第五章　涨落理论
（Fluctuation Theory）

§ 5.1 涨落的准热力学理论
（Quasi-Thermodynamic Theory of Fluctuation）

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，根本上是从统计出发考虑的，涨落问题是统计物理中必须考虑，上一章求 $\overline{(\Delta N)^2}, \overline{(\Delta E)^2}$ 可从 $\overline{N}, \overline{E}$ 出发，但其他量就没那么方便，因而要寻找更为普遍的方法。

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

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

一、求涨落的基本公式I和II

1．问题：有一系统，平衡时，E、V、S各有平衡值$\bar{E},\bar{V},\bar{S}$

现问若系统的微观态具有偏离平均的E、V、S值为

$\Delta E = E-\bar{E}, \Delta V = V-\bar{V}, \Delta S = S-\bar{S}$，这微观态出现的几率 $w=?$

系统不一定是孤立系统，很难从基本原理得到信息，但对于孤立系统平衡时 $\bar{S}$ 极大，以 $\bar{S}=k\ln\Omega_m$ 表平衡时S值，偏离的态 $S=k\ln\Omega$ ，$\Delta S = S-\bar{S} = k\ln\frac{\Omega}{\Omega_m}<0$

$\frac{\Omega}{\Omega_m}\sim$ 反映了该态出现的几率

以上结论只针对孤立系统（等几原理可用）

实际系统（s）可与环境（r）组成一个孤立系统(t)

$$t = r + s \quad r,t >> s$$

$$\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r \neq 0$$

$$\Delta E_t = \Delta E_s + \Delta E_r = 0 \quad \Delta E_s = -\Delta E_r$$

$$\Delta V_t = \Delta V_s + \Delta V_r = 0 \quad \Delta V_s = -\Delta V_r$$

对r，近孤立系统的基本方程有：

$$T\Delta S_r = \Delta E_r + P\Delta V_r, \quad \Delta S_r = \frac{\Delta E_r + P\Delta V_r}{T}$$

$$\Delta S_t = k\ln\frac{\Omega}{\Omega_m}$$

Ω_m可接近于所有可能的微观态

$$\frac{\Omega}{\Omega_m} = e^{\frac{\Delta S_t}{k}} = e^{\frac{\Delta S_r + \Delta S_s}{k}} = e^{\frac{\Delta E_r + P\Delta V_r + T\Delta S_s}{kT}} = e^{\frac{-\Delta E_s - P\Delta V_s + T\Delta S_s}{kT}}$$

P、T仍为平衡值，因为r>>s，微小变化不影响P、T值。

$$w \propto e^{\frac{-(\Delta E + P\Delta V - T\Delta S)}{kT}}$$

$$w = ce^{-\frac{\Delta E + P\Delta V - T\Delta S}{kT}} \qquad (\text{基本公式}I)$$

系统能量、体积、熵各有一个偏差时的态出现的几率，c为归一化常数。

以上只是对闭系，如对开系，要加一个变量 ΔN ，此时基本方程得修改为

$$T\Delta S_r = \Delta E_r + P\Delta V_r - \mu\Delta N, \quad dU = TdS - PdV + \mu dN$$

2．例子：求系统温度保持不变时，体积的涨落 $\overline{(\Delta V)^2}$或$\sqrt{\overline{(\Delta V)^2}}$

解：

$$\Delta T=0,\quad \Delta F=\Delta E-T\Delta S,\quad w=ce^{-\frac{\Delta E+P\Delta V-T\Delta S}{kT}}=ce^{-\frac{\Delta F+P\Delta V}{kT}}$$

要求 $\overline{(\Delta V)^2}$ 则须知道 $w(\Delta V)$

由 $\Delta F=(\frac{\partial F}{\partial T})_V\Delta T+(\frac{\partial F}{\partial V})_T\Delta V+\frac{1}{2}(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2})_T(\Delta V)^2+\cdots\cdots\approx 0-P\Delta V-\frac{1}{2}(\frac{\partial P}{\partial V})_T(\Delta V)^2$

$$w=ce^{\frac{(\frac{\partial P}{\partial V})_T(\Delta V)^2}{2kT}}$$

（因为：$dF=-SdT-PdV+\mu dN$）

$$\overline{(\Delta V)^2}=\int_{-\infty}^{\infty}c(\Delta V)^2e^{-\frac{[-(\frac{\partial P}{\partial V})_T](\Delta V)^2}{2kT}}d(\Delta V)$$

$$\int w d(\Delta V) = 1 = c\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{[-(\frac{\partial P}{\partial V})_T](\Delta V)^2}{2kT}} d(\Delta V) = c\cdot 2\cdot\frac{1}{2}\cdot\sqrt{\frac{2\pi kT}{-(\frac{\partial P}{\partial V})_T}}$$

$$\therefore\quad c = \sqrt{\frac{-(\frac{\partial P}{\partial V})_T}{2\pi kT}} \qquad\qquad (\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}\quad)$$

$$\because\quad \int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{2\cdot\frac{1}{4}\cdot\frac{2kT}{-(\frac{\partial P}{\partial V})_T}\cdot\sqrt{\frac{2\pi kT}{-(\frac{\partial P}{\partial V})_T}}}{\sqrt{\frac{2\pi kT}{-(\frac{\partial P}{\partial V})_T}}} = -kT(\frac{\partial V}{\partial P})_T > 0 \qquad (\because (\frac{\partial V}{\partial P})_T < 0)$$

