热力学与统计物理

王延颋

2020 年 10 月 30 日

五、热力学涨落

5.1. 涨落—耗散定理

对于经典系统，一个热力学量 A 在非平衡过程中的系综平均

$$\bar{A}(t)=\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}^N \mathrm{d}\boldsymbol{p}^N P\left(\boldsymbol{r}^N,\boldsymbol{p}^N\right) A\left(\boldsymbol{r}^N,\boldsymbol{p}^N;t\right) \tag{5.1}$$

其中 $\left(\boldsymbol{r}^N,\boldsymbol{p}^N\right)$ 是初始状态点，$P\left(\boldsymbol{r}^N,\boldsymbol{p}^N\right)$ 是初始状态点的分布，t 是时间。

对于稳恒系统（处于平衡态或者非平衡稳态），A 的系综平均与 t 无关：

$$\bar{A}(t)=\langle A(t)\rangle=\langle A\rangle \tag{5.2}$$

5.1.1. 涨落的时间关联函数

对于平衡体系，热力学量 A 的微观涨落为

$$\delta A(t)=A(t)-\langle A\rangle \tag{5.3}$$

定义涨落的时间关联函数

$$C(t)=\langle \delta A(0)\delta A(t)\rangle=\langle A(0)A(t)\rangle-\langle A\rangle^2 \tag{5.4}$$

对于经典系统，

$$C(t)=\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}^N \mathrm{d}\boldsymbol{p}^N P\left(\boldsymbol{r}^N,\boldsymbol{p}^N\right)\delta A\left(\boldsymbol{r}^N,\boldsymbol{p}^N;0\right)\delta A\left(\boldsymbol{r}^N,\boldsymbol{p}^N;t\right) \tag{5.5}$$

其中 $P\left(\boldsymbol{r}^N,\boldsymbol{p}^N\right)$ 是平衡态相空间的分布函数。

当 $t\to 0$ 时，有

$$C(0)=\langle \delta A(0)\delta A(0)\rangle=\left\langle(\delta A)^2\right\rangle \tag{5.6}$$

当 $t\to\infty$ 时，$\delta A(t)$ 应该与 $\delta A(0)$ 不相关，因此有

$$C(t)\to\langle \delta A(0)\rangle\langle \delta A(t)\rangle \tag{5.7}$$

而$\langle \delta A\rangle=0$，所以$t\to\infty$时，$C(t)\to 0$。涨落的关联随时间衰减的现象被昂萨格称为“**自发涨落的回归**”。

根据各态历经原理（时间平均等于系综平均），涨落关联函数还可以写为

$$C(t)=\langle \delta A(0)\delta A(t)\rangle=\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \mathrm{d}t_0\delta A(t_0)\delta A(t_0+t) \tag{5.8}$$

5.1.2. 回归假设

对系统施加一个外场 f 时，如果相应的热力学量有线性关系

$$\bar{A}(t,\lambda f)=\lambda\bar{A}(t,f) \tag{5.9}$$

则称系统处于**线性响应区域**。只有当系统偏离平衡态不太远时，上述线性关系才近似成立，否则系统会呈现非线性响应。

在线性响应区域，存在**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。**可以用数学形式表述为

$$\frac{\Delta\bar{A}(t)}{\Delta\bar{A}(0)}=\frac{C(t)}{C(0)} \tag{5.10}$$

其中

$$\Delta\bar{A}(t)=\bar{A}(t)-\langle A\rangle=\bar{\delta}A(t) \tag{5.11}$$

$C(t)$由式(5.4)定义。因此对一个近平衡系统，我们**无法区分系统内部自发的涨落和由外部引发的对平衡态的小偏离。**

5.1.3. 涨落—耗散定理的推导

昂萨格回归假设是涨落—耗散定理的一个直接推论。以下通过推导得到一种形式的涨落—耗散定理：由关联函数求$\bar{A}(t)$的表达式。

引入简化符号“经典求迹”符号

$$\mathrm{tr}(\cdots)=\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}^N\mathrm{d}\boldsymbol{p}^N(\cdots) \tag{5.12}$$

热力学量$A(\boldsymbol{r}^N,\boldsymbol{p}^N)$在哈密顿量为$H$的平衡态下的系综平均为

$$\langle A\rangle=\mathrm{tr}\left(A\exp(-\beta H)\right)/\,\mathrm{tr}\left(\exp(-\beta H)\right) \tag{5.13}$$

系统受到外界的小扰动

$$\Delta H=-fA \tag{5.14}$$

其中 f 是与A对应的外场（例如 f 是外电场，则A是诱导偶极矩）。假设扰动作用从很早之

前就开始，一直持续到$t=0$时突然撤除，则此时系统的分布函数为

$$P\left(\boldsymbol{r}^N,\boldsymbol{p}^N\right)\propto\exp\left(-\beta\left(H+\Delta H\right)\right) \tag{5.15}$$

