

简单体系温度涨落的发散问题*

侯吉旋¹⁾²⁾ 王 鑫¹⁾ 黄 姍¹⁾ 林建军¹⁾ 万承兰¹⁾ 刘全慧^{1)†}

1) 湖南大学理论物理研究所和应用物理系, 长沙 410082)

2) 北京理工大学物理系, 北京 100081)

(2005 年 5 月 26 日收到, 2005 年 12 月 20 日收到修改稿)

平衡体系热力学推导涨落的前提是涨落必须很小, 如果得到一个发散的结果说明这一涨落是不可靠的. 对一些体系温度涨落的热力学结果, 在温度趋于绝对零度时是发散的, 这时必须用统计物理来处理. 对这些体系进行统计物理处理的结果表明, 涨落在温度趋于绝对零度时是趋于零的.

关键词: 热力学与统计物理, 涨落

PACC: 0500, 0540

1. 引 言

1988 年 Kittel^[1]认为, 根据定义温度就不可能发生涨落. 1989 年 Mandelbrot^[2]认为, 温度涨落是一个定义明确而且不可回避的概念. 在 1992 年, 温度涨落第一次在实验中被观测到, 不过其结果与正则系综中对温度涨落的解释并不完全一致^[3]. 已知文献给出的温度涨落都是准热力学的结果. 统计物理必须为这些结果提供微观解释, 事实上, 这些解释是存在的^[4,5]. 不过, 目前关于温度涨落的实验还很少, 并不能说明所有体系温度涨落的准热力学结果在全部的温度区间内都准确无误.

涨落的准热力学理论认为, 温度涨落符合下列公式:

$$\overline{(\Delta T)^2} = kT^2/C_v. \quad (1)$$

对于许多体系, 当温度 $T \rightarrow 0$ K 时, 定容热容量 C_v 趋于零的速度比 T^2 趋于零的速度快, 这样, 温度涨落就会发散. 这说明当温度下降到 $T \approx \Delta T$ 时, 再让体系的温度下降是不可能的, 这没有任何实验上的证据. 其实 (1) 式可能并不具普遍适用性. 一方面, 准热力学理论推导涨落的前提是涨落很小, 很大的温度涨落违背了导出它的前提; 另一方面, 在极低温时, 量子效应很明显, 而基于宏观热力学推导的温度

涨落 (1) 式要求单个体系的力学量都是连续的.

本文通过对理想气体、定域二能级体系、Einstein 固体等三个体系的处理, 用统计方法求得温度涨落. 结果表明, 当 $T \rightarrow 0$ K 时涨落的发散问题在本质上是不存在的, 而准热力学公式 (1) 只不过是温度较高时的一个近似结果.

2. 理论方法及理想气体中的涨落

考虑处于热力学平衡的两个体系 A_b 和 A , A_b 是热库, 它的温度由温度计 A 来测量. 热库体积为 V_b 、能量为 E_b , 含有 M 个粒子, 同时温度计的体积为 V 、能量为 E , 含有 N 个粒子. 把复合系统 $A_b \oplus A$ 处理为孤立体系, 使它的总能量 $E_0 = E_b + E$ 为一定值.

假设温度计和热库都是由理想气体构成, 令 $\Omega(E)$ 和 $\Omega_b(E_b)$ 分别为温度计能量为 E 、能壳厚度为 ΔE 以及热库能量为 E_b 、能壳厚度为 ΔE_b 范围内的微观状态数. 理想气体的微观状态数与能量之间存在下列关系^[6]:

$$\Omega(E) = \Delta E \left(\frac{2\pi\mu V^{2/3}}{h^2} \right)^{3N/2} E^{(3N/2)-1} \left(N \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) \right)^{-1}, \quad (2)$$

式中 μ 为单个理想气体分子的质量, $\Gamma(\xi)$ 为通常

* 教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-04-0762) 和湖南大学大学生创新训练计划 (批准号: 11-A(2004)) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qhliu@hnu.cn

的 Γ 函数.

