第 十 章

涨落理论

统计物理中宏观量是对应的微观量的统计平均值，因此宏观性质会出现统计平均所带来的涨落。

涨落现象有两种，一种是围绕平均值涨落，另一种是布朗运动。

宏观量围绕平均值的涨落指的是宏观量的瞬时值与它的平均值的偏差。系综理论中曾用正则分布函数和巨正则分布函数，分别讨论了正则系综的能量涨落和巨正则系综的粒子数和能量的涨落。然而，系综理论中用到的求涨落的方法并不普遍，有的宏观量没有直接对应的微观量，如熵和温度的涨落，此外还有一些强度量的涨落，如压强和化学势的涨落不易求得。本章将引入涨落的准热力学理论来计算各宏观量的热力学涨落。

布朗运动是处在气体或液体中的微小粒子由于受到周围气体或液体分子的碰撞而产生的不规则的随机运动。分子和微粒子碰撞所产生的剩余力造成无规运动，这种剩余力是一种涨落力。布朗运动在随机过程研究中具有重要的意义。

1 涨落的准热力学理论

热力学本身是不讨论涨落的, 此处“准”是指用了许多热力学公式，但根本上是从统计出发考虑的。

1.1 涨落的基本公式

- **问题：**有一系统，平衡时，E、V、S各有平衡值 $\overline{E},\overline{V},\overline{S}$，

若系统的微观态具有 $\Delta E = E - \overline{E}, \Delta V = V - \overline{V}, \Delta S = S - \overline{S}$，

求这微观态出现的几率 W？

对处于平衡态的孤立系统（E、V、N 一定），平衡态的熵 S 和系统的微观状态数的极大值 Ω_m 之间的关系由玻尔兹曼关系给出

$$\overline{S} = k \ln \Omega_m$$

据等概率原理，对出现 $\overline{S}$ 的概率 W_m 有

$$W_m \propto \Omega_m = e^{\overline{S}/k}$$

由于涨落，熵 **S** 可以偏离极大值 $\overline{S}$ ，由玻尔兹曼关系可得

$$W \propto \Omega = e^{S/k}$$

由两面上式得到，孤立系统熵具有偏差 $\Delta S = S - \overline{S}$ 的概率为

$$W(\Delta S) = W_m e^{\Delta S/k}$$

设想所考虑的系统与一个大热源接触而达到热平衡，系统和热源构成的复合系统是孤立系统，有确定的能量和体积

$$E_0 = E + E_r, \quad V_0 = V + V_r$$

$$\Delta S_0 = \Delta S + \Delta S_r$$

$$\Rightarrow W(\Delta S_0) = W_m e^{(\Delta S + \Delta S_r)/k} \qquad (*)$$

热源很大，平衡时系统的温度和压强等于热源的温度 **T** 和压强 **p .** 由热力学基本方程式得

$$\Delta S_r = \frac{\Delta E_r + p\Delta V_r}{T} = -\frac{\Delta E + p\Delta V}{T}$$

将上式代入（*）式，得到系统的熵、内能和体积分别为 $\Delta S, \Delta E, \Delta V$ 的概率为

$$W(\Delta S, \Delta E, \Delta V) = W_m e^{\frac{T\Delta S - \Delta E - p\Delta V}{kT}}$$

基本公式 I

简单系统只有两个独立变量，选 **S** 和 **V** 作为自变量， **E** 是 **S** 和 **V** 的函数，能量的偏差可理解为

$$\Delta E = E - \overline{E} = \overline{E}(S,V) - \overline{E}(\overline{S},\overline{V}) \quad ,$$

即假设在有涨落时 $E = \overline{E}(S,V)$.

系统处于平衡态时，通常偏差都比较小，可以把 $E(S,V)$ 在 $(\overline{S},\overline{V})$ 附近作泰勒展开，准确到二阶项有

$$\Delta E = E(S,V) - \overline{E}(\overline{S},\overline{V}) = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \Delta V$$

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

其中各级偏导数取 $S = \overline{S}, V = \overline{V}$ 时的值.

