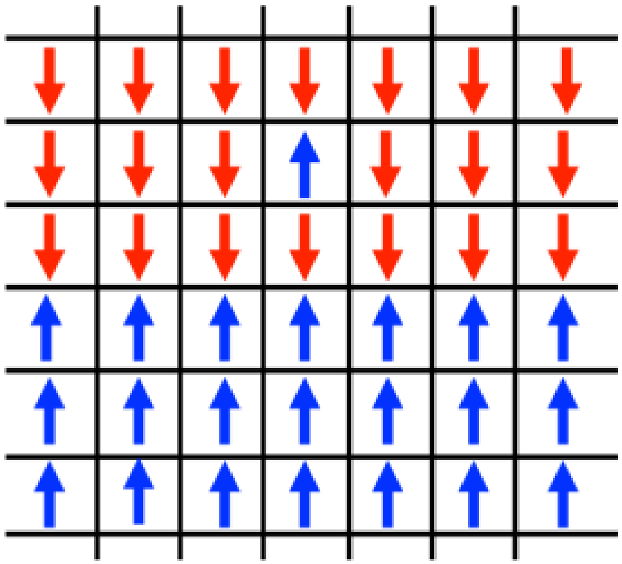
伊辛(Ising)模型的平均场理论

在热力学部分，我们从宏观热力学函数出发，简单介绍了相变与临界现象。统计物理学中通过对配分函数求导数可以求得系统的热力学函数，从确定系统的全部平衡性质。在相变点某些热力学量会发生突变，统计物理学中通过建立包含系统本质特征的简化模型，从配分函数出发，发展出一些关于相变和临界现象的理论和计算方法。

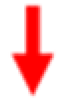
1. 伊辛模型

- **1920**年由德国物理学家威廉.愣次教授提出的，目的是为了给铁磁体一个简化的物理图像。
- **1925**年，伊辛提出描写单轴各向异性铁磁体的简化模型
- 研究对象：N 个磁性原子定域在晶体的格点上. 假设原子的总角动量量子数为 **1/2**，原子的磁矩大小为 $\mu = e\hbar/2m$



➢ 模型假设

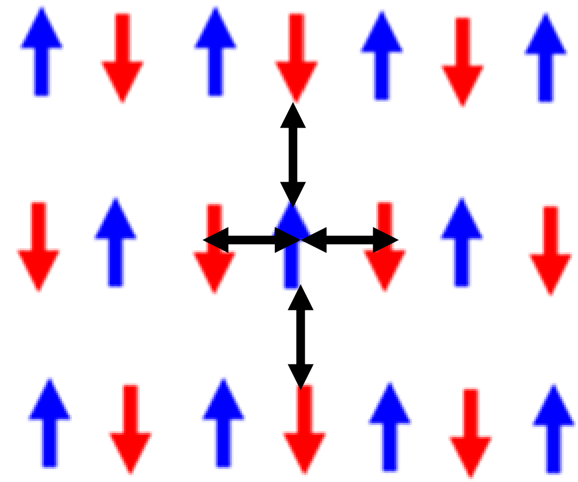
①原子的自旋平行（$\sigma = +1$）或反平行（$\sigma = -1$）于晶轴