相应地

$$\bar{A}(0)=\mathrm{tr}\left(A\exp\left(-\beta\left(H+\Delta H\right)\right)\right)/\,\mathrm{tr}\left(\exp\left(-\beta\left(H+\Delta H\right)\right)\right) \tag{5.16}$$

时刻t时的非平衡系综平均

$$\bar{A}(t)=\mathrm{tr}\left(PA(t)\right)=\frac{\mathrm{tr}\left(A(t)\exp\left(-\beta\left(H+\Delta H\right)\right)\right)}{\mathrm{tr}\left(\exp\left(-\beta\left(H+\Delta H\right)\right)\right)} \tag{5.17}$$

其中 $A(t)\equiv A\left(t;\boldsymbol{r}^N,\boldsymbol{p}^N\right)$ 是在哈密顿量 H 的控制下由 $A(0)$ 演化而来。

上式对 ΔH 进行展开，得到

$$\begin{aligned}
\bar{A}(t)&=\frac{\mathrm{tr}\left(A(t)\exp(-\beta H)(1-\beta\Delta H+\cdots)\right)}{\mathrm{tr}\left(\exp(-\beta H)(1-\beta\Delta H+\cdots)\right)}\\
&=\frac{\mathrm{tr}\left(A(t)\exp(-\beta H)(1-\beta\Delta H+\cdots)\right)}{\mathrm{tr}\left(\exp(-\beta H)\right)-\mathrm{tr}\left(\exp(-\beta H)\beta\Delta H\right)+\cdots}\\
&=\frac{\mathrm{tr}\left(A(t)\exp(-\beta H)(1-\beta\Delta H+\cdots)\right)}{\mathrm{tr}\left(\exp(-\beta H)\right)\left(1-\dfrac{\mathrm{tr}\left(\exp(-\beta H)\beta\Delta H\right)}{\mathrm{tr}\left(\exp(-\beta H)\right)}+\cdots\right)}\\
&=\frac{\mathrm{tr}\left(A(t)\exp(-\beta H)(1-\beta\Delta H+\cdots)\right)}{\mathrm{tr}\left(\exp(-\beta H)\right)}\left(1+\frac{\mathrm{tr}\left(\exp(-\beta H)\beta\Delta H\right)}{\mathrm{tr}\left(\exp(-\beta H)\right)}+\cdots\right)\\
&=\left\langle A(t)-\beta A(t)\Delta H\right\rangle\left(1+\beta\langle\Delta H\rangle\right)\\
&=\langle A\rangle-\beta\left(\langle\Delta HA(t)\rangle-\langle A\rangle\langle\Delta H\rangle\right)+O\left((\beta\Delta H)^2\right)
\end{aligned} \tag{5.18}$$

其中的$\langle\cdots\rangle$都是对哈密顿量H控制下的平衡态进行系综平均。将式(5.14)和式(5.3)代入上式，得到

$$\Delta\bar{A}(t)\equiv\bar{A}(t)-\langle A\rangle=\beta f\left\langle\delta A(0)\delta A(t)\right\rangle+O\left(f^2\right) \tag{5.19}$$

这就是**涨落—耗散定理**的一种形式。注意在$t=0$时有

$$\Delta\bar{A}(0)=\beta f\left\langle(\delta A)^2\right\rangle \tag{5.20}$$

上两式相除，立即得到回归假设的表达式(5.10)。

通过微观量的时间自相关函数的积分与宏观量建立起联系的一类关系叫做**Green-Kubo 关系**，其理论核心是涨落—耗散定理。Green-Kubo 关系的例子有：

1）剪切粘滞度

$$
\begin{aligned}
\eta &= \frac{1}{Vk_{\mathrm{B}}T}\int_0^{\infty}\left\langle \sigma^{xy}\left(0\right)\sigma^{xy}\left(t\right)\right\rangle \mathrm{d}t \\
\sigma^{xy} &= \sum_{i=1}^{N}\left(m_i v_i^x v_i^y + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} x_{ij} f_y\left(r_{ij}\right)\right)
\end{aligned}
\tag{5.21}
$$

2）热传导率

$$
\begin{aligned}
\lambda_T &= \frac{1}{Vk_{\mathrm{B}}T^2}\int_0^{\infty}\left\langle j_z^{\mathrm{e}}\left(0\right) j_z^{\mathrm{e}}\left(t\right)\right\rangle \mathrm{d}t \\
j_z^{\mathrm{e}} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_{i=1}^{N}\frac{z_i}{2}\left(m_i v_i^2 + \sum_{i\neq j} v\left(r_{ij}\right)\right)
\end{aligned}
\tag{5.22}
$$