将 $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T, \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p$ 代入上页展开式，可得

$$\Delta E = T\Delta S - p\Delta V + \frac{1}{2}(\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V)$$

上式代入基本公式 I，得

$$W(\Delta S, \Delta E, \Delta V) = W_m e^{\frac{\Delta p\Delta V - \Delta T\Delta S}{2kT}}$$ 基本公式 II

根据基本公式可以计算系统各宏观量的涨落和涨落的关联！

1.2 基本公式的应用

系统只有两个独立变量，基本公式 II 中的四个偏差中只有两个是独立的，可以选取两个变量 X、Y作为自变量，利用基本公式 II去求 $\overline{(\Delta X)^2}, \overline{(\Delta Y)^2}, \overline{\Delta X \Delta Y}$ 等等.

- 以 T、V 为自变量

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

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

代入基本公式 II，得

$$W(\Delta T, \Delta V) = W_m \exp\left[-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right]$$

按照求平均值的公式，得到

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}(\Delta T)^2 W(\Delta T, \Delta V) d(\Delta T) d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} W(\Delta T, \Delta V) d(\Delta T) d(\Delta V)}$$

$$= \frac{\int_{-\infty}^{\infty}(\Delta T)^2 \exp\left[-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2\right] d(\Delta T)}{\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2\right] d(\Delta T)} = \frac{kT^2}{C_V}$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}(\Delta V)^2 W(\Delta T, \Delta V) d(\Delta T) d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} W(\Delta T, \Delta V) d(\Delta T) d(\Delta V)}$$

$$= \frac{\int_{-\infty}^{\infty}(\Delta V)^2 \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right] d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right] d(\Delta V)} = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = kTV\kappa_T$$

$$\overline{\Delta T\Delta V}=\overline{\Delta T}\,\overline{\Delta V}=0$$

✓ 相关函数，值为 0 表示 T 和 V 是统计独立的

- 以 S 和 p 为自变量

可以求得

$$W(\Delta S,\Delta p)=W_m\exp\left[-\frac{1}{2kC_p}(\Delta S)^2+\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S(\Delta p)^2\right]$$

$$\overline{(\Delta S)^2}=kC_p$$

$$\overline{(\Delta p)^2}=-kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

$$\overline{\Delta S\Delta p}=\overline{\Delta S}\,\overline{\Delta p}=0$$

- 其它相关函数

$$\Delta T\Delta S=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V(\Delta T)^2+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\Delta T\Delta V$$

上式求平均，得

$$\overline{\Delta T\Delta S}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\overline{(\Delta T)^2}+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\overline{\Delta T\Delta V}$$

$$=\frac{C_V}{T}\overline{(\Delta T)^2}=kT$$

用类似的方法可以证明

$$\overline{\Delta V\Delta p}=-kT \qquad \overline{\Delta S\Delta V}=kT\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\overline{\Delta T\Delta p}=\frac{kT}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

- **粒子数 N 和能量 E 的涨落**

系综理论中用配分函数求得了粒子数和能量的涨落，现在用涨落的准热力学理论得新导出这两个涨落的表达式.

前面在粒子数 N 固定的条件下求得 $\overline{(\Delta V)^2} = kTV\kappa_T$ ，利用它可以求得粒子数密度 n 的涨落和体积 V 的涨落之间的关系.

由 $nV = N$ ，粒子数 N 固定时，有 $\dfrac{\Delta n}{n} + \dfrac{\Delta V}{V} = 0$

粒子数密度的相对涨落为 $\dfrac{\overline{(\Delta n)^2}}{n^2} = \dfrac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2} = \dfrac{kT}{V}\kappa_T$

如果把粒子数密度的涨落应用到某个 V 固定而 N 改变的系统，则

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta N}{N} \quad \Rightarrow \frac{\overline{(\Delta N)^2}}{N^2} = \frac{\overline{(\Delta n)^2}}{n^2} = \frac{1}{V}kT\kappa_T$$