②近邻相互作用

$$E_{in} = -J\sum_{<i,j>}\sigma_i\sigma_j$$

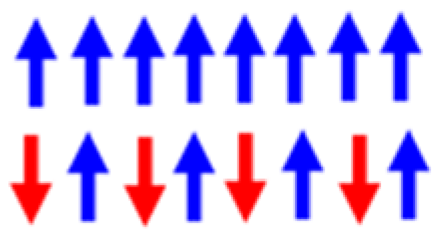
$< i, j >$ 表示只对近邻的原子对求和



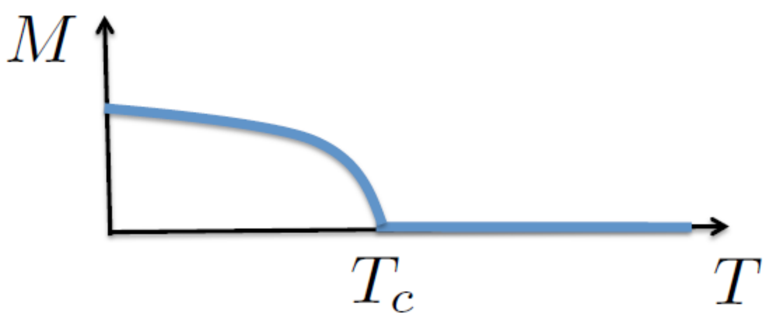
➢ 从伊辛模型定性理解磁性

✓ $T=0$

$$J = \begin{cases} > 0 & \text{铁磁} \\ < 0 & \text{反铁磁} \end{cases}$$

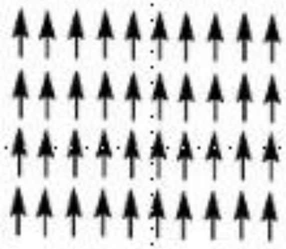
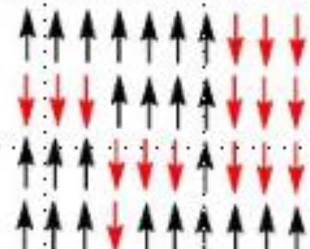
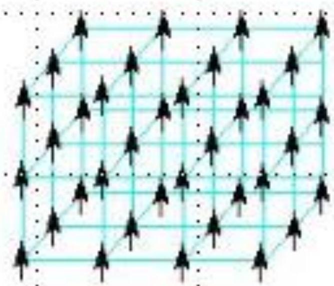
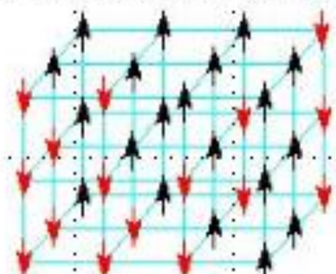


✓ $T\neq 0$，无规则热运动会使得部分磁矩方向翻转



在足够低的温度下，也会有较多的自旋具有相同的取向，这就是无外磁场时铁磁体具有自发磁化的原因。

伊辛模型求解历程

	Low T	High T	Solved
1-D			Ising – 1925
2-D			Onsager – 1944
3-D			Proven computationally intractable - 2000 unsolved so far!

2. 一维伊辛模型的严格解

考虑不含外场，自由边界条件情况

$$E=-J\left(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2\sigma_3+\cdots+\sigma_{N-1}\sigma_N\right)$$

令： $\eta_i=\sigma_i\sigma_{i+1} \quad \left(i=1,2,\cdots N-1\right)$

$$\eta_i=\begin{cases}1\text{，} & \left(\sigma_i,\sigma_{i+1}\right)=(1,1)\ \text{或}\ (-1,-1)\\ -1\text{，} & \left(\sigma_i,\sigma_{i+1}\right)=(1,-1)\ \text{或}\ (-1,1)\end{cases}$$

能量可表示为：

$$E=-J\left(\eta_1+\eta_2+\cdots+\eta_{N-1}\right)$$

$$Z=\sum_{\sigma_1=\pm1}\sum_{\sigma_2=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}e^{\beta J\left(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2\sigma_3+\cdots+\sigma_{N-1}\sigma_N\right)}$$

$$=2\sum_{\eta_1=\pm1}\sum_{\eta_2=\pm1}\cdots\sum_{\eta_{N-1}=\pm1}e^{\beta J\left(\eta_1+\eta_2+\cdots+\eta_{N-1}\right)}$$

于是可得到与近独立系统类似的配分函数：

$$Z = 2\sum_{\eta_1=\pm1}\sum_{\eta_2=\pm1}\cdots\sum_{\eta_{N-1}=\pm1} e^{\beta J\left(\eta_1+\eta_2+\cdots+\eta_{N-1}\right)}$$

$$= 2\sum_{\eta_1=\pm1} e^{\beta J\eta_1}\sum_{\eta_2=\pm1} e^{\beta J\eta_2}\cdots\sum_{\eta_{N-1}=\pm1} e^{\beta J\eta_{N-1}}$$

$$= 2\left(\sum_{\eta_1=\pm1} e^{\beta J\eta_1}\right)^{N-1}$$

$$= 2\left(e^{-\beta J}+e^{\beta J}\right)^{N-1} = 2\left[2\cosh\left(\beta J\right)\right]^{N-1}$$