3）电导率

$$
\begin{aligned}
\sigma_{\mathrm{e}} &= \frac{1}{Vk_{\mathrm{B}}T}\int_0^{\infty}\left\langle j_x^{\mathrm{el}}\left(0\right) j_x^{\mathrm{el}}\left(t\right)\right\rangle \mathrm{d}t \\
j_x^{\mathrm{el}} &= \sum_{i=1}^{N} q_i v_i^x
\end{aligned}
\tag{5.23}
$$

4）扩散系数

$$
D = \frac{1}{d}\int_0^{\infty}\left\langle \bar{v}\left(t\right)\cdot\bar{v}\left(0\right)\right\rangle \mathrm{d}t \tag{5.24}
$$

其中 d 是维数。

5.2. 线性响应理论

运用响应函数的概念可以把涨落—耗散定理推广到更广义的情况：

$$
\Delta\bar{A}\left(t\right) = \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t'\chi\left(t,t'\right) f\left(t'\right) + O\left(f^2\right) \tag{5.25}
$$

其中 $\chi\left(t,t'\right)$ 称为**响应函数**，其物理意义为当系统在时刻 t' 时受到扰动 $f\left(t'\right)$ 后在时刻 t 系统的相对热力学量 $\Delta\bar{A}\left(t\right)$ 的改变量。上式是线性条件式(5.9)的推广。响应函数是系统的内禀性质，与 $f\left(t'\right)$ 的具体性质无关。

一个特殊情况是：如果扰动是发生在 t_0 时刻的脉冲扰动

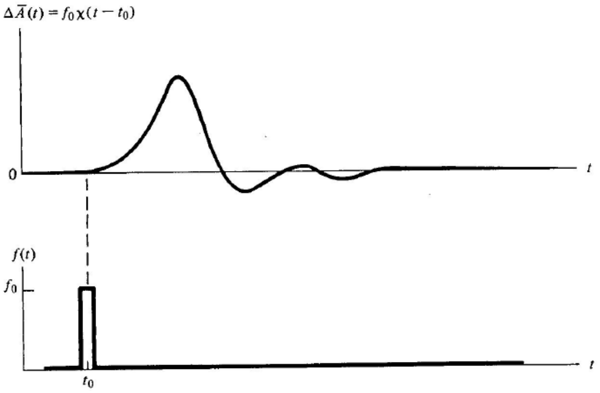
$$
f\left(t\right) = f_0\delta\left(t - t_0\right) \tag{5.26}
$$

则

$$\Delta\bar{A}(t)=f_0\chi(t,t_0)+O\left(f_0^2\right) \tag{5.27}$$

此时响应函数就是$\Delta\bar{A}(t)/f_0$。所有其它情况的响应都可以看作是脉冲扰动响应的线性叠加。

响应函数有两个性质：（1）$\chi(t,t')=\chi(t-t')$只是时间差值$t-t'$的函数，与绝对时间无关；（2）因果律：当$t-t'\le 0$时，$\chi(t-t')=0$。



因为响应函数与外场无关，所以我们可以不失一般性，选择和上节相同的微扰形式

$$f(t)=\begin{cases} f & t<0 \\ 0 & t\ge 0 \end{cases} \tag{5.28}$$

代入式(5.25)，得到

$$\Delta\bar{A}(t)=f\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\chi(t-t')=f\int_{t}^{\infty}\mathrm{d}t'\chi(t') \tag{5.29}$$

与涨落—耗散定理式(5.19)比较，得到

$$\chi(t)=\begin{cases} -\beta\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\delta A(0)\delta A(t)\rangle & t>0 \\ 0 & t<0 \end{cases} \tag{5.30}$$

即处于线性区域的非平衡系统的性质可以由相应平衡系统的自发涨落的关联得到。

5.3．吸收能谱

设对系统能量施加一个时间相关的微扰（例如交变电场）$-f(t)A(t)$，则单位时间内系统吸收的总能量为

$$U_{\mathrm{a}}=-\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}\mathrm{d}t\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}\bar{A}(t) \tag{5.31}$$

其中τ是观察的时间长度。对于频率为ω的单色谱扰动

$$f(t)=\mathrm{Re}\left(f_\omega \exp(-i\omega t)\right)=\frac{1}{2}\left(f_\omega \exp(-i\omega t)+f_\omega^* \exp(i\omega t)\right) \tag{5.32}$$