✓与用巨正则分布求得的结果一致

下面计算系统能量的涨落，以 T、V 为自变量，有

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V = C_V \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

$$\Rightarrow \overline{(\Delta E)^2} = C_V^2 \overline{(\Delta T)^2} + 2C_V \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \overline{\Delta T \Delta V} + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T^2 \overline{(\Delta V)^2}$$

$$= kT^2 C_V + kTV\kappa_T \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T^2$$

利用热力学公式 $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ ，得

$$\overline{(\Delta E)^2} = kT^2 C_V + kTV\kappa_T \left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right)_T^2$$

为了和系综理论中得到涨落公式比较，求 $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ 时，粒子数 **N** 不变转换到体积 **V** 不变，由 **N=nV** 得

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_T\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_T=\frac{N}{V}\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_T$$

将上式代入前页结果得

$$\overline{(\Delta E)^2}=kT^2C_V+\frac{N^2}{V}kT\kappa_T\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_T^2=kT^2C_V+\overline{(\Delta N)^2}\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_T^2$$

上式最后一步利用了关于 $\overline{(\Delta N)^2}$ 的结果；此能量涨落式与系综理论中用巨正则分布函数得到的结果一致**.**

2 布朗运动

2.1 布朗运动和研究布朗运动的意义

1827年，植物学家布朗观察到悬浮在液体中的花粉或其他小颗粒不停地做无规则运动，颗粒愈小，其运动就愈激烈，这就是布朗运动。

在此后很长一段时间内，人们并不了解这种运动的原因，在1877年德尔索才正确地指出，布朗运动是颗粒受到介质分子碰撞不平衡引起的。直到上个世纪初，爱因斯坦（1905年）、斯莫陆绰斯基（1906年）和朗之万（1908年）等发表了他们的理论，皮兰（1908年）完成了他的实验工作，布朗运动才得到清楚的解释。

布朗粒子通常很小，直径约 $10^{-7} \sim 10^{-6} m$（微米量级），要在显微镜下才能看到。由于粒子很小，它受到周围流体介质分子的碰撞一般是不平衡的，这个净作用力足以让粒子产生运动，粒子愈小，布朗运动就愈显著。由于分子热运动变化剧烈，产生的力涨落不定，其大小和方向也不断地发生变化，因而粒子的运动是无规则的。

布朗粒子与分子碰撞所产生的能量交换过程，类似于分子间的碰撞过程，所以可以把布朗运动看成分子运动的一个宏观表示。

研究布朗运动的意义：

1. 为分子运动论提供有力的证据。在关于物质微观结构的认识过程中，以罗蒙诺索夫为首的分子运动论思想和经化学家奥斯瓦尔德为首的唯能论者曾经历漫长的争论。因为人类的眼力尚未深入到微观世界，因而争论正确方得不到有力的证据。而布朗运动可以间接看到介质分子的无规则、毫不停止的运动。

2. 在精密测量中也有意义。如微电流的测量，精密度要受到布朗运动的限制。电流计及其他带有悬丝和反射镜的仪器，由于反射镜受到周围空气分子的碰撞而施加的力矩一般来说是不平衡的，因而会产生无规则的涨落摆动。

2.2 朗之万方程和爱因斯坦公式

首先讲述布朗运动的朗之万理论. 为简单起见，只考虑颗粒运动在一个水平方向的投影.

颗粒运动方程为

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = f(t) + g(t) \quad ,$$

式中 **f(t)** 表示介质分子施于颗粒的净作用力，**g(t)** 表示可能存在的其它作用力，如电磁力、重力.

f(t) 分成两部分，一部分为粘滞阻力 $-\alpha v$ ，根据粘滞阻力的斯托克斯公式，有

$$\alpha = 6\pi a\eta$$ （其中a为颗粒半径，η为粘滞系数）.

f(t) 的另一部分是涨落力 **F(t)** ，相当于分子对静止的布朗颗粒的碰撞静作用力. 涨落力 **F(t)** 取正负具有相同的概率，其平均值为 **0** .