3. 伊辛模型的正则配分函数

➢ 系统的能量

如果加上沿晶轴方向的外磁场 $\boldsymbol{B}$，磁矩因取向不同可具有 $-\mu B$ 或 $+\mu B$ 的势能，记为 $-\mu B\sigma$。系统的能量取决于 N 个自旋的取向：$\{\sigma_1,\sigma_2,\cdots,\sigma_N\}$简记为$\{\sigma_i\}$，称为一个位形。此时系统的能量为：

$$E\{\sigma_i\}=E_{in}+E_B=-J\sum_{<i,j>}\sigma_i\sigma_j-\mu B\sum_i\sigma_i$$

N个磁性原子构成的系统的位形数为2^N

➢ 正则系综的配分函数

$$Z=\sum_{\{\sigma_i\}}e^{-\beta E\{\sigma_i\}}=\sum_{\sigma_1=\pm1}\sum_{\sigma_2=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}e^{\beta J\sum_{<i,j>}\sigma_i\sigma_j+\beta\mu B\sum_i\sigma_i}$$

1925年伊辛求得了一维情形的严格解，**1944**年昂萨格求得了二维情形的严格解，三维情形的严格解尚未得到。

➢ 宏观热力学量

内能：$\overline{E}=-\dfrac{\partial\ln Z}{\partial\beta}$　　磁矩：$m=\dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial\ln Z}{\partial B}$　　自由能：$F(\beta,B)=-kT\ln Z$

3. 平均场近似（mean field approximation）

系统的能量可以改写成

$$E\{\sigma_i\} = -J\sum_{<i,j>}\sigma_i\sigma_j - \mu B\sum_i \sigma_i = -\sum_i \mu\sigma_i\left(B + \frac{J}{\mu}\sum_j{}' \ \sigma_j\right) = -\sum_i \mu\sigma_i B_i$$

这就是说作用于第 ***i*** 个磁性原子 的等效磁场 $\boldsymbol{B_i}$ 为

$$B_i = B + \frac{J}{\mu}\sum_j{}' \ \sigma_j$$

由于热运动，近邻自旋 $\boldsymbol{\sigma_j}$ 的取向无规则变化，所以 $\boldsymbol{B_i}$ 涨落不定，其平均值为，

$$\bar{B}_i = B + \frac{J}{\mu}\sum_j{}' \ \bar{\sigma}_j$$

——**平均场近似**

在完全忽略涨落的情况下，每个格点自旋的平均值相等 $\bar{\sigma}_j = \bar{\sigma}$，

$$\bar{B}_i = B + \frac{zJ}{\mu}\bar{\sigma} \equiv \bar{B}$$

z 是近邻自旋数，称为**配位数**，取决于晶格的空间维数和结构

第一项代表外磁场，第二项代表近邻自旋对原子 *i* 的磁相作用。

在平均场近似下，系统的能量为

$$E_{MF}\{\sigma_i\} = -\sum_i \mu\sigma_i \bar{B}$$

在平均场近似下，N个磁性原子各自独立地处于外场与平均场之中，相互作用的自旋系统化为近独立的自旋系统。自旋平均值 $\bar{\sigma}$ 是待求的，最后必须自洽求解。

- 平均场近似下的正则配分函数

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm1}\sum_{\sigma_2=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1} e^{\beta\mu\bar{B}\sum_i\sigma_i} = \sum_{\sigma_1=\pm1}\sum_{\sigma_2=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}\prod_i e^{\beta\mu\bar{B}\sigma_i}$$

$$= \prod_i\left(\sum_{\sigma_i=\pm1} e^{\beta\mu\bar{B}\sigma_i}\right) = \left(e^{\beta\mu\bar{B}} + e^{-\beta\mu\bar{B}}\right)^N$$