根据统计力学基本原理, 概率 $P(E)dE$ 正比于在能量间隔 $(E, E+dE)$ 内的微观状态数, 考虑到这是个温度计和热库构成的复合系统, 于是

$$P(E)dE \propto \Omega(E) \times \Omega_b(E_b)dE \propto E^{(3N/2)-1} (E_0 - E)^{(3M/2)-1} dE. \quad (3)$$

将 (3) 式归一化后可写成

$$P(E)dE = \frac{1}{B(m, n)} \left(\frac{E}{E_0}\right)^{n-1} \left(1 - \frac{E}{E_0}\right)^{m-1} \frac{dE}{E_0} \quad (4)$$

式中 $B(m, n)$ 是 B 函数, $n \equiv 3N/2$, $m \equiv 3M/2$.

温度定义为

$$T = \frac{dE}{dS} = \frac{dE}{k \ln \Omega(E)}. \quad (5)$$

由此定义, 就可以得到复合系统的温度表达式

$$T_0 = \frac{E_0}{m + n - 1}. \quad (6)$$

由于 (3) 式给出了这个复合系统的统计权重, 由此可以计算出各个热力学量

$$\bar{f} = \int f(E) P(E) dE,$$

以及它们的涨落

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{f^2} - \bar{f}^2.$$

本文主要关注能量、熵和温度这几个热力学量的涨落. 在每次的测量中, 温度计体系的熵和温度分别为

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{h^3 N} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} Nk, \quad (7)$$

$$T = \frac{E}{n - 1}.$$

由 (3) 式可求出多次测量后的平均值及其涨落. 由此得到

$$\overline{(\Delta E)^2} = k^2 T_0^2 \frac{mn(m+n-1)}{(n-1)(m+n)(m+n+1)} \quad (8)$$

$$\overline{(\Delta S)^2} = k^2 n^2 [\Phi(1, n) - \Phi(1, m+n)], \quad (9)$$

$$\overline{(\Delta T)^2} = T_0^2 \frac{mn(m+n-1)}{(n-1)(m+n)(m+n+1)}, \quad (10)$$

式中 $\Phi(\eta, \xi)$ 表示 $\Gamma(\xi)/\Gamma(\xi)$ 的 η 阶导数. 注意到 n 和 m 都远大于 1, 而理想气体的等容热容量为一常数,

$$C_v = kn = \frac{3}{2} kN,$$

因此 (8)–(10) 式可以化简为

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{\alpha}{\alpha+1} kT_0^2 C_v, \quad (11)$$

$$\overline{(\Delta S)^2} = \frac{\alpha}{\alpha+1} kC_v, \quad (12)$$

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{\alpha}{\alpha+1} kT_0^2 / C_v, \quad (13)$$

式中

$$\alpha \equiv \frac{m}{n} = \frac{M}{N}$$

是标志热库与温度计之间相对大小的参量. 由于温度计和热库的地位是对等的, 由此, 可以由 (11)–(13) 式直接得出热库的涨落,

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{1}{\alpha+1} kT_0^2 C_v, \quad (14)$$

$$\overline{(\Delta S)^2} = \frac{1}{\alpha+1} kC_v, \quad (15)$$

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{1}{\alpha+1} kT_0^2 / C_v. \quad (16)$$

(11)–(13) 式以及 (14)–(16) 式表明, 当 $\alpha \rightarrow \infty$ 时, 即热库比温度计大得多时, 温度计中主要热力学量的涨落与准热力学理论中得到的涨落一致, 而热库中主要热力学量的涨落为零. 这也是热力学的必然后果. 此时热库的温度和温度计的平均温度相同, 都是 (6) 式所表示的. 由于热库和温度计之间的热接触, 必有能量在两者间流动. 很少量的能量对于热库不会导致太大的涨落, 而对于温度计, 必然会导致很大的涨落. 由此可见, 热力学第零定律指的是两个处于热平衡物体的平均温度相等, 但是它们的瞬时温度并不一定相等.