对理想气体系统

$$PV = NkT$$

$$\frac{\overline{(\Delta V)^2}}{\overline{V}^2} = \frac{-kT(-\frac{NkT}{P^2})}{(\frac{NkT}{P})^2} = \frac{1}{N} \to 0$$

3. 基本公式II

$$\text{在基本公式}I\text{中}: w \propto e^{\frac{-(\Delta E+P\Delta V-T\Delta S)}{kT}}$$，公式中以 $\Delta S,\Delta V$

为自变量

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

$$\because \quad dU=TdS-PdV$$

$$\Delta E=T\Delta S-P\Delta V+\frac{1}{2}[(\frac{\partial T}{\partial S})_V(\Delta S)^2+(\frac{\partial T}{\partial V})_S(\Delta V)(\Delta S)-(\frac{\partial P}{\partial S})_V(\Delta S)(\Delta V)-(\frac{\partial P}{\partial V})_S(\Delta V)^2]$$

$$=T\Delta S-P\Delta V+\frac{1}{2}\{(\Delta S)[(\frac{\partial T}{\partial S})_V(\Delta S)+(\frac{\partial T}{\partial V})_S(\Delta V)]-(\Delta V)[(\frac{\partial P}{\partial S})_V(\Delta S)+(\frac{\partial P}{\partial V})_S(\Delta V)]\}$$

$$=T\Delta S-P\Delta V+\frac{1}{2}[(\Delta S)(\Delta T)-(\Delta V)(\Delta P)]$$

$$w \propto e^{\frac{(\Delta V)(\Delta P)-(\Delta S)(\Delta T)}{2kT}} \qquad (\text{基本公式}II)$$

二、$\Delta T, \Delta V$ 或 $\Delta S, \Delta P$ 分别是一对独立变量

从公式II出发，以 $\Delta T, \Delta V$ 为自变量有：

$$\Delta P = (\frac{\partial P}{\partial T})_V \Delta T + (\frac{\partial P}{\partial V})_T \Delta V$$

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

$$\Delta P \cdot \Delta V = (\frac{\partial P}{\partial T})_V \Delta T \cdot \Delta V + (\frac{\partial P}{\partial V})_T (\Delta V)^2$$

$$\Delta S \cdot \Delta T = (\frac{\partial S}{\partial T})_V (\Delta T)^2 + (\frac{\partial S}{\partial V})_T \Delta V \cdot \Delta T = (\frac{\partial S}{\partial T})_V (\Delta T)^2 + (\frac{\partial P}{\partial T})_V \Delta V \cdot \Delta T \quad \text{(麦氏关系)}$$

$$w \propto e^{\frac{(\Delta V)(\Delta P)-(\Delta S)(\Delta T)}{2kT}} = e^{\frac{(\frac{\partial P}{\partial V})_T (\Delta V)^2 - (\frac{\partial S}{\partial T})_V (\Delta T)^2}{2kT}}$$

$$\because \quad dU = TdS - PdV \qquad \therefore \quad (\frac{\partial S}{\partial T})_V = \frac{1}{T}(\frac{\partial U}{\partial T})_V = \frac{C_v}{T}$$

$$w \propto e^{\frac{(\frac{\partial P}{\partial V})_T (\Delta V)^2}{2kT}} \cdot e^{\frac{-C_v (\Delta T)^2}{2kT^2}}$$

根据运动分解定理可知 $\Delta T, \Delta V$ 是相互独立的。

所以以上求得的 $\overline{(\Delta V)^2}$ 与 ΔT 是否 $=0$ 无关。

以上的基本公式中没有考虑开系，如果是开系则结果有变，从基本方程有：

$$\Delta E = T\Delta S - P\Delta V + \mu \Delta N, \qquad \Delta N_r = -\Delta N_s$$

原理一样，可不要求。

三、举例：

由基本公式可求得$\overline{(\Delta T)^2}$ ，$\overline{(\Delta V)^2}$，$\overline{(\Delta P)^2}$ ，$\overline{(\Delta S)^2}$

