热力学与统计物理

Thermodynamics and Statistical Physics

第十章 涨落理论
Ch.10 Fluctuation Theory

刘世东
Shidong Liu

School of Physics and Physical Engineering
Qufu Normal University

April 10, 2023

本章目录

1 涨落的准热力学理论

2 布朗运动理论

涨落

统计物理与热力学物理的联系:

宏观量是相应微观量在满足给定宏观条件的系统的所有可能的微观状态上的平均值, 数学表述为

$$\bar{B} = \sum_s B_s \rho_s \tag{1}$$

ρ_s 是系统处在微观态 s 的概率, B_s 是微观量 B 在 s 态的取值.

在任意时刻, 系统的物理量 B 不一定就处于 $\bar{B}$, 对平均值有一定偏差, 这种现象称之为涨落.

一般, 用偏差平方的平均值描述涨落, 即

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

正则系综的能量涨落, 巨正则系综的粒子数涨落均正比于 N.

涨落的准热力学理论

涨落的准热力学理论可以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.

根据涨落的准热力学理论给出的概率分布可以方便地计算涨落和涨落的关联.

说明:

1. 粒子数, 内能, 体积等热力学量存在相应微观量, 因此涨落的意义明确—式(1)和(2).
2. 温度和熵等热力学量的涨落, 应如下理解: 熵 $S\left(\bar{E},\bar{V}\right)$ 表示熵与系统的平均能量 $\bar{E}$ 和平均体积 $\bar{V}$ 的关系—其实就是热力学中熵与内能和体积的关系. 熵的偏差指的是: 当能量和体积取涨落值 E 和 V 时, 熵的涨落值为 $S\left(E,V\right)$ 与 $S\left(\bar{E},\bar{V}\right)$ 的差.

正则系综的涨落

正则系综: N , V , T 系统.

模型: 系统与热源接触达到平衡, 复合系统为孤立系统, 具有确定的能量和体积. 若系统的能量和体积有变化 ΔE , ΔV, 则源的能量和体积必然做出相应改变 ΔE_r , ΔV_r, 满足

$$\Delta E + \Delta E_r = 0\,, \quad \Delta V + \Delta V_r = 0 \tag{3}$$

设 $\bar{\Omega}_0$ 表示系统的能量和体积分别为 $\bar{E}$, $\bar{V}$ 时复合系统的微观状态数, 则复合系统的熵值 $\bar{S}_0$ 由玻尔兹曼关系给出

$$\bar{S}_0 = k \ln \bar{\Omega}_0 \tag{4}$$

当系统的能量和体积对其最该然值偏离 ΔE , ΔV 时, 复合系统的熵 S_0 和微观数 Ω_0 满足

$$S_0 = k \ln \Omega_0 \tag{5}$$

复合系统是孤立系统, 平衡系统下每一个可能的微观状态出现的概率相等 (等概率原理), 故系统能量为 $\bar{E}$, 体积为 $\bar{V}$ 的概率正比于 $\bar{\Omega}_0$, 而能量和体积偏离 $E=\bar{E}+\Delta E\,, V=\bar{V}+\Delta V$ 的概率与 Ω_0 成正比.

故能量偏差为 $\Delta E\,,\Delta V$ 的概率为

$$W \propto e^{\Delta S_0/k} \tag{6}$$

其中 $\Delta S_0=S_0-\bar{S}_0$, 表示复合系统在系统能量和体积偏差为 $\Delta E\,,\Delta V$ 时熵的偏差.

根据熵的广延量性质

$$\Delta S_0=\Delta S+\Delta S_r=\delta S+\delta S_r+\frac{1}{2}\left(\delta^2 S+\delta^2 S_r\right) \tag{7}$$

$\Delta S\,,\Delta S_r$ 表示系统和源的熵的偏差.