文献 [5] 对本理论方法有简单介绍并计算了理想气体的温度涨落.

3. 定域二能级系统的涨落

现在把热库和温度计中的粒子换成定域的二能级粒子 (如处于均匀磁场 B 中定域的自旋 $1/2$ 粒子). 温度计中含有 N 个粒子, 而热库中含有 M 个粒子. 两个体系组成一个封闭体系, 具有确定的总能量. 即整个系统有确定的处于高能级和处于低能级的粒子数. 假设整个体系有 n_0 个粒子处于高能级, 则体系总能量为

$$E_0 = \epsilon n_0, \quad (17)$$

式中 ϵ 为两能级之间的能量间隔. 这里把处于低能级粒子的能量定为零. 体系的微观状态数为

$$\Omega_0 = \frac{(N+M)!}{n_0 (N+M-n_0)!},$$

则整个体系的熵为

$$S_0 = k \ln \frac{(N+M)!}{n_0 (N+M-n_0)!}. \quad (18)$$

温度就可以由下式给出：

$$T = \left(\frac{\partial E_0}{\partial S_0} \right)_B = \frac{\epsilon}{k} \left[\ln \left(\frac{M + N - n_0}{n_0} \right) \right]^{-1}. \quad (19)$$

假设温度计中有 n 个粒子自旋向上,那么类似的讨论可以知道温度计和热库的微观状态数分别为

$$\frac{N!}{n!(N-n)!} \text{ 和 } \frac{M!}{(n_0-n)!(M-n_0+n)!}.$$

温度计的能量、熵、温度和热容量分别为

$$E_n = \epsilon n, \quad (20)$$

$$S_n = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad (21)$$

$$T_n = \frac{\epsilon}{k} \left[\ln \left(\frac{N-n}{n} \right) \right]^{-1}, \quad (22)$$

$$C_B = \left(\frac{\partial E_n}{\partial T_n} \right)_B = \left(\frac{\partial E_n}{\partial n} \right)_B / \left(\frac{\partial T_n}{\partial n} \right)_B. \quad (23)$$

温度计和热库的合微观状态数就是它们各自的微观状态数之积,

$$\Omega_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \frac{M!}{(n_0-n)!(M-n_0+n)!}. \quad (24)$$

由于温度计和热库之间可以进行热交换,因此 n 是一个可变量,

$$\max(0, n_0 - M) \leq n \leq \min(N, n_0). \quad (25)$$

总的微观状态数为

$$\Omega_0 = \sum_n \Omega_n. \quad (26)$$

由此可以求出温度计中的任意热力学量 f 的涨落

$$\overline{f^\beta} = \frac{\sum_n f_n^\beta \Omega_n}{\Omega_0}, \quad (27)$$

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{f^2} - \bar{f}^2.$$

首先给出能量的涨落

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2,$$

由(27)式可得

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{MN(M+N-n_0)n_0}{(M+N-1)(M+N)^2}. \quad (28)$$

注意到(19)式可以改写为

$$p \equiv \frac{n_0}{M+N} = \frac{1}{1 + e^{\epsilon/kT}}, \quad (29)$$

p 正好是 Fermi 统计中任意一个粒子向上的概率.于是(28)式成为

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{M}{(M+N-1)} Np(1-p). \quad (30)$$

除了必然出现的系数因子 $\frac{M}{(M+N-1)}$ 是标准的统计物理结果^[6].同时也说明我们的方法是可靠的.