代入式(5.31)和式(5.29)，得

$$\begin{aligned}U_{\mathrm{a}}(\omega)&=\frac{1}{2\tau}\int_0^\tau \mathrm{d}t\bar{A}(t)i\omega\left(f_\omega \exp(-i\omega t)-f_\omega^* \exp(i\omega t)\right)\\&=\frac{1}{2\tau}\int_0^\tau \mathrm{d}t\left(\langle A\rangle+\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}t'\chi(t')f(t-t')\right)i\omega\left(f_\omega \exp(-i\omega t)-f_\omega^* \exp(i\omega t)\right)\end{aligned} \tag{5.33}$$

对于足够长的观察时间 $\tau >> 2\pi/\omega$，有

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \mathrm{d}t\exp(in\omega t)=\begin{cases}1 & n=0\\0 & n\neq 0\end{cases} \tag{5.34}$$

把 $f(t-t')=\frac{1}{2}\left(f_\omega \exp(-i\omega(t-t'))+f_\omega^* \exp(i\omega(t-t'))\right)$ 代入式(5.33)，经过计算得到

$$U_a(\omega)=\frac{\omega}{2}|f_\omega|^2\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}t\chi(t)\sin(\omega t) \tag{5.35}$$

由线性响应理论式(5.30)，并记 $C(t)\equiv\langle\delta A(0)\delta A(t)\rangle$，应用分部积分，得到

$$\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}t\chi(t)\sin(\omega t)=-\beta\int_0^\infty dt\frac{dC(t)}{dt}\sin(\omega t)=\beta\omega\int_0^\infty dtC(t)\cos(\omega t) \tag{5.36}$$

所以有

$$U_{\mathrm{a}}(\omega)=\frac{\beta\omega^2}{2}|f_\omega|^2\int_0^\infty \mathrm{d}t\langle\delta A(0)\delta A(t)\rangle\cos(\omega t) \tag{5.37}$$

所以吸收能谱正比于系统在平衡态的涨落相关函数的傅立叶变换。

5.4. 准热力学理论

一切热力学量（无论广延量还是强度量）都有涨落。对于属于宏观系统整体的热力学量，由于系统所包含的粒子数极大，相对涨落可以忽略。但是对于涉及系统内部宏观小、微观大部分的物理现象，热力学量的涨落就会表现出可观测的效应。**准热力学理论**不是以系统微观状态的几率为基础，而是直接找出表达热力学量涨落的几率，并由此计算它们的涨落。热力学理论中，热力学宏观量是没有涨落的。准热力学理论在热力学理论的基础上假设热力学宏观量有涨落，是一个唯象理论。

5.4.1. 基本公式

对于孤立系统的平衡态，最可几分布出现的相对几率 $W_{\max}$ 正比于微观状态数。对有涨落情况的 S 和 W，有

$$\frac{W}{W_{\max}}=\exp\left(\frac{S-\langle S\rangle}{k_{\mathrm{B}}}\right) \tag{5.38}$$

其中$\langle S\rangle$对应于热力学平衡态的熵，因此是熵的最大值。令$\Delta S\equiv S-\langle S\rangle$，有

$$W=W_{\max}\exp\left(\frac{\Delta S}{k_{\mathrm{B}}}\right) \tag{5.39}$$

因为总有$\Delta S<0$，所以$W<W_{\max}$。

对于非孤立系统，热库用“1”代表，系统和热库形成的大孤立系统用“2”代表，则系统的能量和体积分别为

$$E=E_2-E_1,\quad V=V_2-V_1 \tag{5.40}$$

因为E_2,V_2固定，所以涨落满足

$$\Delta E\equiv E-\langle E\rangle=-\Delta E_1,\quad \Delta V\equiv V-\langle V\rangle=-\Delta V_1 \tag{5.41}$$

孤立系的总熵

$$S_2=S+S_1 \tag{5.42}$$

则由式(5.39)，有

$$W_2=W_{\max}\exp\left(\frac{\Delta S+\Delta S_1}{k_{\mathrm{B}}}\right) \tag{5.43}$$

认为热库足够大，温度和压强是固定值，分别为T,p，应用热力学基本微分方程，有

$$\Delta S_1=\frac{\Delta E_1+p\Delta V_1}{T} \tag{5.44}$$

运用约束条件式(5.41)，得到

$$\Delta S_1=-\frac{\Delta E+p\Delta V}{T} \tag{5.45}$$

上式代入式(5.43)，并且认为热库的状态固定，得到系统状态出现的相对几率为

$$W=W_2=W_{\max}\exp\left(-\left(\Delta E-T\Delta S+p\Delta V\right)/k_{\mathrm{B}}T\right) \tag{5.46}$$