根据热动平衡判据, 复合系统平衡时

$$\delta S+\delta S_r=0 \tag{8}$$

故

$$\Delta S_0=\frac{1}{2}\left(\delta^2 S+\delta^2 S_r\right) \tag{9}$$

因为系统远远小于热源, 故

$$\Delta S_0 \simeq \frac{1}{2}\delta^2 S = \frac{1}{2}\left[-\frac{C_V}{T^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_V (\Delta V)^2\right] \tag{10}$$

故

$$W \propto e^{-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_V (\Delta V)^2} \tag{11}$$

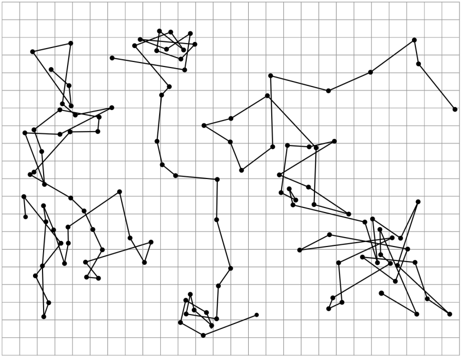
到这吧先.

注意: 广延量的涨落与粒子数 N 成正比, 而强度量的涨落则与粒子数 N 成反比, 但是二者的相对涨落都与粒子数 N 成反比.

布朗运动发现史

1827 年, 布朗在显微镜下观察到悬浮在液体上的花粉 (300 年以上的花粉) 在不停的无规则运动, 称之为布朗运动—宏观的微小颗粒 (尺寸在 $0.01 \sim 1\ \mu$m 量级) 在液体上/中的无规则运动.

50 年之后, 德尔索给出布朗运动的物理解释: 介质分子对颗粒撞击不均匀造成的. 之后, 爱因斯坦, 斯莫卢霍夫斯基, 朗之万给出了定量理论解释—咱看个动画.



朗之万理论

设颗粒质量为 m, 在时刻 t 的坐标为 $x(t)$, 介质分子施予颗粒的净作用力为 $f(t)$, 其他外力为 $\mathcal{F}(t)$ (如重力, 电磁力等). 则颗粒的动力学方程为

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = f(t) + \mathcal{F}(t) \tag{12}$$

作用力 $f(t)$ 可分为粘性力和涨落力. 其中粘性力在速率不大时可以表述为 $-\alpha v$, 其中 α 与粘性系数有关. 涨落力 $F(t)$ 来自于介质分子的碰撞, 瞬时时刻可正可负, 可大可小, 但是其平均值 $\bar{F} = 0$. 假设其他外力可以忽略不记, 据此, 时刻 t, 颗粒的动力学方程, 即朗之万方程

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = -\alpha\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + F(t) \tag{13}$$

经过变换, 上式可以写为

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\left(mx^2\right) - m\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2 = -\frac{1}{2}\alpha\frac{\mathrm{d}x^2}{\mathrm{d}t} + xF(t) \tag{14}$$

对上式进行平均 (求导跟平均操作顺序可以交换)：对于一维运动, 根据能均分定理, 粒子的动能的平均值为 $\frac{1}{2}kT$, 故上式变为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\overline{x^2} + \frac{\alpha}{m}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{x^2} - \frac{2kT}{m} = 0 \tag{15}$$

此微分方程的解为

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha}t + C_1 e^{-\frac{\alpha}{m}t} + C_2 \tag{16}$$

一般 α/m 的数值很大 $(10^7\ /\mathrm{s})$, 若进一步假设, $t=0$ 时刻, 颗粒坐标为 0, 则在 t 不大时, 解为

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha}t \tag{17}$$

扩散

扩散可以看作布朗运动的结果.

考虑一维扩散. 根据菲克定律

$$J = -D\nabla n \tag{18}$$

J 表示通量密度: 单位时间通过单位面积的粒子数, $n\left(x\,,t\right)$ 表示粒子数密度, D 为扩散系数.

根据连续性方程

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \tag{19}$$

故

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n \tag{20}$$

即扩散方程, 此方程的解为

$$n\left(x\,,t\right) = \frac{N}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \tag{21}$$

由此求得 x^2 的平均值为

$$\overline{x^2} = 2Dt \tag{22}$$

比较(17)与(22)式可得

$$D = \frac{kT}{\alpha} \tag{23}$$

称之为爱因斯坦关系.