

第十章 涨落理论

第一节 涨落的准热力学理论

宏观量：相应微观量在满足给定宏观条件的系统的所有可能微观状态上的平均值

$$\bar{B} = \sum_s B_s \rho_s$$

- ρ_s 是系统处在微观状态 s 的概率
- B_s 是微观量 B 在微观状态 s 上的取值

B_s 与平均值的偏差： $B_s - \bar{B}$

$$\overline{B_s - \bar{B}} = \sum_s \rho_s (B_s - \bar{B}) = \sum_s \rho_s B_s - \sum_s \rho_s \bar{B} = 0$$

偏差的平均值为零

B 对 \bar{B} 的涨落： 偏差平方 $(B_s - \bar{B})^2$ 的平均值

$$\overline{(B_s - \bar{B})^2} = \sum_s \rho_s (B_s - \bar{B})^2 = \overline{B^2} - (\bar{B})^2$$

- 如果已知系统处在各状态 s 的概率 ρ_s , 就可计算宏观量的涨落
- 在第九章用上述方法计算了正则分布的能量涨落和巨正则分布的粒子数涨落

本节讲述涨落的准热力学理论：

原则上，我们直接给出在给定宏观条件下热力学量取各种涨落值的概率分布，根据概率分布可以计算涨落和涨落的关联，这个理论成为涨落的准热力学理论，是爱因斯坦首先提出来的。

粒子数、内能、体积等热力学量存在相应的微观量，涨落的物理意义是清楚的。对于熵的涨落，

- 用 $S(\bar{E}, \bar{V})$ 表示熵与系统的平均能量 \bar{E} 和平均体积 \bar{V} 的关系
(是热力学中熵与内能和体积的关系)
- **熵的偏差：** 是指当能量和体积取涨落值 E 、 V 时，熵的涨落值 $S(E, V)$ 与 $S(\bar{E}, \bar{V})$ 之差

1、正则系综的涨落：

- 系统具有确定的能量和体积
- 系统与热源接触达到平衡，二者合起来构成一个复合的孤立系统
- 如系统能量和体积有变化 ΔE 和 ΔV ，源的能量和体积也有变化 ΔE_r 和 ΔV_r ，满足：

$$\Delta E + \Delta E_r = 0$$

$$\Delta V + \Delta V_r = 0$$

玻耳兹曼关系给出了孤立系统的熵与相应微观状态数的关系，

$$S = k \ln \Omega$$

复合系统相应的熵值：

$\bar{S}^{(0)}$ ：系统能量为 \bar{E} 、体积为 \bar{V} 时复合系统微观状态数 $\bar{\Omega}^{(0)}$

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

复合系统的熵 $S^{(0)}$ ：系统 E 和 V 对其最概然值有偏离 ΔE 和 ΔV 时微观状态数 $\Omega^{(0)}$

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

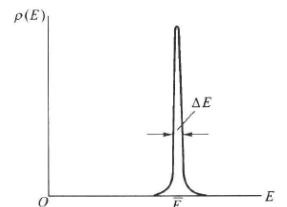
等概率原理：孤立系统平衡状态下，每一个可能的微观状态出现的概率相等

- 系统能量为 \bar{E} 、体积为 \bar{V} 的概率正比于 $\bar{\Omega}^{(0)}$ ， $\bar{\Omega}^{(0)}$ 是非常陡的极大值，是最概然的

- E 与 V 对其平均值有偏离 ΔE 和 ΔV 的概率正比于 $\Omega^{(0)}$

因此，能量 E 与体积 V 偏离平均值 ΔE 和 ΔV 的概率满足：

$$W \propto \exp\left(\frac{S^{(0)} - \bar{S}^{(0)}}{k}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^{(0)}}{k}\right)$$



$\Delta S^{(0)}$ 是系统能量和体积偏离平均值 ΔE 和 ΔV 时复合系统的熵的偏差

根据熵的广延性：

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

ΔS 和 ΔS_r 分别是系统和源的熵的偏差

根据热力学基本定律：

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

代入约束条件：

$$\Delta E + \Delta E_r = 0$$

$$\Delta V + \Delta V_r = 0$$

得：

$$\Delta S_r = -\frac{\Delta E + P\Delta V}{T}$$

T 和 P 是源的温度和压强, 即系统的平均温度和压强

将: $\Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S_r$ 代入 $W \propto e^{\Delta S^{(0)}/k}$

利用 $\Delta S_r = -\frac{\Delta E + P\Delta V}{T}$, 得

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

将 E 看作 S 和 V 的函数, 在其平均值附近作泰勒展开, 准确到二级:

$$E = \bar{E} + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 \Delta V + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 (\Delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_0 \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_0 (\Delta V)^2 \right]$$

偏导数的下标 0 表示取其在 $S = \bar{S}, V = \bar{V}$ 时的值

$$\text{利用: } \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 = T \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 = -P$$

T, P 是系统温度和压强的平均值

$$\Rightarrow \Delta E - T\Delta S + P\Delta V$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \Delta S \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta V \right] + \frac{1}{2} \Delta V \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 \Delta S + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 \Delta V \right] \\ &= \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta V \Delta P) \end{aligned}$$

代入到:

$$W \propto e^{-\frac{\Delta E - T\Delta S + P\Delta V}{kT}} \Rightarrow W \propto e^{-\frac{\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V}{2kT}}$$

- 可以根据上式计算热力学量的涨落和涨落的关联
- 其中, 四个 Δ 中, 只有两个是自变量

以 ΔT 和 ΔV 为自变量, 有

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

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

代入到:

$$W \propto e^{-\frac{\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V}{2kT}} \Rightarrow W \propto e^{-\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2}$$

给出温度具有偏差 ΔT 、体积具有偏差 ΔV 的概率

上式概率可分解为依赖于 $(\Delta T)^2$ 和 $(\Delta V)^2$ 的两个独立的高斯分布的乘积

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \quad \overline{\Delta T \cdot \Delta V} &= \overline{\Delta T} \cdot \overline{\Delta V} = 0 \\
\overline{(\Delta T)^2} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta T)^2 W(\Delta T, \Delta V) d(\Delta T) d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} W(\Delta T, \Delta V) d(\Delta T) d(\Delta V)} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta T)^2 \exp \left[-\frac{C_V}{(2kT)^2} (\Delta T)^2 \right] d(\Delta T)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{C_V}{(2kT)^2} (\Delta T)^2 \right] d(\Delta T)} \\
&= \frac{kT^2}{C_V} \\
\overline{(\Delta V)^2} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta V)^2 W(\Delta T, \Delta V) d(\Delta T) d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} W(\Delta T, \Delta V) d(\Delta T) d(\Delta V)} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta V)^2 \exp \left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] d(\Delta V)} \\
&= -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = kTV\kappa_T
\end{aligned}$$

涨落 $\overline{(\Delta T)^2}$ 和 $\overline{(\Delta V)^2}$ 恒正 $\Rightarrow C_V > 0$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0$