平均场近似下的自由能为

$$F = -kT\ln Z = -NkT\left[\ln 2 + \ln\cosh\left(\beta\mu B + \beta zJ\bar{\sigma}\right)\right]$$

系统的磁矩为

$$m = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\bar{B}}\ln Z = N\mu\frac{e^{\beta\mu\bar{B}} - e^{-\beta\mu\bar{B}}}{e^{\beta\mu\bar{B}} + e^{-\beta\mu\bar{B}}} = N\mu\tanh\left(\frac{\mu\bar{B}}{kT}\right)$$

根据定义应有：　$m = N\mu\bar{\sigma}$

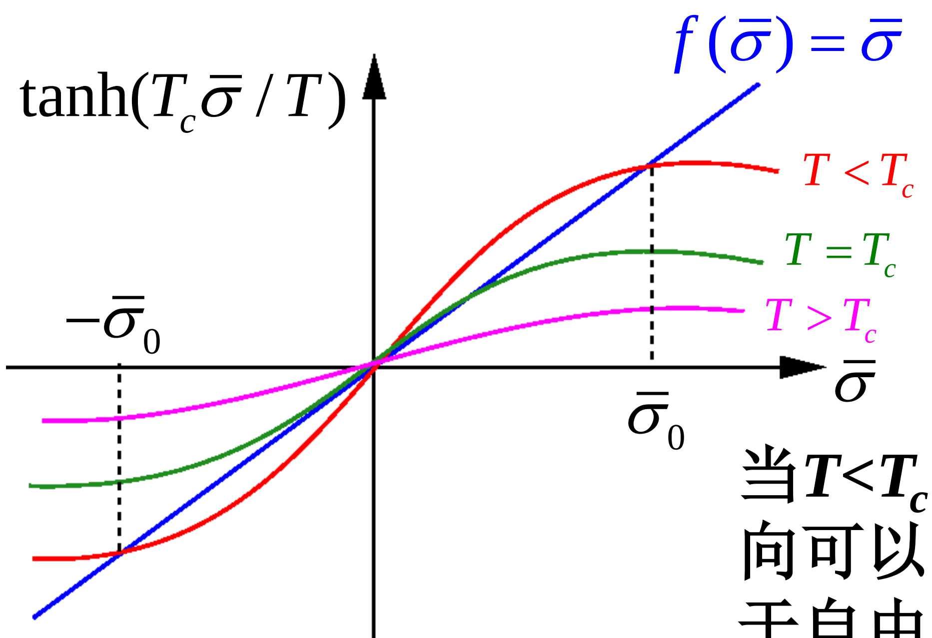
$$\bar{B} = B + \frac{zJ}{\mu}\bar{\sigma}$$

于是可得自旋平均值 $\bar{\sigma}$ 的自洽方程

$$N\mu\tanh\left(\frac{\mu\bar{B}}{kT}\right) = N\mu\bar{\sigma} \Rightarrow \bar{\sigma} = \tanh\left(\frac{\mu B}{kT} + \frac{zJ}{kT}\bar{\sigma}\right)$$

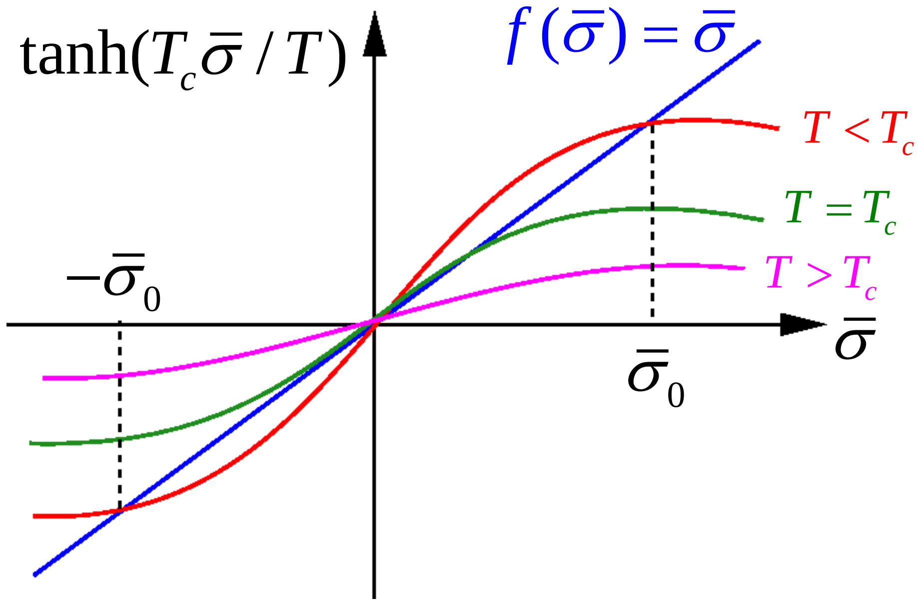
当无外磁场时B=0，自洽方程为 $\bar{\sigma} = \tanh\left(\frac{T_c}{T}\bar{\sigma}\right), \quad T_c \equiv \frac{zJ}{k}$