但对其他量，不能直接应用，但可用热力学关系进行相关变换后来求。

例1．$\overline{(\Delta T)^2}$

$$\overline{(\Delta T)^2} = \int_{-\infty}^{\infty} c\cdot(\Delta T)^2 \cdot e^{\frac{-C_v(\Delta T)^2}{2kT^2}} \cdot d(\Delta T)$$

$$\therefore \quad c = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{-C_v(\Delta T)^2}{2kT^2}} \cdot d(\Delta T)} = \frac{1}{2\cdot\frac{1}{2}\cdot\sqrt{\frac{2\pi kT^2}{C_v}}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\pi k}{C_v}T}}$$

$$\overline{(\Delta T)^2} = c\int_{-\infty}^{\infty} (\Delta T)^2 \cdot e^{\frac{-C_v(\Delta T)^2}{2kT^2}} \cdot d(\Delta T) = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\pi k}{C_v}T}} \cdot 2\cdot\frac{2kT^2}{4C_v}\sqrt{\frac{2\pi kT^2}{C_v}} = \frac{kT^2}{C_v}$$

例2.

$$\overline{\Delta T\cdot\Delta V}=\overline{\Delta T}\cdot\overline{\Delta V}=0 \qquad \overline{\Delta P\cdot\Delta S}=\overline{\Delta P}\cdot\overline{\Delta S}=0$$

例3.

$$\overline{\Delta T\cdot\Delta S}\neq\overline{\Delta T}\cdot\overline{\Delta S} \quad (\because \Delta T,\Delta S\text{不是相互独立的})$$

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

$$\overline{\Delta T\cdot\Delta S}=(\frac{\partial S}{\partial T})_V\overline{(\Delta T)^2}+(\frac{\partial S}{\partial V})_T\overline{\Delta V\cdot\Delta T}=(\frac{\partial S}{\partial T})_V\overline{(\Delta T)^2}=\frac{C_v}{T}\overline{(\Delta T)^2}=kT$$

例4. $\overline{(\Delta E)^2}$

$$\overline{(\Delta E)^2}=\overline{(T\Delta S-P\Delta V)^2}=T^2\overline{(\Delta S)^2}+P^2\overline{(\Delta V)^2}-2PT\overline{\Delta S\cdot\Delta V}$$

根据10.1的结果有：$\overline{(\Delta S)^2}=kC_P$

$$\overline{(\Delta V)^2}=-kT(\frac{\partial V}{\partial P})_T$$

$$\overline{\Delta S\cdot\Delta V}=(\frac{\partial S}{\partial T})_V\overline{\Delta T\cdot\Delta V}+(\frac{\partial S}{\partial V})_T\overline{(\Delta V)^2}=(\frac{\partial S}{\partial V})_T\overline{(\Delta V)^2}\overset{\text{麦氏}}{=}(\frac{\partial P}{\partial T})_V\overline{(\Delta V)^2}$$

$$\therefore\quad\overline{\Delta S\cdot\Delta V}=-kT(\frac{\partial P}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial P})_T$$

$$\overline{(\Delta E)^2}=kT^2C_P-P^2kT(\frac{\partial V}{\partial P})_T+2PkT^2(\frac{\partial P}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial P})_T$$

$$=kT^2C_P-P^2kT(\frac{\partial V}{\partial P})_T-2PkT^2(\frac{\partial V}{\partial T})_P$$

$$(\because(\frac{\partial P}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial P})_T(\frac{\partial V}{\partial T})_P=-1)$$

§5.2 布朗运动
（Brownian Motion）

对现有大系统，相对涨落都是可忽略的，但对于小系统，涨落就是可观察的了。

一、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，直到1904年斯莫陆绰斯基才给出了统计解释，同时爱因斯坦和朗之万（Lang Evin）等给出了最终的理论结果。1908年皮兰完成了实验上的观测，从而使布朗运动的性质和它的正确解释才得到完全的确认。

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。

二、朗之万方程和爱因斯坦公式：

布朗运动作为一个大分子的热运动性质，已为皮兰实验完全证实。皮兰实验分为三类：一是布朗粒子在重力场中的平衡分布，发现其密度完全遵守玻尔兹曼分布；皮兰的第二类实验是观测粒子位移的散差。下而看看如何求这个散差。

朗之万指出一个布朗粒子所受的力有两种，一是重力，另一个是周围分子的作用力。分子的作用力又可分为三部分：一是浮力；二是粘滞阻力 $-\alpha v$ ，粘滞阻力仍来自介质分子对颗粒的碰撞。当颗粒以速度 v 运动时，颗粒在其前进的方向上将与更多的介质分子碰撞，因此平均而言，将受到与其速度方向相反的粘滞阻力。当 v 不大时，阻力的大小与颗粒的速度成正比；三是由于碰撞而施加于粒子的一种涨落不定的力 $\vec{F}(t)$ ，引起粒子的无规则运动。