系统的平衡稳定条件

- 广延量的涨落与粒子数 N 成正比，强度量的涨落则与粒子数 N 成反比，二者的相对涨落都与粒子数 N 成反比
- 对于宏观系统，一般情形下相对涨落都极其微小
- 但在特殊情形下，如在临界点附近，涨落很大

对磁介质，可以类似证明温度具有偏差 ΔT 、磁矩具有偏差 Δm 的概率为：

$$m \sim V \quad \mu_0 H \sim -P \quad \text{与 PVT 系统类比}$$

$$W \propto e^{-\frac{C_m}{2kT^2}(\Delta T)^2 - \frac{\mu_0}{2kT} \left(\frac{\Delta H}{\Delta m} \right)_T (\Delta m)^2}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \quad \overline{\Delta T \Delta m} &= 0 \\
\overline{(\Delta T)^2} &= \frac{kT^2}{C_m} \\
\overline{(\Delta m)^2} &= \frac{kT}{\mu_0} \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T
\end{aligned}$$

2、巨正则系综的涨落

考虑系统与热源、粒子源构成一个孤立的复合系统

可以证明开系涨落的基本公式：

$$W \propto e^{-\frac{\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N}{2kT}}$$

以 T 、 V 、 N 为自变量, V 不变时有：

$$\begin{aligned}\Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,T} \Delta N \\ &= \frac{C_V}{T} \Delta T - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta N \\ \Delta \mu &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} \Delta N\end{aligned}$$

代入到开系涨落的基本公式, 得

$$W \propto e^{-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T}(\Delta N)^2}$$

给出温度具有偏差 ΔT 、粒子数具有偏差 ΔN 的概率

概率分解为依赖于 $(\Delta T)^2$ 和 $(\Delta N)^2$ 的两个独立的高斯分布的乘积

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

$$\overline{\Delta N \Delta T} = 0$$

$$\overline{(\Delta N)^2} = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T}$$

与从巨正则分布得到的结论相符

当温度有 ΔT 、粒子数有 ΔN 的偏差时, 能量的偏差为：

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,T} \Delta N$$

巨正则系综能量的涨落为：

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta E)^2} &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}^2 \overline{(\Delta T)^2} + 2 \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,T} \overline{\Delta N \Delta T} + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,T}^2 \overline{(\Delta N)^2} \\ &= kT^2 C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,T}^2 \overline{(\Delta N)^2}\end{aligned}$$

- 第一项：是正则系综的能量涨落, 是系统与源交换能量引起的

- 第二项是系统与源交换粒子导致的粒子数涨落引起的

粒子数涨落很大的情形下, 第二项很大的

第二节 临界点邻域序参量的涨落与关联

涨落在通常情况下是很小的, 但如果系统非常接近临界点, 那么涨落的影响不能忽略。临界点邻域序参量涨落, 需要讨论系统中非均匀的序参量的变化, 即

$$m \rightarrow m(\mathbf{r})$$

根据朗道理论的思想, 构造系统自由能: 朗道-金斯堡自由能

$$F[m(\mathbf{r}), T] = \int d\mathbf{r} \left[a(T) + \frac{b(T)}{2} m^2(\mathbf{r}) + \frac{d(T)}{2} [\nabla m(\mathbf{r})]^2 + \frac{c(T)}{4} m^4(\mathbf{r}) + \dots \right]$$

即: 系统的自由能 F 是系统序参量 $m(\mathbf{r})$ 的泛函

对于均匀体系情况: $[\nabla m(\mathbf{r})]^2 = 0$

自由能极小的解:

$$\bar{m}^2 = -\frac{b(T)}{c(T)} \quad \text{热力学中朗道理论的结果}$$

系统中存在涨落的情况:

$$m(\mathbf{r}) = \bar{m} + \delta m(\mathbf{r}) \quad \delta m(\mathbf{r}) \text{ 为涨落部分}$$

$$\langle m(\mathbf{r}) \rangle = \bar{m} + \langle \delta m(\mathbf{r}) \rangle = \bar{m}$$

$$\langle \delta m(\mathbf{r}) \rangle = 0 \quad \text{一个点附近的平均值}$$

序参量关联函数:

$$C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \langle \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{r}') \rangle$$

利用平移对称性

$$C(\mathbf{r}) = \langle \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{0}) \rangle = \langle (m(\mathbf{r}) - \langle m(\mathbf{r}) \rangle)(m(\mathbf{0}) - \langle m(\mathbf{0}) \rangle) \rangle$$

$$\langle m(\mathbf{r}) \rangle = \langle m(\mathbf{0}) \rangle = \bar{m} \quad \text{平移对称性, 任意位置处的序参量平均值相等}$$

将 $\delta m(\mathbf{r}) = m(\mathbf{r}) - \bar{m}$ 展开成傅立叶级数:

$$\delta m(\mathbf{r}) = m(\mathbf{r}) - \bar{m} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{m}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

其中 V 是系统的体积, $\tilde{m}_{\mathbf{k}}$ 为序参量的傅立叶分量

代入 $C(\mathbf{r})$, 得

关联函数可以表达为:

$$C(\mathbf{r}) = \langle \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{r}') \rangle$$

$$= \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}} \langle |\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad \text{利用了 } C(\mathbf{r}) \text{ 为实数, } \tilde{m}_{\mathbf{k}} = \tilde{m}_{\mathbf{k}}^*$$

- 得到序参量的傅立叶分量的模方统计平均 $|\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2$, 就可计算关联函数 $C(\mathbf{r})$

- 序参量的傅立叶分量反映了系统中序参量围绕其平均值的涨落情况。所以系统中的统计关联与涨落的强弱是联系在一起的，系统内的涨落越强，统计关联也越强

计算涨落需要从自由能出发，把自由能也表达为 \tilde{m}_k 的函数

利用涨落的准热力学理论计算 $\langle |\tilde{m}_k|^2 \rangle$

- 取温度 T 和 \tilde{m}_k 为独立变量，温度的涨落与 \tilde{m}_k 的涨落相互独立
- 进一步假定温度、体积恒定, 研究 \tilde{m}_k 的涨落问题

涨落的概率：

$$W \propto \exp \left(-\frac{\Delta F}{k_B T} \right)$$

$$\Delta F = F - \bar{F} = \int \Delta f d\mathbf{r} \quad \text{为系统自由能对于其平均值的偏离}$$

期中， \bar{F} 为 $m = \bar{m}$ 时的自由能

按照朗道理论对于自由能的假设, 系统的自由能密度为：

$$\Delta f = \frac{b(T)}{2} \delta m^2(\mathbf{r}) + \frac{d(T)}{2} [\nabla m(\mathbf{r})]^2 + \dots \quad \text{忽略}\delta m(\mathbf{r})\text{的高次项}$$