在图1和图2中分别给出了温度计的熵涨落和温度涨落对体系温度的依赖关系,图中虚线代表用本文方法计算得出的结果,实线是准热力学理论的结果乘以因子 $\frac{\alpha}{\alpha+1}$ 后作出的曲线,其中 $\alpha \equiv \frac{M}{N}$.从图1可以看出,熵涨落与准热力学方法计算的结果符合相当好.从图2可以得出两个结论:(1)温度较高时,虚线和实线定性上一致;粒子数越多定量上的符合越好.(2)温度较低时,虚线随温度下降而趋于零,实线随温度下降而趋于无穷,虚线和实线定性上不符.

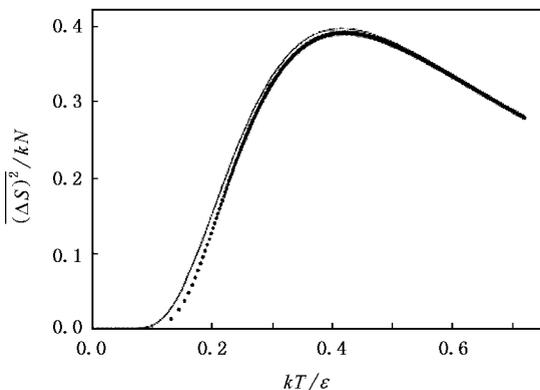


图1 温度计的熵涨落 虚线是用本文方法计算得出的结果,实线是准热力学结果 kC_B 乘以因子 $\frac{\alpha}{\alpha+1}$ 后作出的曲线.参数 $N = 200, M = 1800$

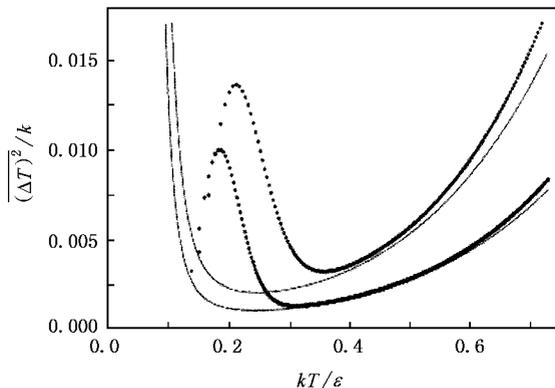


图2 温度计的温度涨落 虚线是用本文方法计算得出的结果,实线是准热力学结果 kT^2/C_B 乘以因子 $\frac{\alpha}{\alpha+1}$ 后作出的曲线.两组参数分别为 $N = 100, M = 900$ 和 $N = 200, M = 1800$

4. Einstein 固体的热力学涨落

把热库和温度计考虑成由 Einstein 固体构成.

温度计中含有 N 个固体分子,而热库中含有 M 个固体分子.每个分子都有 3 个频率相同的振动方向,因此可以考虑成 3 个相同的独立谐振子,每个谐振子的能级为

$$\varepsilon_i = \hbar\omega \left(i + \frac{1}{2} \right) \quad (i = 0, 1, 2, \dots). \quad (31)$$

ε_i 可以看成每个谐振子分得 i 份大小为 $\hbar\omega$ 的能量.

两个体系组成一个封闭体系,具有确定的总能量,即 $\sum i = n_0$ 为一定值.体系总能量为

$$E_0 = n_0 \hbar\omega + \frac{3}{2} (M + N) \hbar\omega. \quad (32)$$

由于要将这么大的能量分配到 $(M + N)$ 个振子上,体系的微观状态数为

$$\Omega_0 = \frac{(3N + 3M + n_0 - 1)!}{n_0! (3N + 3M - 1)!},$$

则整个体系的熵为

$$S_0 = k \ln \frac{(3N + 3M + n_0 - 1)!}{n_0! (3N + 3M - 1)!}. \quad (33)$$

温度就可以由下式给出:

$$T = \left(\frac{\partial E_0}{\partial S_0} \right)_B = \frac{\hbar\omega}{k} \left[\ln \left(\frac{3M + 3N + n_0}{n_0} \right) \right]^{-1}. \quad (34)$$