如果只考虑粒子运动在水平方向的投影（一维情况），则重力，浮力都不出现，粒子的运动方程如下：

$m\ddot{x} = -\alpha\dot{x} + F_x(t)$ 朗之万方程

$\alpha = 6\pi a\eta$ （斯托克斯公式，设颗粒为半径为 a 的小球，流体的粘滞系数为 η ）

设开始时刻 $x_0 = 0, \quad \Delta x = x - x_0 = x, \quad$ 欲求的 $\overline{(\Delta x)^2} \to \overline{x^2}$

解朗之万方程：

$$m\ddot{x} = -\alpha\dot{x} + F_x(t) \qquad (1)$$

$$m\ddot{x}\cdot x = -\alpha\dot{x}\cdot x + F_x(t)\cdot x \qquad (2)$$

$$\because \quad \frac{dx^2}{dt} = 2\cdot x\cdot\frac{dx}{dt} = 2\cdot x\cdot\dot{x} \qquad \therefore \quad x\cdot\dot{x} = \frac{1}{2}\frac{dx^2}{dt}$$

$$\because \quad \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\left(\frac{dx^2}{dt}\right) = \frac{1}{2}\frac{d^2x^2}{dt^2} = (x\cdot\ddot{x} + \dot{x}^2) \quad \therefore \quad x\cdot\ddot{x} = \frac{1}{2}\frac{d^2x^2}{dt^2} - \dot{x}^2,\text{代入(2)后有:}$$

$\frac{m}{2}\frac{d^2x^2}{dt^2} - m\dot{x}^2 = -\frac{\alpha}{2}\frac{dx^2}{dt} + F_x(t)\cdot x$ ，一个微粒的情况，若对大量微粒求平均则上式应为：

$$\frac{m}{2}\overline{\frac{d^2x^2}{dt^2}} - m\overline{\dot{x}^2} = -\frac{\alpha}{2}\overline{\frac{dx^2}{dt}} + \overline{F_x(t)\cdot x} \qquad (3)$$

因为：求时间导数和求平均两个算符是可对易的。

$\overline{F_x(t)\cdot x} = \overline{F_x(t)}\cdot\overline{x} = 0$，因为涨落力 $F_x(t)$ 与颗粒的位置无关，因此 $F_x(t)$与x 是相互独立的。同时由于 $F(t)$ 可正可负，并具有相同的概率，因而 $\overline{F(t)} = 0$

在颗粒与介质达到热平衡的情形下，根据能量均分定理颗粒在 x 方向的平均动能为：$\frac{1}{2}\overline{m\dot{x}^2} = \frac{1}{2}kT$

所以有：$\frac{m}{2}\frac{d^2\overline{x^2}}{dt^2} - kT = -\frac{\alpha}{2}\frac{d\overline{x^2}}{dt}$ ，同乘 $\frac{2}{m}$ 后有：

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

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

这是 $\overline{x^2}$ 的二阶常系数线性非齐次微分方程，通解为

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

$\frac{\alpha}{m}$ 数值估算如下：设颗粒的半径为 a ，则

$m=\frac{4\pi}{3}\rho a^3, \frac{\alpha}{m}=\frac{6\pi a\eta}{\frac{4\pi}{3}\rho a^3}=\frac{9\eta}{2a^2\rho}$，在皮兰实验中，布朗

颗粒密度 $\rho=1.19\times10^3 kg\cdot m^{-3}$， $a=3.67\times10^{-7}m$ ，

$\eta=1.14\times10^{-3}Pa\cdot s$ ，$\therefore \frac{\alpha}{m}=3.2\times10^7 s^{-1}$ ，因而在很短

的时间后（ $t>10^{-6}s$ ），第二项便可忽略不计，设

$t=0,\quad x=0$则$C_2=0$

$\therefore \quad \overline{x^2}=\frac{2kT}{\alpha}t$ 　　爱因斯坦公式

上式为皮兰实验结果所证实。

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

上式表明位移的方均值与 t 的一次方成正比，这是随机过程的典型结果，不是纯粹的机械运动。若是纯粹的机械运动则有

$x = vt$

令 $\dfrac{kT}{\alpha} \equiv D$， 则 $\overline{x^2} = 2Dt$

当存在大量布朗粒子，其密度分布不均匀时，可观测到布朗粒子的扩散，即粒子离开出发点的概率，或者说粒子作布朗运动而产生的位移。现在再从扩散的观点研究粒子的布朗运动。

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

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

表明：颗粒的密度分布是与 t 有关的高斯分布。由此求得颗粒位移平方的平均值为：

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

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

$= 2Dt$　　与爱氏方程完全一致

$$\therefore D = \frac{kT}{\alpha} = \frac{kT}{6\pi a \eta}$$