对于涨落很小的情形，可以进行二阶展开：

$$\begin{aligned}\Delta E&=E-\langle E\rangle=\langle E\rangle(S,V)-\langle E\rangle(\langle S\rangle,\langle V\rangle)\\&=\langle E\rangle(\langle S\rangle+\Delta S,\langle V\rangle+\Delta V)-\langle E\rangle(\langle S\rangle,\langle V\rangle)\\&\approx\left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial S}\right)_0\Delta S+\left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial V}\right)_0\Delta V+\frac{1}{2}\left(\left(\frac{\partial^2\langle E\rangle}{\partial S^2}\right)_0(\Delta S)^2+\left(\frac{\partial^2\langle E\rangle}{\partial V\partial S}\right)_0\Delta V\Delta S+\left(\frac{\partial^2\langle E\rangle}{\partial S\partial V}\right)_0\Delta S\Delta V+\left(\frac{\partial^2\langle E\rangle}{\partial V^2}\right)_0(\Delta V)^2\right)\end{aligned} \tag{5.47}$$

其中下标“0”代表偏微商取$\Delta S=0,\Delta V=0$处的值。根据热力学基本微分方程：

$$\mathrm{d}\langle E\rangle=T\mathrm{d}\langle S\rangle-p\mathrm{d}\langle V\rangle \tag{5.48}$$

有

$$\left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial S}\right)_0 = T，\quad \left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial V}\right)_0 = -p \tag{5.49}$$

上两式代入式(5.47)，得到

$$\begin{aligned}
&\Delta\langle E\rangle \approx T\Delta S - p\Delta V \\
&+\frac{1}{2}\left(\left(\frac{\partial T}{\partial S}\Delta S + \frac{\partial T}{\partial V}\Delta V\right)\Delta S - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\Delta S + \frac{\partial p}{\partial V}\Delta V\right)\Delta V\right) \\
&\approx T\Delta S - p\Delta V + \frac{1}{2}\left(\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V\right)
\end{aligned} \tag{5.50}$$

从而有

$$\Delta\langle E\rangle - T\Delta S + p\Delta V \approx \frac{1}{2}\left(\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V\right) \tag{5.51}$$

上式代入式(5.46)，得到

$$W = W_{\max}\exp\left(-\frac{\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{5.52}$$

该公式适用于热力学量涨落较小的情形。

5.4.2. 温度与体积的涨落

以$\left(T,V\right)$为自变量，将ΔS和Δp展开到一阶：

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V \\
\Delta p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V
\end{aligned} \tag{5.53}$$

利用麦克斯韦关系$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$，有

$$\begin{aligned}
&\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\Delta T\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right)\Delta T\Delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\Delta V\right)^2 \\
&= \frac{C_V}{T}\left(\Delta T\right)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\Delta V\right)^2
\end{aligned} \tag{5.54}$$

上式代入式(5.52)，得到

$$W\left(\Delta T,\Delta V\right) = W_{\max}\exp\left(-\frac{C_V}{2k_{\mathrm{B}}T^2}\left(\Delta T\right)^2 + \frac{1}{2k_{\mathrm{B}}T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\Delta V\right)^2\right) \tag{5.55}$$

上式中没有交叉项，因此有：

$$\left\langle \Delta T \Delta V \right\rangle = 0 \tag{5.56}$$

表明T和V的涨落是统计独立的。对式(5.55)积分并归一化，得到

$$\begin{aligned}
\left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}(\Delta T) \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}(\Delta V) (\Delta T)^2 W(\Delta T, \Delta V)}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}(\Delta T) \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}(\Delta V) W(\Delta T, \Delta V)} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}(\Delta T) (\Delta T)^2 \exp\left(-\frac{C_V}{2k_\mathrm{B} T^2} (\Delta T)^2 \right)}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}(\Delta T) \exp\left(-\frac{C_V}{2k_\mathrm{B} T^2} (\Delta T)^2 \right)} \\
&= \frac{k_\mathrm{B} T^2}{C_V}
\end{aligned} \tag{5.57}$$

因为$C_V \sim N k_\mathrm{B}$，所以**温度的相对涨落**

$$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle}}{T} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{5.58}$$

同理可得

$$\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle = -k_\mathrm{B} T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = k_\mathrm{B} T V \kappa_T \tag{5.59}$$

因此**体积的相对涨落**

$$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle}}{V} = \sqrt{\frac{k_\mathrm{B} T}{V} \kappa_T} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{5.60}$$

由数密度的定义$\rho \equiv \frac{N}{V}$，当粒子数N固定且ΔV很小时，有

$$\frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta \rho}{\rho} = 0 \tag{5.61}$$

于是**粒子数密度的涨落**

$$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta \rho)^2 \right\rangle}}{\rho} = \frac{\sqrt{\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle}}{V} = \sqrt{\frac{k_\mathrm{B} T}{V} \kappa_T} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{5.62}$$