上式是超越方程，可用图解法求解，作图如下



$$\bar{\sigma} = \begin{cases} 0, & T > T_c \\ 0, \ \pm\bar{\sigma}_0, & T < T_c \end{cases}$$

当$T<T_c$时，$\bar{\sigma} = \pm\bar{\sigma}_0$ 的解代表磁化的方向可以向上，也可以向下。$\bar{\sigma} = 0$对应于自由能的极大，应舍弃。



$$\bar{\sigma}=\begin{cases}0, & T>T_c \\ 0,\ \pm\bar{\sigma}_0, & T<T_c\end{cases}$$

几点讨论：

①当$\boldsymbol{T>T_c}$时，方程只有零解 $\bar{\sigma}=0$ 相应于自发磁化为零的顺磁状

②当$\boldsymbol{T<T_c}$时，两个非零解 $\bar{\sigma}=\pm\bar{\sigma}_0$ 对应 $m=\pm N\mu\bar{\sigma}_0$。这表示由于自旋之间的相互作用而导致的总磁矩不为零，因为没有外磁场，这种磁化称为**自发磁化**。正负号代表磁化的方向可以向上，也可以向下。$\bar{\sigma}=0$ 的解不对应于自由能极小，应舍去。

③对于一维晶格，平均场近似给出 $T_c = 2J/k$，严格解给出 $T_c = 0$，即在有限温度不存在自发磁化；
对于二维正方晶格，平均场近似给出 $T_c = 4J/k$，严格解给出 $T_c = 2.3J/k$；
对于三维立方晶格，平均场近似给出 $T_c = 6J/k$，数值计算给出 $T_c = 4J/k$。

涨落破坏有序，不考虑涨落的平均场理论得到的 $\boldsymbol{T_c}$ 高于真正的 $\boldsymbol{T_c}$，而且空间维数越低，涨落的影响越显著，忽略涨落引起的相对误差越大。

第十章 涨落理论

§ 10.1 涨落的准热力学理论

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。

$$\overline{(E-\bar{E})^2} = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_{\alpha,y},$$

$$\overline{(N-\bar{N})^2} = \overline{N^2} - (\bar{N})^2 = -\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta,y}$$

