五、热力学涨落

1、涨落—耗散定理

- **自发涨落的回归：**涨落的关联随时间衰减的现象。 $C(t) \to \langle \delta A(0) \rangle \langle \delta A(t) \rangle$
- **昂萨格回归假设：**宏观非平衡扰动的弛豫与平衡态微观自发涨落的回归遵从相同的规律。

$$\frac{\Delta \bar{A}(t)}{\Delta \bar{A}(0)} = \frac{C(t)}{C(0)}$$

- **涨落-耗散定理：** $\Delta \bar{A}(t) \equiv \bar{A}(t) - \langle A \rangle = \beta f \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle + O\left(f^2\right)$
- **线性响应条件：** $\Delta \bar{A}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t' \chi(t,t') f(t') + O\left(f^2\right)$
- **响应函数：** $\Delta \bar{A}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t' \chi(t,t') f(t') + O\left(f^2\right)$
- **线性响应理论：**

$$\chi(t) = \begin{cases} -\beta \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$$

2、准热力学理论

涨落较小时：$W = W_{\max}\exp\left(-\frac{\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)$

- 温度和体积涨落统计独立：$\langle \Delta T\Delta V\rangle = 0$
- 温度涨落：$\left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}T^2}{C_V}$
- 体积涨落：$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle}}{V} = \sqrt{\frac{k_{\mathrm{B}}T}{V}\kappa_T} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$
- 总粒子数涨落：$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle}}{N} = \sqrt{\frac{k_{\mathrm{B}}T}{V}\kappa_T}$
- 压强涨落：$\left\langle (\Delta p)^2 \right\rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{V\kappa_S}$
- 温度和压强涨落统计不独立：$\langle \Delta T\Delta p\rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}T^2}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

3、布朗运动

- 朗之万动力学
- 扩散方程
- 无规行走

$$\lim_{t\to 0}\left\langle \boldsymbol{r}^2 \right\rangle(t) = 2dDt$$