同理，当体积V固定时，总粒子数的涨落

$$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle}}{N} = \frac{\sqrt{\left\langle (\Delta \rho)^2 \right\rangle}}{\rho} = \sqrt{\frac{k_\mathrm{B} T}{V} \kappa_T} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{5.63}$$

5.4.3. 压强的涨落

选(T,V)为自变量，将压强的涨落展开到一阶：

$$\Delta p=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\Delta T+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\Delta V \tag{5.64}$$

从而

$$\left\langle(\Delta p)^2\right\rangle=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2\left\langle(\Delta T)^2\right\rangle+2\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left\langle\Delta T\Delta V\right\rangle+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^2\left\langle(\Delta V)^2\right\rangle \tag{5.65}$$

把式(5.56)，(5.57)和(5.59)代入上式，得到

$$\left\langle(\Delta p)^2\right\rangle=\frac{k_\mathrm{B}T^2}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2-k_\mathrm{B}T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{5.66}$$

可以证明，上式可以表达为

$$\left\langle(\Delta p)^2\right\rangle=\frac{k_\mathrm{B}T}{V\kappa_S} \tag{5.67}$$

因此压强的相对涨落

$$\frac{\sqrt{\left\langle(\Delta p)^2\right\rangle}}{p}=\sqrt{\frac{k_\mathrm{B}T}{p^2V\kappa_S}}\sim\frac{1}{\sqrt{N}} \tag{5.68}$$

用ΔT乘以式(5.64)再平均，得到

$$\left\langle\Delta T\Delta p\right\rangle=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left\langle(\Delta T)^2\right\rangle+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left\langle\Delta T\Delta V\right\rangle=\frac{k_\mathrm{B}T^2}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{5.69}$$

因此温度和压强的涨落不是统计独立的。

5.5. 布朗运动理论

1827 年，植物学家布朗（Brown）观察到水中的花粉粒子不停地作无规则运动。1877 年德尔索（Delsaulx）提出粒子受周围分子碰撞的猜想。20 世纪初，爱因斯坦（Einstein）、斯莫陆焯夫斯基（Smoluchowski）和朗之万（Langevin）分别提出了布朗运动理论，并得到皮兰（Perrin）的实验证实。对布朗运动的研究为物质原子论的确立起到了重大作用。

5.5.1. 朗之万方程研究布朗运动

布朗粒子的大小在微米量级，因此每个瞬间从不同方向与之发生碰撞的小分子（如水分子）不平衡而产生的瞬时力使之发生运动。作用力可以分成与速度成正比的粘滞力和随机力两部分，从而投影到一维的粒子运动方程可以写成**朗之万方程**：

$$m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=-\alpha v+X(t) \tag{5.70}$$

其中m是粒子质量，v是粒子速度，α是粘性阻力系数，$X(t)$是随机的涨落力。用粒子坐标$x(t)$可以把上式表示成：

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}=-\alpha\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}+X(t) \tag{5.71}$$

粒子的**均方位移**$\left\langle x^2(t)\right\rangle$可以求解如下。上式两边乘以$x$，得

$$mx\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}=-\alpha x\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}+xX \tag{5.72}$$

由于

$$\begin{aligned} x\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}&=\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x^2\\ x\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}&=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(x\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)-\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2=\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x^2-\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2 \end{aligned} \tag{5.73}$$

式(5.72)化为

$$\frac{m}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x^2-m\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2=-\frac{\alpha}{2}\frac{\mathrm{d}x^2}{\mathrm{d}t}+xX \tag{5.74}$$

上式对大量布朗粒子进行系综平均，得到

$$\frac{m}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\left\langle x^2\right\rangle-m\left\langle v^2\right\rangle=-\frac{\alpha}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\langle x^2\right\rangle+\left\langle xX\right\rangle \tag{5.75}$$

因为涨落力$X(t)$是统计意义上空间对称的且与粒子的位置无关，因此有

$$\left\langle xX\right\rangle=\left\langle x\right\rangle\left\langle X\right\rangle=0 \tag{5.76}$$

又由能量均分定理，有

$$m\left\langle v^2\right\rangle=k_{\mathrm{B}}T \tag{5.77}$$

于是式(5.75)化为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\left\langle x^2\right\rangle-\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{m}+\frac{1}{\tau}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\langle x^2\right\rangle=0 \tag{5.78}$$

其中$\tau\equiv\left(\frac{m}{\alpha}\right)$是弛豫时间。该微分方程的解为

$$\left\langle x^2\right\rangle=\frac{2k_{\mathrm{B}}T\tau}{m}t+C_1\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)+C_2 \tag{5.79}$$

其中C_1,C_2为积分常数。选取初始条件为$\left\langle x^2\right\rangle(t=0)=0$和$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\langle x^2\right\rangle(t=0)=0$，有

$$\left\langle x^2\right\rangle(t)=\frac{2k_{\mathrm{B}}T\tau^2}{m}\left(\frac{t}{\tau}-\left(1-\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right)\right) \tag{5.80}$$