涨落
- 第一类涨落：围绕平均值的涨落
- 第二类涨落（或者剩余涨落）：布朗运动

➢ 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。

➢ 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. 微正则系综的涨落

对于一个处于平衡态的孤立系统，平衡态的熵 $\bar{S}$ 和系统微观状态数的极大值$W_{\max}$之间由玻尔兹曼关系给出

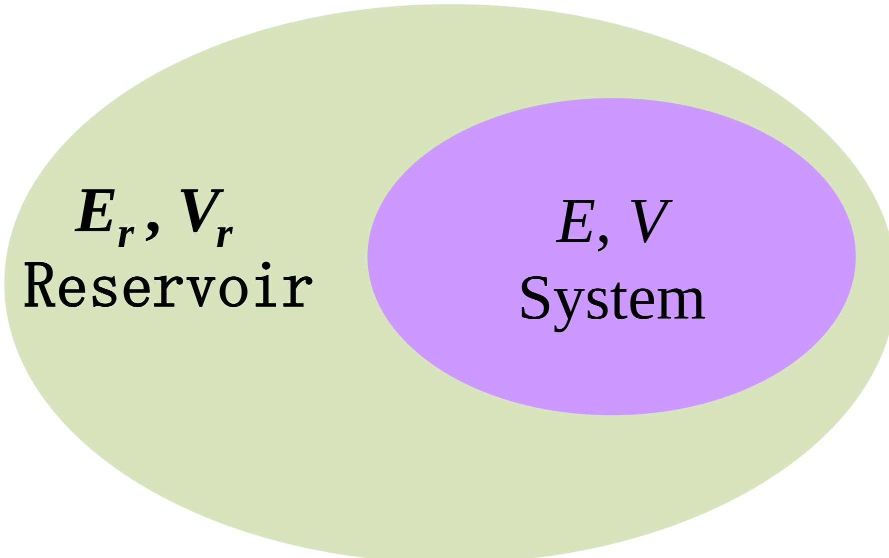
$$\bar{S} = k\ln W_{\max} \Rightarrow W_{\max} = e^{\bar{S}/k}$$

对于孤立系，总能量E，总体积V和总粒子数N是固定不变的，但是由于涨落，熵的值可以偏离其极大值 $\bar{S}$。令相应的熵为S, 微观状态为W，则

$$W = e^{S/k} = W_{\max} e^{(S-\bar{S})/k} = W_{\max} e^{\Delta S/k}, \quad \Delta S \equiv S - \bar{S}$$

由于$\bar{S}$ 为极大值，故一切涨落态所相应的S必定小于 $\bar{S}$，即 $\Delta S<0$。因而必有$W<< W_{\max}$，故这表明涨落态所对应的几率较小，而与极大熵$\bar{S}$ 对应的几率是最大的。

2. 正则系综涨落的基本公式



考虑一粒子数不变的系统，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

$$E^{(0)} = E + E_r = \mathrm{Const} \Rightarrow \Delta E + \Delta E_r = 0$$

$$V^{(0)} = V + V_r = \mathrm{Const} \Rightarrow \Delta V + \Delta V_r = 0$$

$$S^{(0)} = S + S_r, \quad \Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S_r \neq 0$$

当系统处于平衡态，系统的能量E、体积V和熵S的统计平均值为$\overline{E}, \overline{V}, \overline{S}$。根据玻尔兹曼关系，此时复合系统的熵$\overline{S}^{(0)}$与微观状态数$\overline{\Omega}^{(0)}$满足

$$\overline{S}^{(0)} = k \ln \overline{\Omega}^{(0)}$$

$\overline{\Omega}^{(0)}$ 可接近于所有可能的微观态数

当系统的能量和体积对其平均值有偏离ΔE和ΔV时，有

$$S^{(0)} = k \ln \Omega^{(0)}$$

根据等概率原理，偏离（涨落）态出现的概率W满足

$$W \propto \frac{\Omega^{(0)}}{\overline{\Omega}^{(0)}} = e^{\Delta S^{(0)}/k}, \qquad \Delta S^{(0)} = S^{(0)} - \overline{S}^{(0)}$$

由熵的广延性，可知

$$\Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S_r$$

由于热源非常大，热源的热力学量的相对涨落非常小，其温度和压强可以认为是固定不变的，分别用T和p表示，它们也等于系统的平均温度与平均压强。另外由于热源非常大，可以把涨落引起大热源的变化ΔS_r，ΔE_r，ΔV_r衡当作无穷小，直接应用热力学基本方程可得

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

所以系统的熵、内能和体积的涨落分别为**ΔS, ΔE , ΔV** 的概率为

$$\boxed{W(\Delta S,\Delta E,\Delta V) \propto e^{-\frac{\Delta E - T\Delta S + p\Delta V}{kT}}}$$

——基本公式 I

涨落引起的改变“**Δ**”不能看成是无穷小量“**d**”，否则涨落公式指数上的因子就等于零了。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。把***E***在平均值附近作泰勒展开，准确到二阶项有