在临界点附近，平均场近似下

$$b(T) = b_0 |T - T_c|, \quad \text{同时 } d(T) > 0$$

$$\Rightarrow \Delta F = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} (b(T) + d(T)\mathbf{k}^2) |\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2$$

即：自由能可以表示为 \tilde{m}_k 的函数

将自由能表达式代入到涨落的概率：

$$W \propto \exp \left(-\frac{\Delta F}{k_B T} \right) = \exp \left(-\frac{\sum_{\mathbf{k}} (b(T) + d(T)\mathbf{k}^2) |\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2}{2V k_B T} \right)$$

不同傅立叶模式的涨落完全独立，问题简化

得：

$$\langle |\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{\int |\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2 W d\Omega}{\int W d\Omega} = \frac{V k_B T}{b(T) + d(T)\mathbf{k}^2}$$

上式代入关联函数的公式：

$$C(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}} \langle |\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{k_B T}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{b(T) + d(T)\mathbf{k}^2}$$

- 假定体积非常大, 用积分代替求和: $\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^2}$
- 先积分角度部分: $d^3 \mathbf{k} \sim k^2 dk d\Omega_k$, $\sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{b(T)+d(T)\mathbf{k}^2} \rightarrow \int \frac{k^2 e^{ikr\cos\theta}}{b(T)+d(T)\mathbf{k}^2} dk d\Omega_k$

$$\Rightarrow C(\mathbf{r}) = \frac{k_B T}{4\pi d(T)} \frac{e^{-\frac{r}{\xi}}}{r}$$

其中, $\xi = \sqrt{\frac{d(T)}{b(T)}}$ 为关联长度

关联长度的物理意义: 代表系统内两点之间的关联随距离衰减的特征长度

- 关联长度一般情况下是一个有限的正数, 因此系统内部的两个点之间的关联随距离的增加而指数地衰减
- 临界点附近, $b(T) \sim |T - T_c| \sim 0$, 发现临界点附近关联长度 ξ 趋于无穷大

$$\xi = \sqrt{\frac{d(T)}{b(T)}} \sim |T - T_c|^{-\nu} \quad \text{临界指数 } \nu = \frac{1}{2}$$

平均场近似下(朗道理论), 临界指数 $\nu = 1/2$; 实际系统中临界指数 $\nu \neq 1/2$

- 在临界点时, 系统内**序参量的统计关联**不再随距离而指数衰减, 而是表现出长程关联(是按照距离的**幂次衰减**):

$$C(\mathbf{r}) \sim \frac{1}{r^{-D+2-\eta}} \quad D \text{ 是系统的维数, } \eta \text{ 为临界指数}$$

在平均场近似下, $\eta = 0$; 对于实际系统, 实验测定的 $\eta \sim 0.1$

- 关联与涨落是一致的, 因此, 在临界点附近系统内的统计关联长度发散, 系统内涨落也趋于无穷。这是所有临界现象最普遍、最明显的标志性特征。

临界现象中的普适性

在自旋模型的讨论中, 以 Ising 模型为例

▪ 自发磁化:

$$\langle \sigma_i \rangle \sim (T_c - T)^{1/2} \quad \text{临界指数 } \beta = 1/2$$

▪ 磁化率: 在临界点附近自发磁化的大小与温度的关系为: 指数 γ

$$\chi_T = \left(\frac{\partial m}{\partial B} \right)_T \sim (T - T_c)^{-1} \quad B = 0, \quad T \rightarrow T_c \quad \text{临界指数 } \gamma = 1$$

- $T = T_c$ 时序参量对于外场的依赖关系: 指数 δ

$$B \sim m^\delta$$

临界指数 $\delta = 3$

- 平均场近似下系统热容量的临界指数:

临界指数 $\alpha = 0$

实际上, 许多原先完全无关的物理模型, 都得到一致的临界行为

- 在临界点附近, 系统内的关联长度趋于无穷.
- 物理量都有确定的临界行为, 且临界指数具有普适性. 如易兴模型与气液相变看似毫无关系的相变, 在临界点附近的临界指数一致, 所谓的临界现象的普适性 (Universality) .
- 系统在连续相变的临界点附近的行为由具有一定普适性的一些临界指数描写, 这些临界指数只与: 系统在两相中对称性、系统的维数有关; 与系统的微观细节 (例如晶格结构等等) 无关。需要指出, 普适性并不是说系统的所有性质都与系统的微观细节无关, 仅是临界指数 (实际上还有其他一些物理量) 是普适的。例如, 系统的临界温度 T_c 就不是一个普适的量, 与系统的微观细节有关.
- 普适性的根本物理原因在于当系统接近临界区域时, 系统内特征关联长度 ξ 趋于无穷大。因此, 这时只有大尺度上的物理才变得重要而系统在微观尺度上的细节完全不起任何作用.
- 在临界现象中, 系统的对称性起着决定性的作用。实际上在连续相变中正是由对称性的变化来标志两个不同的相的, 在一个相中系统有较高的对称性 (一般是高温相), 在另一个相中系统具有相对低的对称性.
- Ising 模型中, 在非铁磁相中晶格上的自旋取向是上下对称的, 即: 将 $\sigma_i \rightarrow -\sigma_i$ 变一下符号, 系统的态并不改变
- 在低温的铁磁相中则不同: 系统具有自发磁化, 从而系统不再具有符号改变后的对称性。所以在铁磁相中对称性被破缺了
- 需要注意的是, 易兴模型的哈密顿量 (外场是零时) 是具有这种对称性的, 但是如果温度低于临界温度时, 系统的能量最低的态却不具备这个对称性。因此, P. W. Anderson 称这种现象为对称性自发破缺。事实上, 所有二级相变 (或者说连续相变) 都是一个对称性自发破缺的过程。

第三节 布朗运动理论

布朗运动：1827 年植物学家布朗发现的悬浮在液体中的微小颗粒（例如花粉）不停地进行着无规则运动。

- 1877 年：德耳索指出布朗运动是颗粒受到介质分子碰撞不平衡引起的。
- 20 世纪初，爱因斯坦(1905 年)、斯莫卢霍夫斯基(Smoluchowski, 1906 年)和朗之万(Langevin, 1908 年)等发表了他们的理论，皮兰(Perrin, 1908 年)完成了他的实验上作，布朗运动才得到清楚的解释。

布朗颗粒特征：

- 非常微小的宏观颗粒，直径的典型大小为 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ m，在溶液中不断受到液体介质分子的碰撞。
- 在任一瞬间一个颗粒受到介质分子从各方向的碰撞作用力一般说来是互不平衡的，颗粒就顺着净作用力的方向运动。由于分子运动的无规性，施加在颗粒上的净作用力涨落不定，力的方向和大小都不断发生变化，颗粒就不停地进行着无规则的运动。
- 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，所以可把布朗运动看成分子运动的一个宏观反应。