当$t\ll\tau$，即观察时间远小于弛豫时间时，则有

$$\left\langle x^2\right\rangle(t)\approx\frac{2k_{\mathrm{B}}T\tau^2}{m}\left(\frac{t}{\tau}-\frac{t}{\tau}+\frac{t^2}{2\tau^2}\right)=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{m}t^2=\left\langle v^2\right\rangle t^2 \tag{5.81}$$

符合力学运动规律$x=vt$，粒子作自由运动。当$t\gg\tau$，即观察时间远大于弛豫时间时，有

$$\left\langle x^2\right\rangle(t)\approx\frac{2k_{\mathrm{B}}T\tau^2}{m}\left(\frac{t}{\tau}\right)=\frac{2k_{\mathrm{B}}T\tau}{m}t=\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{\alpha}t=2Dt \tag{5.82}$$

其中扩散系数满足的关系$D=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\alpha}$称为**爱因斯坦关系**。对于半径为$a$、密度为$\rho$的颗粒球，质量$m=\frac{4\pi}{3}a^3\rho$，由斯托克斯（Stokes）定律

$$\alpha=6\pi a\eta \tag{5.83}$$

其中η是粘滞系数，有

$$\frac{\alpha}{m}=\frac{9\eta}{2a^2\rho} \tag{5.84}$$

因此粒子的均方位移$\left\langle x^2(t)\right\rangle$和时间$t$以及温度$T$成正比，和粘滞系数$\eta$成反比。

5.5.2. 扩散方程研究布朗运动

设有大量布朗粒子悬浮在液体中，$\rho(x,t)$是粒子的数密度，定义**转移几率**$f(x,t)\mathrm{d}x$为$x(t=0)=0$的粒子在t时刻转移到x和$x+\mathrm{d}x$之间的几率，则有

$$\rho(x,t+\tau)=\int_{-\infty}^{\infty}f(x-x',\tau)\rho(x',t)\mathrm{d}x' \tag{5.85}$$

令$\xi\equiv x-x'$，上式写为

$$\rho(x,t+\tau)=\int_{-\infty}^{\infty}f(\xi,\tau)\rho(x-\xi,t)\mathrm{d}\xi \tag{5.86}$$

转移几率具有如下性质：

$$\begin{gathered}\int_{-\infty}^{\infty}f(\xi,\tau)\mathrm{d}\xi=1\\ f(\xi,\tau)=f(-\xi,\tau)\end{gathered} \tag{5.87}$$

设τ在宏观意义上很小，则式(5.86)左边可以按照τ的幂次展开：

$$\rho\left(x,t+\tau\right)=\rho\left(x,t\right)+\tau\frac{\partial\rho\left(x,t\right)}{\partial t}+\frac{\tau^{2}}{2}\frac{\partial^{2}\rho\left(x,t\right)}{\partial t^{2}}+\cdots \tag{5.88}$$

式(5.86)右边贡献大的是小ξ值的情形，可以按照ξ的幂次展开：

$$\rho\left(x-\xi,t\right)=\rho\left(x,t\right)-\xi\frac{\partial\rho\left(x,t\right)}{\partial x}+\frac{\xi^{2}}{2}\frac{\partial^{2}\rho\left(x,t\right)}{\partial x^{2}}+\cdots \tag{5.89}$$

上两式代入式(5.86)，并利用式(5.87)中的性质，可得

$$\tau\frac{\partial\rho\left(x,t\right)}{\partial t}=\frac{\left\langle\xi^{2}\right\rangle}{2}\frac{\partial^{2}\rho\left(x,t\right)}{\partial x^{2}} \tag{5.90}$$

其中

$$\left\langle\xi^{2}\right\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\xi^{2}f\left(\xi,\tau\right)\mathrm{d}\xi \tag{5.91}$$

亦即

$$\frac{\partial\rho\left(x,t\right)}{\partial t}-D\frac{\partial^{2}\rho\left(x,t\right)}{\partial x^{2}}=0 \tag{5.92}$$

其中$D\equiv\dfrac{\left\langle\xi^{2}\right\rangle}{2\tau}$是扩散系数，上式就是**扩散方程**。

式(5.92)还可以写成

$$\frac{\partial\rho\left(x,t+\tau\right)}{\partial\left(t+\tau\right)}=D\frac{\partial^{2}\rho\left(x,t+\tau\right)}{\partial x^{2}} \tag{5.93}$$