假设温度计中有 n 份大小为 $\hbar\omega$ 的能量,那么类似地可以知道温度计和热库的微观状态数分别为 $\frac{(3N + n - 1)!}{n! (3N - 1)!}$ 和 $\frac{(3M + n_0 - n - 1)!}{(n_0 - n)! (3M - 1)!}$. 温度计的能量、熵、温度和热容量分别为

$$E_n = n\hbar\omega + \frac{3}{2} N\hbar\omega, \quad (35)$$

$$S_n = k \ln \frac{(3N + n - 1)!}{n! (3N - 1)!}, \quad (36)$$

$$T_n = \frac{\hbar\omega}{k} \left[\ln \left(\frac{3N + n}{n} \right) \right]^{-1}, \quad (37)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E_n}{\partial T_n} \right)_v = \left(\frac{\partial E_n}{\partial n} \right)_v \left/ \left(\frac{\partial T_n}{\partial n} \right)_v \right. \quad (38)$$

温度计和热库的合微观状态数就是它们各自的微观状态数之积,

$$\Omega_n = \frac{(3N + n - 1)! (3M + n_0 - n - 1)!}{n! (3N - 1)! (n_0 - n)! (3M - 1)!}. \quad (39)$$

由于温度计和热库之间可以进行热交换,总的微观状态数为

$$\Omega_0 = \sum_{n=0}^{n_0} \Omega_n. \quad (40)$$

由此可以求出温度计中的任意热力学量 f 的涨落

$$\overline{f^\beta} = \frac{\sum_{n=0}^{n_0} f_n^\beta \Omega_n}{\Omega_0},$$

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{f^2} - \overline{f}^2. \quad (41)$$

首先给出能量的涨落

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2,$$

由(41)式可得

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{MN(3M + 3N + n_0)n_0}{(3M + 3N + 1)(M + N)^2}. \quad (42)$$

注意到(34)式可以改写为

$$p \equiv \frac{n_0}{3(M + N)} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \quad (43)$$

p 正好是 Bose 统计中的频率为 ω 状态上的平均占有率.于是(42)式成为

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{3M}{(3M + 3N + 1)} (3N)_p (1 + p). \quad (44)$$

除了必然出现的系数因子 $\frac{3M}{(3M + 3N + 1)}$,是标准的统计物理结果^[6].同时也说明我们的方法是可靠的.

在图 3 和图 4 中分别给出了温度计的熵涨落和温度涨落对体系温度的依赖关系,图中虚线代表用本文的方法计算得出的结果,实线是涨落的准热力学理论的结果并乘以因子 $\frac{\alpha}{\alpha + 1}$ 后作出的曲线.从图 3 可以看出,熵涨落与准热力学方法计算的结果符合得相当好.从图 4 可以得出两个结论(1)温度较高时,虚线和实线定性上一致,粒子数越多定量上的符合越好.(2)温度较低时,虚线随温度下降而趋于零,实线随温度下降而趋于无穷,虚线和实线定性上不符.

Einstein 固体的涨落也与涨落的准热力学理论符合得比较好.但是当温度趋于绝对零度时,和定域二能级系统类似,Einstein 固体的温度涨落是趋于零

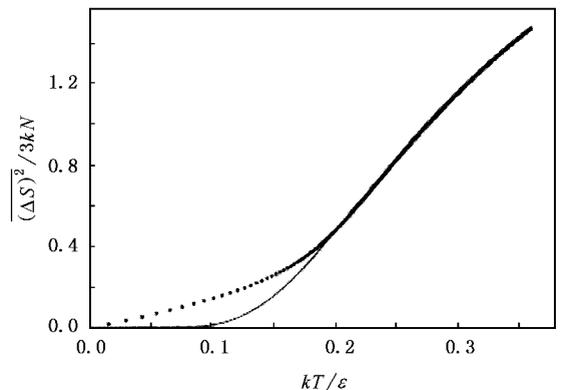


图 3 Einstein 固体温度计的熵涨落.虚线是用本文方法计算得出的结果,实线是准热力学结果 kC_v 乘以因子 $\frac{\alpha}{\alpha + 1}$ 后作出的曲线.参数 $N = 200, M = 1800$.在温度较小时,虚线和实线定量上的差别是由于粒子数较小引起的