作出上面的区分后，可将颗粒的运动方程表为

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=-\alpha\frac{dx}{dt}+F(t)+g(t)\quad ,$$

上式称为**朗之万方程**.

当不存在其它外力时，朗之万方程为

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=-\alpha\frac{dx}{dt}+F(t)\ .$$

以 x 乘上式，考虑到 $x\ddot{x}=\frac{d}{dt}(x\dot{x})-\dot{x}^2=\frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}x^2-\dot{x}^2$

可得

$$\frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}(mx^2)-m\dot{x}^2=-\frac{\alpha}{2}\frac{d}{dt}x^2+xF(t)$$

将上式对大量颗粒求平均，加一横线表示求得的平均值.

（1）注意求平均与对时间求导数的次序可以交换，即

$$\overline{\frac{d}{dt}x^2}=\frac{d}{dt}\overline{x^2},\overline{\frac{d}{dt}mx^2}=\frac{d}{dt}\overline{mx^2}.$$

（2）涨落力 **F(t)** 与颗粒的位置无关

$$\overline{xF(t)}=\bar{x}\overline{F(t)}=\bar{x}\cdot 0=0$$

（3）在颗粒与介质达到热平衡的情况下，根据能量均分定理颗粒在 x 方向的平均动能为

$$\frac{1}{2}\overline{m\dot{x}^2}=\frac{1}{2}kT$$

利用以上结果，可得到

$$\frac{d^2}{dt^2}\overline{x^2}-\frac{\alpha}{m}\frac{d}{dt}\overline{x^2}-\frac{2kT}{m}=0$$

方程的通解为

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha} t + C_1 e^{-\frac{\alpha}{m} t} + C_2$$

其中 **C1、C2** 是积分常数.

α/m 的数值可估计如下：

设布朗颗粒是半径为 **a** 的小球，$m = \frac{4}{3}\pi\rho a^3$ ，则 $\frac{\alpha}{m} = \frac{9\eta}{2a^2\rho}$.

在皮兰的实验中 $\rho = 1.19\times10^3 kg\cdot m^{-3}, \bar{a} = 3.67\times10^{-7} m, \eta = 1.14\times10^{-3}\mathrm{Pa}\cdot s,$

由此算得 $\alpha/m = 3.2\times10^7 s^{-1}$ 因此在很短的时间后（例如 $t > 10^6 s$ ），通解中的第二项便可忽略.

若假设所有的粒子在 **t=0** 时都处在 $x = 0$ 处，得 **C2=0.**

因此得

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha} t$$

左式被称作爱因斯坦公式，为皮兰实验所证实.

2.3 从扩散观点看布朗运动

当存在大量布朗粒子，其密度分布不均匀时，可观测到布朗颗粒的扩散. 扩散实际上是颗粒作布朗运动而产生位移. 现在再从扩散的观点研究颗粒的布朗运动.

设讨论一维情况，$n(x,t)$ 表示布朗粒子的密度分布，$J(x,t)$ 表示布朗颗粒的流量（单位时间内通过单位截面的颗粒数）

由菲克定律有：$J = -D\nabla n$ ，D为扩散系数

连续方程为 $\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0$

$\therefore \frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n$ 扩散方程

设 $t=0$ 时，颗粒均处在 $x=0$处，即 $n(x,0)=N\delta(x)$

扩散方程在上述初始条件下的解为

$$n(x,t)=\frac{N}{2\sqrt{\pi Dt}}e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

表明：颗粒的密度分布是与 t 有关的高斯分布。

$$\overline{x^2}=\int x^2\rho(x)dx=\int x^2\frac{n(x,t)}{N}dx$$

$$=\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\int_{-\infty}^{\infty}x^2e^{-\frac{x^2}{4Dt}}dx=\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\cdot 2\cdot\frac{4Dt}{4}\sqrt{4\pi Dt}$$

$$=2Dt$$

上式与爱因斯坦方程完全一致，比较可得 $D=\frac{kT}{\alpha}=\frac{kT}{6\pi a\eta}$.