研究布朗运动的物理意义：

- 为分子运动提供有力证据。在关于物质微观结构的认识过程中，以罗蒙诺索夫为代表的分子运动论思想和以化学家奥斯瓦尔德为代表的维能论者曾经经历漫长的争论。当时人类尚未深入到微观世界，正确的一方不能提供证据有力证据。布朗运动可以间接看到介质分子的无规则的、不停息的运动。
- 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，由于反射镜收到周围空气分子的碰撞而施加的力矩一般来说不平衡，因而产生无规则的涨落摆动。

1、布朗运动的朗之万理论：

- 简单起见，仅考虑颗粒运动在一个水平方向的投影
- 颗粒的质量为 m ，在时刻 t 颗粒的坐标为 $x(t)$

- 介质分子施于颗粒的净作用力为 $f(t)$
- 用 $\mathcal{F}(t)$ 表示此外可能存在的其它外力，例如电磁力、重力等

根据牛顿第二定律，颗粒的运动方程为：

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

- $f(t)$ 随 t 的变化涨落不定，且对不同的颗粒 $f(t)$ 可以完全不同. 对这类问题只能作统计的处理，即讨论大量布朗颗粒运动的平均情况.
- $f(t)$ 分为两部分：

- 黏性阻力 $-\alpha v$ ，来自介质分子对颗粒的碰撞

当 v 不大时，阻力的大小与颗粒的速度成正比. 如果将颗粒看作半径为 a 的小球，在黏度为 η 的流体中运动，则有

$$\alpha = 6\pi\eta a \quad \text{斯托克斯 (Stokes) 公式}$$

- $f(t)$ 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净作用力. 显然涨落力 $F(t)$ 可正可负，且正负具有相同的概率，因此其平均值 $\bar{F}(t) = 0$

粒子的运动方程可进一步表示为：

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\alpha \frac{dx}{dt} + F(t) + \mathcal{F}(t) \quad \mathcal{F}(t) \text{ 为外力} \quad \text{朗之万方程}$$

当不存在其它外力时，朗之万方程为

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

以 x 乘全式，考虑到

$$x\ddot{x} = \frac{d}{dt}(x\dot{x}) - \dot{x}^2 = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} x^2 - \dot{x}^2$$

得

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

上式对大量颗粒求平均：即把大群颗粒的运动方程相加然后用颗粒数去除

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

- 横线表示求得的平均值
- 求平均与对时间求导数的次序可以交换

涨落力 $F(t)$ 与颗粒的位置无关:

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

$F(t)$ 的平均值等于 x 的平均值与 $F(t)$ 的平均值乘积, $F(t)$ 的平均值为零

平衡条件下, 根据能量均分定理, 颗粒在 x 方向的平均动能为:

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

$$\Rightarrow \frac{d^2}{dt^2} \overline{x^2} + \frac{\alpha}{m} \frac{d}{dt} \overline{x^2} - \frac{2kT}{m} = 0 \quad \overline{x^2} \text{ 的二阶常系数线性非齐次微分方程}$$

方程通解为:

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha} t + C_1 e^{-\frac{\alpha}{m} t} + C_2 \quad C_1, C_2 \text{ 为积分常数} \quad **$$

- 布朗颗粒半径为 a , 质量 $m = \frac{4\pi}{3} \rho a^3$, $\frac{\alpha}{m} = \frac{9\eta}{2a^2\rho}$

- 皮兰实验中, 布朗胶体粒子的密度

$$\rho = 1.19 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\bar{a} = 3.67 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\eta = 1.14 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} \quad (\text{液体介质 (水) 的粘滞系数})$$

$$\Rightarrow \alpha/m = 3.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

- 因此在很短的时间后 (例如 $t > 10^{-6} \text{ s}$), $**$ 式的第二项可忽略

- 如假设所有的粒子在 $t = 0$ 时都处在 $x = 0$ 处, 即 x 描述颗粒的位移, 使得 $C_2 = 0$, 得

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha} t \quad \text{给出在经过时间 } t \text{ 后颗粒位移平方的平均值}$$

实验证实: 皮兰实验 — 在显微镜下观察一个颗粒

记下这颗粒在时间间隔 t (如 30 s) 内在 x 方向的位移

在时间间隔 颗粒在 x 力向的位移

$$0 \sim t \quad x_1$$

$$t \sim 2t \quad x_2$$

$$2t \sim 3t \quad x_3$$

\vdots

多次观测的数据, 求得位移平方的平均值 $\overline{x^2}$

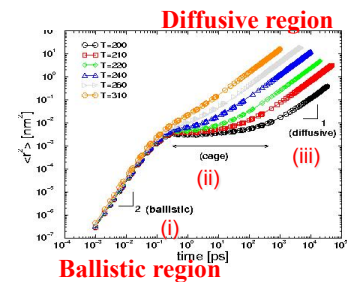
实验结果:

- $\overline{x^2} \sim t$ 与时间间隔成正比、与粘滞系数 η 成反比、与温度 T 有关

- $\overline{x^2}$ 与 t 成正比是随机过程的典型结果. 在时间间隔 t 内, 颗粒实际上进行了无规的往复运动, x 是颗粒的净位移
- 如果颗粒是单纯的以某种平均速率 $(kT/m)^{1/2}$ 作机械运动, 则经时间 t 后. 颗粒位移平方的平均值为:

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

- 当存在大量布朗颗粒, 其密度分布不均匀时, 可观察到布朗颗粒的扩散. 扩散实际上是颗粒作布朗运动而产生位移.



2、从扩散的观点研究颗粒的布朗运动：讨论一维情况

- $n(x, t)$ 表示布朗颗粒的密度
- $J(x, t)$ 表示布朗颗粒的流量 (单位时间内通过单位截面的颗粒数)

根据菲克 (Fick) 定律:

$$J = -D \nabla n \quad D \text{ 为扩散系数}$$

由连续方程:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot J = 0$$

两式联立, 得扩散方程:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n$$

给定初始条件: $t = 0$ 时 颗粒均位于 $x = 0$ 处, 即

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

扩散方程在初始条件下的解为:

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

颗粒的密度分布是与 t 有关的高斯 (Gauss) 分布

颗粒位移平方的平均值:

$$\overline{x^2} = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 n(x, t) dx = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{N}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = 2Dt$$

与朗之万理论的结果一致:

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

比较两式，得

爱因斯坦关系：

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

给出温度为 T 时颗粒在介质中的黏滞阻力系数 α 与扩散系数 D 的关系

- 布朗运动是随机过程一个最简单的例子。布朗运动的研究为随机过程的研究开辟了道路，有广泛的应用。
- 爱因斯坦、斯莫卢霍夫斯基和朗之万等发展的布朗运动理论，正确地说明了布朗运动的本质，也预言了布朗运动的一系列特性，并被皮兰实验证实
- 布朗运动是当时能够以最直接的方式把分子运动显示出来的物理过程，对物质原子论的确立曾经起过重要的历史作用。