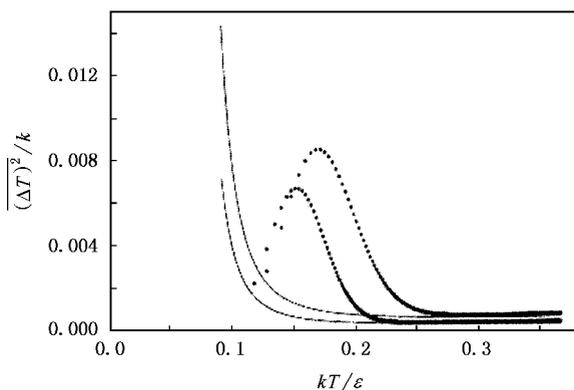


图 4 Einstein 固体温度计的温度涨落 虚线是用本文方法计算得出的结果,实线是准热力学结果 kT^2/C_v 乘以因子 $\frac{\alpha}{\alpha+1}$ 后作出的曲线. 两组参数分别为 $N=100, M=900$ 和 $N=200, M=1800$

的,而准热力学理论给出的温度涨落是发散的.

5. 讨论和结论

一般而言,不仅温度涨落不是一个简单的问题,就连纳米尺度以及亚纳米尺度下温度的定义也是很困难的^[7,8].各种理论(如系综理论和准热力学理论)所得出的温度涨落结果也不一致.特别是准热力学理论在推导涨落时,已经假设系统的热力学量都是连续的,而且准热力学结果只是温度涨落本身最低级的非平凡项,因此理想气体的温度涨落与准热力学理论符合得很好.对于定域二能级系统和 Einstein 固体,随着温度降低,量子效应显著起来,准热力学理论就不再适用.用统计的方法重新推导的结果表明,当温度趋于绝对零度时,温度涨落趋于零.

- [1] Kittel C 1988 *Phys. Today* (5) 93
 [2] Mandelbrot B B 1989 *Phys. Today* (1) 77
 [3] Chui T C P, Swanson D R, Adriaans M J *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **69** 3005
 [4] Prosper H B 1984 *Am. J. Phys.* **52** 629

- [5] Phillis G D J 1993 *Am. J. Phys.* **61** 54
 [6] Pathria R K 2001 *Statistical Mechanics* (2nd ed) (Singapore: Elsevier)
 [7] Hartmann M, Mahler G, Hess O 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 080402
 [8] Hartmann M, Mahler G, Hess O 2004 *Phys. Rev. E* **70** 066148

On the divergence problem of temperature fluctuations in simple systems^{*}

Hou Ji-Xuan^{1,2)} Wang Xin¹⁾ Huang Shan¹⁾ Lin Jian-Jun¹⁾
Wan Cheng-Lan¹⁾ Liu Quan-Hui^{1)†}

¹⁾ *School for Theoretical Physics, Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082, China*

²⁾ *Department of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*

(Received 26 May 2005 ; revised manuscript received 20 December 2005)

Abstract

The presupposition of deriving the fluctuation from equilibrium thermodynamics is that the fluctuation must be small, yet for some systems the derived temperature fluctuations are divergent as the temperature approaches 0 K. For such fluctuations, the statistical physics has to be utilized to yield the correct results. Our results show that the fluctuations go to zero as the temperature approaches 0 K.

Keywords : thermodynamics and statistical physics, fluctuations

PACC : 0500, 0540

^{*} Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-04-0762) and the Student Innovation Training Program of Hunan University, China (Grant No. 11-6(2004)).

[†] Corresponding author. E-mail : qlhliu@hnu.cn