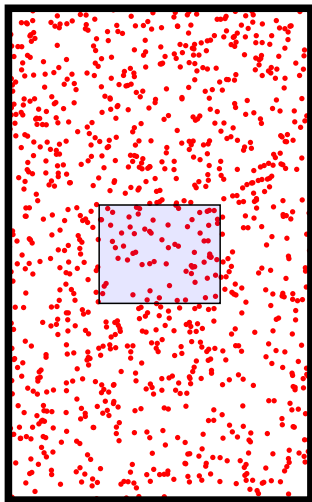
$$\begin{aligned} S(\vec{\Lambda}) &= -k \int \left(\ln w(X) - \ln w(\vec{\Lambda}) \right) w(\Xi|\vec{\Lambda}) d\Xi = \\ &= k \ln Z + k \ln w(\vec{\Lambda}) + \underbrace{\frac{1}{T} \int \mathcal{H}(\vec{\Lambda}, \Xi) w(\Xi|\vec{\Lambda}) d\Xi}_{\equiv U(\vec{\Lambda}): \text{ усл. внутр. энергия}} \end{aligned}$$

- Введем усл. свободную энергию $F(\vec{\Lambda}) = U(\vec{\Lambda}) - TS(\vec{\Lambda})$:

$$w(\vec{\Lambda}) = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{F(\vec{\Lambda})}{kT} \right) = \exp \left(\frac{F - F(\vec{\Lambda})}{kT} \right)$$

- Напомним, что равновесные $\vec{\Lambda}$ соответствуют $F(\vec{\Lambda}) \rightarrow \min$

Флуктуации в неизолированной системе



- Флуктуируют параметры **и системы, и термостата**:

$$\Delta U_{\text{терм}} = -\Delta U, \Delta V_{\text{терм}} = -\Delta V, \dots$$

но флуктуации термостата пренебрежимы (он очень большой)

- Флуктуация энтропии термостата:

$$T\Delta S_{\text{терм}} = \Delta U_{\text{терм}} + p\Delta V_{\text{терм}} = -\Delta U - p\Delta V$$

- Совокупность «система + термостат» изолирована, и для нее работает правило Эйнштейна:

$$w(\Delta) \sim \exp\left(\frac{\Delta S + \Delta S_{\text{терм}}}{k}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta U + p\Delta V - T\Delta S}{kT}\right)$$

- Оценим ΔU методом трапеций:

$$\Delta U = \int_{\text{равн}}^{\text{откл}} TdS - pdV \approx \left(T + \frac{\Delta T}{2}\right) \Delta S - \left(p + \frac{\Delta p}{2}\right) \Delta V$$

$$w(\Delta) \sim \exp\left(-\frac{\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V}{2kT}\right)$$

Флуктуации в неизолированной системе

- Флуктуируют параметры и системы, и термостата:

$$\Delta U_{\text{терм}} = -\Delta U, \Delta V_{\text{терм}} = -\Delta V, \dots$$

(V, T) – представление

ень большой)

$$\Delta p \approx \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T$$

$$\Delta S \approx \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V$$

ана,

в итоге

$$\left(\frac{\Delta V - T \Delta S}{kT} \right)$$

$$w(\Delta V, \Delta T) \sim \exp \left(- \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2}{2kT} \right)$$

$$\left(\frac{\Delta p}{2} \right) \Delta V$$

ΔT и ΔV — «по Гауссу» и независимы

равн

$$w(\Delta) \sim \exp \left(- \frac{\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V}{2kT} \right)$$