3、布朗颗粒动量的扩散和时间关联

根据朗之万方程：

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\alpha \frac{dx}{dt} + F(t) \quad F(t) \text{ 是随机的涨落力}$$

- 朗之万方程是一个随机微分方程，其解是一个随机函数
- 对于不同的颗粒， $x(t)$ 可以是完全不同的函数
- 朗之万理论研究位移平方的平均值 $\overline{x^2}$ ，由涨落力的性质知 $\overline{x \cdot F(t)} = 0$ ，从而在方程中消去涨落力，将问题归结为求解：

$$x\ddot{x} = \frac{d}{dt}(x\dot{x}) - \dot{x}^2 = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} x^2 - \dot{x}^2$$

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

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

下面讨论布朗颗粒动量的扩散和关联

将朗之万方程：

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

改写：

$$\frac{dp}{dt} = -\gamma p + F(t) \quad \gamma = \alpha/m$$

关联函数：

$F_i(t)$ ：表示在时刻 t 作用于第 i 个布朗颗粒的涨落力

$F_i(t + \tau)$ ：表示 $t + \tau$ 作用于第 i 个布朗颗粒的涨落力

$\overline{F(t)F(t + \tau)}$ ：表示乘积 $F_i(t)F_i(t + \tau)$ 的系综平均值，即 $F_i(t)F_i(t + \tau)$ 对大量布朗颗粒的平均称为涨落力 $F(t)$ 的**时间关联函数**

涨落力的时间关联函数：

$$\overline{F(t)F(t + \tau)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N F_i(t)F_i(t + \tau)$$

- τ 足够长时， $F_i(t)$ 和 $F_i(t + \tau)$ 的取值（大小和正负）互不关联， $F_i(t)F_i(t + \tau)$ 的系综平均值为零.
- τ 足够小时， $F_i(t + \tau)$ 与 $F_i(t)$ 的取值存在关联， $F_i(t)F_i(t + \tau)$ 的系综平均值不等于零.

特征时间 τ_c ：为涨落力 $F(t)$ 的关联时间

与 $F(t)$ 涨落的平均周期具有相同的量级，非常短的微观尺度时间

- 在 $\tau > \tau_c$ 时涨落力的时间关联函数 $\overline{F(t)F(t + \tau)}$ 为零
- 对于 $\tau < \tau_c$ 的时间间隔内只有微小变化的物理量，涨落力的时间关联函数表现为 δ 函数：

$$\overline{F(t)F(t + \tau)} = 2D_p \delta(\tau)$$

即：不同时刻的涨落力不存在关联.

- $\tau = 0$ 时上式左方为 $\overline{F^2(t)} = 2D_p$ ，是涨落力平方的系综平均值， $2D_p$ 是涨落力大小（强度）的量度，是布朗颗粒的动量扩散系数.

以 $\langle F(t) \cdot F(t + \tau) \rangle$ 表示涨落力乘积的长时间平均值：

$$\langle F(t)F(t + \tau) \rangle = \lim_{T_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} F(t)F(t + \tau) dt$$

在长时间 T_0 内，颗粒将经历各种可能的涨落力作用，因而长时间平均值与系综平均值将相等，即

$$\langle F(t)F(t+\tau) \rangle = \overline{F(t)F(t+\tau)}$$

现在求解方程：

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

$$\frac{dp}{dt} = -\gamma p + F(t)$$

将方程两边乘以 $e^{\gamma t}$ ，有

$$\frac{d}{dt}(pe^{\gamma t}) = e^{\gamma t}F(t)$$

积分得

$$p(t) = p(0)e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t F(\xi) e^{\gamma \xi} d\xi$$

对上式取系综平均, 并利用：

$$\bar{F}(\xi) = 0$$

得

$$\bar{p}(t) = p(0)e^{-\gamma t}$$

- $p(0)$ 是布朗颗粒动量初值的平均值，如以 $p(0)$ 平均动量注入一束颗粒
- 由于黏滞阻力的作用，颗粒的平均动量在介质中将指数衰减
- $1/\gamma$ 是布朗运动的另一特征时间， $1/\gamma \gg \tau_c$ ，因为经过多次碰撞，颗粒的平均动量才会有显著的改变

动量的散差：定义为

$$\overline{(\Delta p)^2} \equiv \overline{[p(t) - \bar{p}(t)]^2}$$

由：

$$p(t) = p(0)e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t F(\xi) e^{\gamma \xi} d\xi$$

$$\bar{p}(t) = p(0)e^{-\gamma t}$$

$$\Rightarrow p(t) - \bar{p}(t) = \int_0^t d\xi F(\xi) e^{-\gamma(t-\xi)}$$

$$\Rightarrow \overline{(\Delta p)^2} = \int_0^t d\xi \int_0^t d\xi' \overline{F(\xi)F(\xi')} e^{-\gamma(t-\xi)} e^{-\gamma(t-\xi')}$$

将 $\overline{F(t)F(t+\tau)} = 2D_p\delta(\tau)$ 代入，得

$$\overline{(\Delta p)^2} = 2D_p \int_0^t d\xi e^{-2\gamma(t-\xi)} = \frac{D_p}{\gamma} [1 - e^{-2\gamma t}] \quad *$$

- $t \ll \frac{1}{\gamma}$ 时, $e^{-2\gamma t} \approx 1 - 2\gamma t$

$$\overline{(\Delta p)^2} = 2D_p t \quad \tau_c \ll t \ll \frac{1}{\gamma} \quad \text{动量的散差与 } t \text{ 成正比}$$

- 与布朗颗粒位移平方的平均值得到的结果类似, 是随机过程的典型结果
- 由于涨落力的作用布朗颗粒发生动量的扩散, D_p 是动量扩散系数.

- $t \gg \frac{1}{\gamma}$ 时,

$$\bar{p}(t) = 0 \quad \text{动量初值的影响就不存在, 颗粒与介质达到热平衡}$$

$$\bar{p}(t) = 0 \text{ 时, } \overline{(\Delta p)^2} = \overline{p^2}$$

$$\Rightarrow \quad \overline{p^2} = \overline{(\Delta p)^2} = 2D_p \int_0^t d\xi e^{-2\gamma(t-\xi)} = \frac{D_p}{\gamma} [1 - e^{-2\gamma t}]$$

$$\Rightarrow \quad \overline{p^2} = \frac{D_p}{\gamma}$$

根据能量均分定理, 在颗粒与介质达到热平衡后

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

$$\Rightarrow \quad D_p = m\gamma kT = \alpha kT$$

给出颗粒在介质中的阻尼系数与动量扩散系数的关系

介质对颗粒的作用力分为: 黏滞阻力和涨落力两部分

- 黏性阻力导致颗粒平均动量的衰减
- 涨落力导致动量的扩散, 涨落力的强度由动量扩散系数度量
- 上式把涨落与黏性阻力联系起来, 是涨落-耗散定理在布朗运动特例中的表达式