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

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

其中各阶偏导数取 $S=\overline{S}, V=\overline{V}$ 时的值。将 $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T, \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p$ 代入该展开式可得

$$
\begin{aligned}
\Delta E \approx & \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \Delta V + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \Delta S + \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \Delta V\right]\Delta S \\
& + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \Delta S + \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \Delta V\right]\Delta V \\
& \approx T\Delta S - p\Delta V + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \Delta V\right]\Delta S \\
& \quad - \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \Delta V\right]\Delta V \\
& \approx T\Delta S - p\Delta V + \frac{1}{2}\left(\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V\right)
\end{aligned}
$$

代入基本公式 I，可得

$$
\boxed{W(\Delta S, \Delta E, \Delta V) \propto e^{-\frac{\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V}{2kT}}}
$$

——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！

2. 基本公式的应用

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

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可求 $\overline{(\Delta X)^2},\overline{(\Delta Y)^2},\overline{\Delta X\Delta Y}$ 等等。

①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

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

按照求平均值的公式，得到

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

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

$$= \frac{kT^2}{C_V}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-ax^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}\ ,\quad \int_{-\infty}^{+\infty}x^2 e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

由于 $C_V \propto Nk$，所以

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta T)^2}}}{T} = \sqrt{\frac{k}{C_V}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

宏观系统的温度涨落是非常小的。可以忽略不记。

体积的涨落为

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

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

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

$$=-kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \boxed{=kTV\kappa_T} \Rightarrow \boxed{\frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2}=\frac{kT\kappa_T}{V}}$$

涨落公式中没有 $\Delta T\Delta V$ 的交叉项，所以

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

$$\kappa_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

所以 T 与 V 的涨落是统计独立的。

➢ 能量 E 的涨落

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

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

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

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

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

$$\overline{(\Delta V)^2}=kTV\kappa_T$$

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

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

②以 S、p 为自变量

$$\Delta T=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p\Delta S+\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\Delta p=\frac{T}{C_p}\Delta S+\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p\Delta p$$

$$\Delta V=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p\Delta S+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S\Delta p$$

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

可以求得

$$\overline{(\Delta S)^2}=kC_p,\quad \overline{(\Delta p)^2}=-kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S,\quad \overline{\Delta S\Delta p}=\overline{\Delta S}\,\overline{\Delta p}=0$$

➢ 其它相关函数

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

$$\overline{(\Delta T)^2}=\frac{kT^2}{C_V},\quad \overline{(\Delta V)^2}=kTV\kappa_T$$

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

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

$$\overline{\Delta S\Delta V}=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\overline{(\Delta V)^2}=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V kTV\kappa_T=-kT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=kT\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\overline{\Delta T\Delta p}=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\overline{(\Delta T)^2}=\frac{kT^2}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

§10.2 布朗运动理论

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。

- ✓ **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}～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。

研究布朗运动的意义：

- ✓ 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。

- ✓ 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. 朗之万方程和爱因斯坦公式

颗粒浮于表面，做二维运动。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

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

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。

$$f(t)\ \text{分成两部分}\begin{cases}\text{粘滞阻力}\quad -\alpha\dfrac{dx}{dt}\\[2ex] \text{涨落力}\ F(t)\end{cases}$$

✓ 根据粘滞阻力的斯托克斯公式，有

$$\alpha=6\pi a\eta$$ a为颗粒半径，η为粘滞系数

✓ 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，$F(t)$ 取正负具有相同的概率，其平均值为 0 。

所以，可将颗粒的运动方程表示为

$$\boxed{m\frac{d^2x}{dt^2}=-\alpha\frac{dx}{dt}+F(t)+g(t)}$$ ——朗之万方程

当不存在其它外力时，朗之万方程为

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

用***x***同时乘以上式两边，考虑到

$$x\frac{dx}{dt}=\frac{1}{2}\frac{d}{dt}x^2$$

$$x\frac{d^2x}{dt^2}=\frac{d}{dt}\left(x\frac{dx}{dt}\right)-\left(\frac{dx}{dt}\right)^2=\frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}x^2-\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