将式(5.85)代入上式，可得

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{\infty}\rho\left(x',t\right)\frac{\partial}{\partial\tau}f\left(x-x',\tau\right)\mathrm{d}x'+\int_{-\infty}^{\infty}f\left(x-x',\tau\right)\frac{\partial}{\partial t}\rho\left(x',t\right)\mathrm{d}x'\\&=D\int_{-\infty}^{\infty}\rho\left(x',t\right)\frac{\partial^{2}}{\partial\xi^{2}}f\left(\xi,\tau\right)\mathrm{d}x'+D\int_{-\infty}^{\infty}f\left(x-x',\tau\right)\frac{\partial}{\partial x'^{2}}\rho\left(x',t\right)\mathrm{d}x'\end{aligned} \tag{5.94}$$

即

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{\infty}\left[\frac{\partial}{\partial\tau}f\left(\xi,\tau\right)-D\frac{\partial^{2}}{\partial\xi^{2}}f\left(\xi,\tau\right)\right]\rho\left(x',t\right)\mathrm{d}x'\\&+\int_{-\infty}^{\infty}\left[\frac{\partial}{\partial t}\rho\left(x',t\right)-D\frac{\partial}{\partial x'^{2}}\rho\left(x',t\right)\right]f\left(x-x',\tau\right)\mathrm{d}x'=0\end{aligned} \tag{5.95}$$

由式(5.92)可知上式左边第二项为零，因此有

$$\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{\partial}{\partial\tau}f\left(\xi,\tau\right)-D\frac{\partial^{2}}{\partial\xi^{2}}f\left(\xi,\tau\right)\right)\rho\left(x',t\right)\mathrm{d}x'=0 \tag{5.96}$$

该式对任意ρ都成立，所以被积函数必须等于零：

$$\frac{\partial}{\partial\tau}f\left(\xi,\tau\right)-D\frac{\partial^{2}}{\partial\xi^{2}}f\left(\xi,\tau\right)=0 \tag{5.97}$$

说明f和ρ满足同样的扩散方程。

可以证明，扩散方程的普遍解为高斯分布：

$$f(\xi,\tau)=\frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}}\exp\left(-\frac{\xi^2}{4D\tau}\right) \tag{5.98}$$

代入式(5.91)，得到

$$\left\langle \xi^2 \right\rangle = 2D\tau \tag{5.99}$$

对照式(5.82)，进一步验证了 D 就是扩散系数。

5.5.3. 无规行走研究布朗运动

假设布朗粒子每一步在很短的单位时间 τ 内行走固定的长度 λ，没有外力时朝正向和负向行走的几率都是 $\frac{1}{2}$。在时间间隔 t 内共行走 $N=\frac{t}{\tau}$ 步，其中 N_1 步朝正向走，$N_2=N-N_1$ 步朝负向走。令 $m=N_1-N_2$，则经过 N 步后，离出发点的距离为

$$x=(N_1-N_2)\lambda=m\lambda \tag{5.100}$$

相应的概率密度服从二项式分布：

$$P_N(m)=C_N^{(N+m)/2}\left(\frac{1}{2}\right)^N \tag{5.101}$$

当 N 很大时，有 $N\gg m\gg 1$，应用斯特林公式，有

$$\begin{aligned}
&\ln N! = N(\ln N-1)+\frac{1}{2}\ln(2\pi N)\\
&\ln\left(\frac{1}{2}(N\pm m)\right)\approx \ln\frac{N}{2}+\ln\left(1\pm\frac{m}{N}\right)\approx \ln\frac{N}{2}\pm\frac{m}{N}-\frac{m^2}{2N^2}
\end{aligned} \tag{5.102}$$

因此，式(5.101)近似为高斯分布：

$$P_N(m)=\sqrt{\frac{2}{\pi N}}\exp\left(-\frac{m^2}{2N}\right) \tag{5.103}$$

由于 $m=N_1-N_2$，相邻的两个 m 的差值为 2，因此改用粒子坐标 x 表达上式时，$(x,x+\mathrm{d}x)$ 之间可取的 m 值有 $\frac{\mathrm{d}x}{2\lambda}$ 个：

$$P(x,\lambda)\mathrm{d}x=P_N(m)\frac{\mathrm{d}x}{2\lambda}=\frac{\mathrm{d}x}{\sqrt{2\pi N\lambda^2}}\exp\left(-\frac{x^2}{2N\lambda^2}\right) \tag{5.104}$$

又由 $N=\frac{t}{\tau}$，令 $D\equiv\frac{\lambda^2}{2\tau}$，上式改写成

$$P(x,t)\mathrm{d}x=\frac{\mathrm{d}x}{2\sqrt{\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{5.105}$$

因此粒子的均方位移为

$$\left\langle x^2(t)\right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x,t)\,\mathrm{d}x = 2Dt \tag{5.106}$$

与前两节的结果相同，表明这里的 D 就是扩散系数。