现在讨论在 $t > \frac{1}{\gamma}$ 后布朗颗粒动量的时间关联函数 $\overline{p(t)p(t')}$

$t > \frac{1}{\gamma}$ 时,

$$p(t) = p(0) e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t F(\xi) e^{\gamma \xi} d\xi$$

右方第一项可以忽略

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \overline{p(t)p(t')} &= e^{-\gamma(t+t')} \int_0^t d\xi \int_0^{t'} d\xi' \overline{F(\xi)F(\xi')} e^{\gamma(\xi+\xi')} \\ &= 2D_p \int_0^t d\xi \int_0^{t'} d\xi' \delta(\xi - \xi') e^{-\gamma(t-\xi)} e^{-\gamma(t'-\xi')} \quad ** \end{aligned}$$

如果 $t > t'$, 先对 $d\xi$ 积分:

$$\int_0^t d\xi e^{-\gamma(t-\xi)} \delta(\xi - \xi') = e^{-\gamma(t-\xi')}$$

代入上面的** 式, 并对 $d\xi'$ 积分, 得

$$\overline{p(t)p(t')} = \frac{D_p}{\gamma} [e^{-\gamma(t-t')} - e^{-\gamma(t+t')}]$$

如果 $t < t'$, 对 $d\xi'$ 积分后再对 $d\xi$ 积分, 类似可得

$$\overline{p(t)p(t')} = \frac{D_p}{\gamma} [e^{-\gamma(t'-t)} - e^{-\gamma(t+t')}]$$

两式可合并为

$$\overline{p(t)p(t')} = \frac{D_p}{\gamma} [e^{-\gamma|t-t'|} - e^{-\gamma(t+t')}]$$

在 t 和 t' 大于 $1/\gamma$ 时, 上式第二项可以忽略

$$\Rightarrow \overline{p(t)p(t')} = \frac{D_p}{\gamma} e^{-\gamma|t-t'|} = mkTe^{-\gamma|t-t'|}$$

- 上式表明, 不同时刻布朗颗粒的动量存在关联
- 关联时间为 $\frac{1}{\gamma}$, 取决于介质对颗粒的阻尼系数
- 关联的强度为 $\frac{D_p}{\gamma}$, 与涨落力的强度和阻尼系数都有关

可以看到, 虽然不同时刻的涨落力不存在关联, 但不同时刻的布朗颗粒的动量却存在相关性. 这是因为动量是阻尼力和涨落力共同作用的结果, 而且动量关联函数是积分的效应.

分析讨论布朗颗粒的位移:

布朗颗粒的位移: 经过时间 t 后

$$x(t) = \frac{1}{m} \int_0^t p(\xi) d\xi$$

位移平方的平均值:

$$\begin{aligned} \overline{x^2(t)} &= \frac{1}{m^2} \int_0^t d\xi \int_0^t d\xi' \overline{p(\xi)p(\xi')} \\ &= \frac{kT}{m} \int_0^t d\xi \int_0^t d\xi' e^{-\gamma|\xi-\xi'|} \end{aligned}$$

上式的积分可分为 $\xi > \xi'$ 和 $\xi' > \xi$ 两项之和

$$\overline{x^2(t)} = \frac{kT}{m} \left[\int_0^t d\xi \int_0^\xi d\xi' e^{-\gamma(\xi-\xi')} + \int_0^t d\xi \int_\xi^t d\xi' e^{-\gamma(\xi'-\xi)} \right]$$

积分得

$$\overline{x^2(t)} = \frac{2kT}{m\gamma} t = \frac{2kT}{\alpha} t$$

与上一节的讨论的布朗运动式的结果完全一致

第四节 布朗运动简例

本节介绍布朗运动的几个例子.

1、热噪声

噪声问题是近代无线电路技术中的重要问题，所有的元器件都会发热。热效应表现为：当温度升高时，电阻中的电导流子会做无规则热运动，使电流的定向运动产生起伏变化，从而形成热噪声电流，此噪声电流将通过电阻产生起伏变化的噪声电压，称为电阻的热噪声。因此，热噪声是电子在导体内的无规热运动引起的，是布朗运动的一个典型例子。

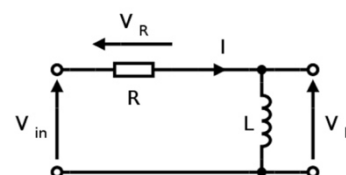
热力学系统：电阻-电感电路，

电阻为 R ，电感为 L ，外加电动势为 \mathcal{V} ， 电流为 i 。

等效电压： 导体内的离子振动对电子的散射（相当于液体介质分子对布朗颗粒的碰撞），产生的一个等效电压 $v(t)$

$$v(t) = -Ri + V(t)$$

等效电压 慢变部分 涨落电压



朗之万方程：

$$L \frac{di}{dt} = -Ri + V(t) + \mathcal{V} \quad \text{电磁学中的 } LR \text{ 电路方程}$$

对比布朗粒子的朗之万方程

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

比较可知，在变量代换后，两式完全等价

$$i \leftrightarrow v, \quad L \leftrightarrow m, \quad R \leftrightarrow \alpha, \quad \mathcal{V} \leftrightarrow \mathcal{F}, \quad V \leftrightarrow F$$

涨落电压 $V(t)$ 的关联时间 τ_c :

室温下: $\tau_c \sim 10^{-14}$ s

无线电微波的周期: 10^{-10} s

$V(t)$ 的时间关联函数:

$$\overline{V(t)V(t+\tau)} = 2RkT\delta(\tau)$$

将 $V(t)$ 作傅立叶变换:

$$V(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} V(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

$$V(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} V(t) e^{-i\omega t} dt$$

$$V(t) \text{ 是实数, } V^*(\omega) = V(-\omega)$$

$$\Rightarrow \overline{V(\omega)V^*(\omega')} = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint dt dt' \overline{V(t)V(t')} e^{-i\omega t} e^{i\omega' t'}$$

令 $t' = t + \tau$, 时间平移不变性

$$\Rightarrow \overline{V(\omega)V^*(\omega')} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\omega-\omega')t} dt \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \overline{V(t)V(t+\tau)} e^{i\omega'\tau}$$

将 $\overline{V(t)V(t+\tau)} = 2RkT\delta(\tau)$ 代入上式, 得

$$\overline{V(\omega)V^*(\omega')} = \frac{kTR}{\pi} \delta(\omega - \omega') \quad \text{尼奎斯(Nyquist)定理}$$

- 上式指出涨落电压的不同频率分量是统计独立的, 各频率电压涨落的方均值与电阻 R 和温度 T 成正比, 与频率无关, 称为白噪声、
- 白噪声的性质源于涨落电压的 δ 关联性质

2、激光制冷-多普勒冷却

热力学部分对获得低温的方法作了简略介绍, 激光致冷方法是其中之一。在冷原子物理中, 很多实验工作如原子钟, 囚禁离子原子, 都需要对粒子进行控制, 放慢它们的速度, 降低他们的温度, 提高测量精度, 随着激光技术的发展, 激光冷却已经广泛用于冷原子中。