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。

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

✓ 注意求平均与对时间求导数的次序可以交换，即

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

✓ 涨落力 **$F(t)$** 与颗粒的位置无关

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

✓ 颗粒与介质达到热平衡时，可以把布朗粒子看成巨分子，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

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

先求解相应的齐次方程，再寻找非齐次方程的一个特解，可写出通解为

$$\overline{x^2} = \frac{2kT\tau}{m} t + C_1 e^{-t/\tau} + C_2, \qquad \tau \equiv \frac{m}{\alpha}$$

其中 C_1、C_2是积分常数。选取初始条件为

$$t = 0 \text{时}, \quad \overline{x^2} = 0, \quad \frac{d}{dt}\overline{x^2} = 0 \Rightarrow C_1 = -C_2 = \frac{2kT\tau^2}{m}$$

则得到

$$\overline{x^2} = \frac{2kT\tau^2}{m}\left(\frac{t}{\tau} - 1 + e^{-t/\tau}\right)$$

经过足够长的时间 $t >> \tau$,

$$\boxed{\overline{x^2} = \frac{2kT\tau}{m} t = \frac{2kT}{\alpha} t}$$ ——爱因斯坦公式

- 布朗颗粒的位移方均值与时间成正比，与粘滞系数成反比，与颗粒的质量无关。这与皮兰的实验结果一致。

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： $\vec{J} = -D\nabla n$　　D为扩散系数

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

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

对于一维布朗运动，扩散方程化简为

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}n(x,t)$$

设t=0时，颗粒均处在 x=0处，因此n的初始条件为

$$n(x,0) = N\delta(x)$$

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}n(x,t)$$

利用傅里叶变换方法求解扩散方程，令

$$g(\xi,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} n(x,t)e^{ix\xi}dx$$

它的逆变换为

$$n(x,t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} g(\xi,t)e^{-ix\xi}d\xi$$

把扩散方程两边同时乘以 $e^{ix\xi}$ ，并对x积分，可得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial t}n(x,t)e^{ix\xi}dx = \frac{\partial}{\partial t}g(\xi,t), \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2}{\partial x^2}n(x,t)e^{ix\xi}dx = -\xi^2 g(\xi,t)$$

把上式带入扩散方程，可得

$$\frac{\partial}{\partial t}g(\xi,t) = -D\xi^2 g(\xi,t)$$

方程的解为

$$g(\xi,t) = g(\xi,0)e^{-D\xi^2 t}, \qquad g(\xi,0) = \int_{-\infty}^{+\infty} n(x,0)e^{ix\xi}dx = \int_{-\infty}^{+\infty} N\delta(x)e^{ix\xi}dx = N$$

把 $g(\xi,t)$ 带入傅里叶逆变换公式为

$$n(x,t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} g(\xi,t)e^{-ix\xi}d\xi=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} Ne^{-D\xi^2 t}e^{-ix\xi}d\xi=\frac{N}{2\sqrt{\pi Dt}}e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

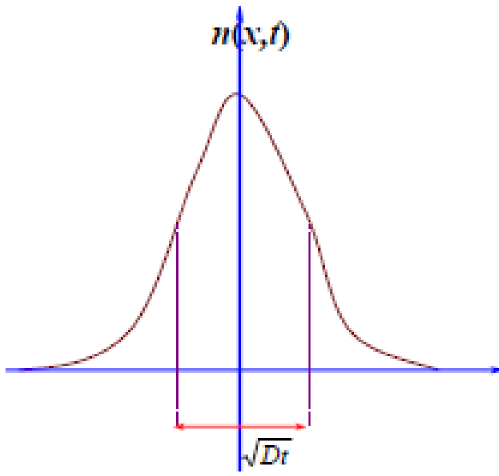
则布朗颗粒位移平方的平均值为：

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

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

$$=\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\cdot 2Dt\cdot\sqrt{4\pi Dt}$$

$$=2Dt$$



上式与爱因斯坦方程完全一致，比较可得

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

$$D=\frac{kT}{\alpha}$$