激光制冷的原理：利用大量的光子阻碍原子运动，使其减速，从而降低了原子温度。物体的原子总是在不停地做无规则运动，运动越激烈，物体温度越高；反之，温度就越低。所以只要降低原子运动速度，就能降低物体温度。

激光制冷过程中原子和光子的动量交换。如果吸收和发射过程是反复多次，原子的平均运动速度，或者说原子的动能就会减少。由于一个原子的总体温度是原子平均动能的标志，因此，原子的平均运动速度的减小，相当于原子温度的降低。**光学粘胶**，即用光子将原子“粘”住。

布朗运动的例子：激光制冷-多普勒冷却

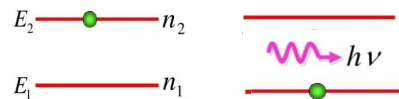
先介绍光的吸收和发射时光场对原子的辐射作用力。

为简单起见，考虑二能级原子。电子在能量不同的轨道之间跃迁时，原子会吸收或放出能量。处于激发态的电子不稳定，可以跃迁到离核较近的轨道上，同时释放出光能。释放出光能（光的频率）的大小决定于两轨道之间的能量差，其关系式为： $\hbar\omega_A = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ， ω_A 称为原子在能级 ε_2 和 ε_1 之间的**共振跃迁频率**。 ε_1 和 ε_2 表示原子的基态和激发态能级。

（1）自发辐射：

$\hbar\omega_A = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ 高能电子

自发向低能级跃迁，并发出光子



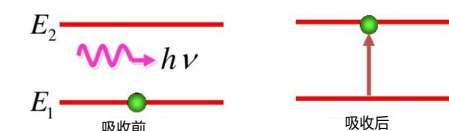
（2）受激辐射：

外来光子的频率满足 $\hbar\nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ，原子中处于高能级的电子在外来光子激发下向低能级跃迁而发光



（3）受激吸收：

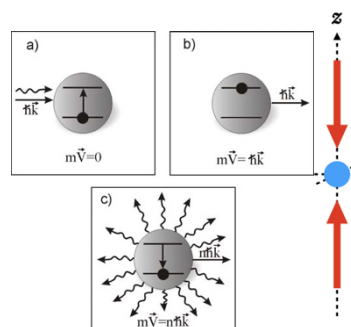
外来光子的频率满足 $\hbar\nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ，原子中处于低能级的电子在外来光子的激发下向高能级跃迁



吸收—辐射过程可以循环地进行

- 频率为 ω_L （接近 ω_A ）、波矢为 k_L 的激光投射在原子上

- 原子吸收能量为 $\hbar\omega_L$ 、动量为 $\hbar\mathbf{k}_L$ 的激光光子后将从能级 ε_1 跃迁到能级 ε_2 ，并获得动量 $\hbar\mathbf{k}_L$ 。
- 跃迁到能级 ε_2 的原子可以通过激光的诱导发生受激辐射或者自发辐射回到能级 ε_1 ，
- 再重新吸收激光光子而跃迁到能级 ε_2 。



通过受激辐射：

回到能级 ε_1 的原子发射能量为 $\hbar\omega_L$ 、动量为 $\hbar\mathbf{k}_L$ 的光子后，丧失了其在吸收中获得的动量。所以吸收—受激发射的循环不改变原子的动量。

通过自发辐射：回到能级 ε_1 的原子发射能量为 $\hbar\omega_A$ 、动量大小为 $\hbar\mathbf{k}_A$ 的光子，**但光子动量的方向是随机的，多次自发发射的平均值为零**。所以经过多次吸收—自发辐射循环的原子将从光场获得动量，其数值等于 $\hbar\mathbf{k}_L$ 乘以吸收—自发辐射循环的次数。

在高强度的激光作用下，激光光场对原子的平均辐射作用力：

即原子在单位时间内获得的动量为

$$\hbar\mathbf{k}_L \frac{\Gamma}{2}$$

- Γ 是能级 ε_2 的自发辐射系数(单位时间内从能级 ε_2 自发辐射的次数)，是原子的特征参量
- $1/\Gamma$ 等于原子处在激发能级 ε_2 的平均寿命。
- 由于 Γ 数值很大，激光光场对原子的平均辐射作用力是很强的。

如：Na 的黄线（ $2p - 1s$ 的跃迁）， $\Gamma^{-1} = 16 \times 10^{-9} \text{ s}$ ，光场对原子的辐射作用力导致的加速度约为 $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ，是重力加速度的 10^5 倍。

多普勒制冷的原理：

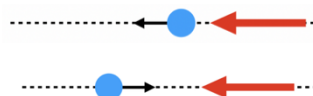
以 v_z 表示二能级原子在 z 方向的速度分量，设频率为 ω_L （略低于 ω_A ）分别沿 $\pm z$ 方向传播的两束激光投射在原子上

原子看到的激光频率：多普勒效应

对于传播方向与 v_z 相同和相反的激光，原子看到的激光频率分别为

$$\omega_L \left(1 - \frac{|v_z|}{c}\right) \quad \text{传播方向与 } v_z \text{ 相同的激光}$$

$$\omega_L \left(1 + \frac{|v_z|}{c}\right) \quad \text{传播方向与 } v_z \text{ 相反的激光}$$



由于 ω_L 低于 ω_A ，反向传播的光频更接近共振，原子将有更高的概率吸收反向传播的激光光子，并受到与其速度反向的**平均辐射作用力**。

- 原子速度不大的情形下，**平均辐射作用力 \bar{f}_z 表现为黏滞阻力**，即

$$\bar{f}_z = -\alpha v_z$$

- 当原子从 ε_2 通过**自发辐射**回到 ε_1 随机地发射动量大小为 $\hbar k$ 的光子时，会受到**方向不定**的反冲作用力。

- 反冲作用力的 z 分量 F_z 可正可负，正负具有相同的概率，平均值为零。所以原子 z 方向的运动方程为

$$m \frac{dv_z}{dt} = -\alpha v_z + F_z$$

如果考虑 $\pm x$ 、 $\pm y$ 、 $\pm z$ 方向传播的激光光束

原子的运动方程为：

$$m \frac{dv_i}{dt} = -\alpha v_i + F_i \quad i = x, y, z$$

布朗运动的朗之万方程

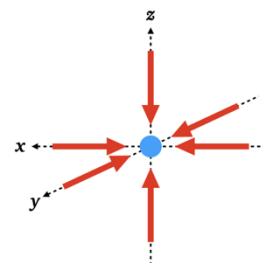
光学黏胶：是由于多普勒效应，激光光场对原子的运动形成由光子构成的一种黏滞介质。原子在光学黏胶中作布朗运动。

处在光学黏胶中的原子，与介质达到平衡：

$$\frac{\overline{p^2}}{2m} = \frac{1}{2} kT = \frac{D_p}{\gamma 2m}$$

平衡温度：

$$kT = \frac{D_p}{m\gamma} = \frac{D_p}{\alpha}$$



对 α 和 D_p 估算可知，多普勒效应所能获得的最低温度 T_D 约为：

$$kT_D = \frac{\hbar\Gamma}{2} \quad \text{称为多普勒极限}$$

对于卤金属原子， T_D 约为 $100 \mu\text{K}$ 的量级

Na: $T_D \sim 240 \mu\text{K}$

Ce: $T_D \sim 125 \mu\text{K}$

(三) 磁光陷阱

利用多普勒效应可以降低原子的平均动能或平衡温度

问题：但在光学黏胶中原子会扩散

磁光陷阱：把原子囚禁在狭小的空间区域（朱棣文，1987 年）

磁光陷阱利用激光和磁场，将中性原子冷却到极低的温度 ($\sim \mu\text{K}$)。磁光陷阱也是实现玻色-爱因斯坦凝聚 (BEC) 的基础。在磁光陷阱的基础上，加上蒸发冷却就可以将温度继续降低到 nK，最后实现 BEC。

热力学模型：以简化的一维模型为例介绍磁光陷阱的原理

沿 z 轴方向施加磁场 B_z ：

$$B_z = \lambda z \quad \lambda \text{ 为常数}$$

- 在 $z > 0$ 的区域磁场沿 z 方向，而在 $z < 0$ 的区域则沿 $-z$ 方向，磁场的大小随 $|z|$ 的增加而增加，在 $z = 0$ 处磁场为零

假设：原子基态：角动量为零，因而基态能级是非简并的

激发态的角动量：量子数 $j = 1$

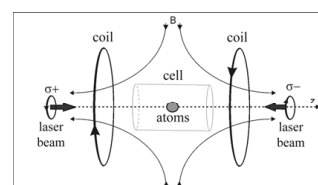
量子数 m_j 可以取 $-1, 0, 1$ 三个可能值

无外加磁场时：激发态能级 ε_2 的简并度为 3

有外磁场时，由于塞曼效应， ε_2 分裂为三个能级：

$$\varepsilon_{2,m_j} = \varepsilon_2 + \frac{e\hbar}{2m} B_z m_j \quad m_j = -1, 0, 1$$

- 在 $z > 0$ 的区域，能级 $\varepsilon_{2,-1} = \varepsilon_2 - \frac{e\hbar}{2m} |B_z|$ 的能量最低
- 在 $z < 0$ 的区域，能级 $\varepsilon_{2,1} = \varepsilon_2 - \frac{e\hbar}{2m} |B_z|$ 的能量最低



加激光光束：沿 $-z(+z)$ 方向传播

频率为 ω_L (ω_L 低于能级 $\varepsilon_2 - \frac{e\hbar}{2m}|B_z|$ 与能级 ε_1 之间共振频率)

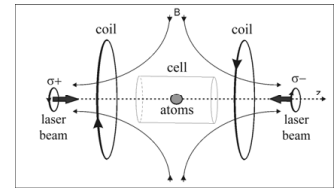
在 $z > 0$ 的区域：

- 处在能级 ε_1 的原子将吸收沿 $-z$ 方向传播光束中的光子跃迁到能级 $\varepsilon_{2,-1}$
- 然后通过自发辐射回到 ε_1 而完成 $\varepsilon_1 \rightleftharpoons \varepsilon_{2,-1}$ 的吸收—自发辐射循环。经过多次吸收—自发辐射循环，原子将受到 $-z$ 方向的平均辐射作用力。

在 $z < 0$ 区域

- 原子吸收沿 $+z$ 方向传播的光束中的光子. 经过多次 $\varepsilon_1 \rightleftharpoons \varepsilon_{2,1}$ 的吸收—自发辐射循环将受到 z 方向的平均辐射作用力。
- 由于 $|B_z|$ 随 z 的增加而增加，在一定范围， $|z|$ 愈大 $\varepsilon_{2,\pm 1} - \varepsilon_1$ 愈接近 $\hbar\omega_L$
- 相应的吸收概率也愈大，使平均辐射力与 z 呈线性关系 $-Kz$
- 再加上源于多普勒效应的黏性阻力，**原子所受的平**
均辐射力为

$$\overline{f_z} = -Kz - \alpha v_z$$



推广到三维空间，可得原子在磁光陷阱中所遵从的**朗之万方程**为

$$m \frac{dv_i}{dt} = -Kx_i - \alpha v_i + F_i(t) \quad i = x, y, z$$

- 外力 $\mathcal{F} = -Kx_i$ 形成简谐势 $\frac{1}{2}K(x^2 + y^2 + z^2)$

在简谐势阱中原子 x 方向的平均势能等于其平均动能。

推出，原子 x 方向位移平方的平均值可由下式确定：

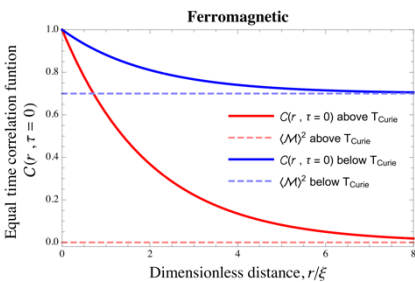
$$K\overline{x^2} = kT = \frac{D_p}{\alpha}$$

朱棣文于 1987 年首次建成的磁光陷阱囚禁了约 $10^7 \sim 10^8$ 个原子，实验测得磁光陷阱中原子的平衡温度远低于前述的多普勒极限温度，可达 μK 的量级。

在磁光陷阱中存在较多普勒制冷更为有效的冷却机制，如偏振梯度机制. 在偏振梯度机制的制冷过程中，原子自发辐射时的随机反冲不可避免. 反冲使原子变热. 原子发射动量为 $\hbar\mathbf{k}$ 的光子时获得的反冲能量为

$$E_R = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = k_B T_R$$

T_R 就是偏振梯度机制所能获得的极限温度. 对 Na, T_R 约 $2.4 \mu\text{K}$; 对 Ce, T_R 约 $0.13 \mu\text{K}$.



玻色凝聚:

降温: 激光冷却、磁光陷阱和蒸发冷却技术

1995 年实现了碱金属 ^{87}Rb 、 ^{23}Na 和 ^7Li 蒸气的玻色凝聚

↓	↓	↓
170nK	$2\mu\text{K}$	400nK
↙	↓	↘
$n = 2.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
10^3 个原子	5×10^5 个原子	10^3 个原子

处在介质中的布朗颗粒不断受到介质分子的碰撞而存在耗散与涨落，其运动遵从朗之万方程. 激光光场的场模和激活原子的电子在外界影响下也存在各自的耗散与涨落，光场与电子更彼此耦合，因而遵从耦合的朗之万方程. 用于研究非线性系统（流体力学、化学、生物等）的自组织过程.