# 非 平 衡 统 计 物 理

主讲：王延颋　　wangyt@itp.ac.cn

助教：程子奇　　chengziqi@itp.ac.cn

周二、四：13:30-15:10

玉泉路教学楼 604

# 三、涨落–耗散定理

**1. 线性响应区域** $\bar{A}(t,\lambda f)=\lambda\bar{A}(t,f)$ $\Delta\bar{A}(t)=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t'\chi(t-t')f(t')+O(f^2)$

**2. 昂萨格回归假设**

近平衡条件下，宏观非平衡扰动的弛豫与平衡态微观自发涨落的回归遵从相同的规律。

因此无法区分系统内部自发的涨落和外部引发的对平衡态的小偏离。

$$\frac{\Delta\bar{A}(t)}{\Delta\bar{A}(0)}=\frac{C(t)}{C(0)}$$

$$C(t)=\langle\delta A(0)\delta A(t)\rangle=\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}\mathrm{d}t_0\delta A(t_0)\delta A(t_0+t)$$

$$\delta A(t)=A(t)-\langle A\rangle \qquad \Delta\bar{A}(t)=\bar{A}(t)-\langle A\rangle=\bar{\delta}A(t)$$

**3. 涨落-耗散定理** $\Delta\bar{A}(t)\equiv\bar{A}(t)-\langle A\rangle=\beta f\langle\delta A(0)\delta A(t)\rangle+O(f^2)$

**4. 线性响应理论**

$$\chi(t)=\begin{cases}-\beta\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\delta A(0)\delta A(t)\rangle & t>0\\ 0 & t<0\end{cases}$$

# 四、不可逆过程的线性热力学

## 1. 最大熵原理

系统处于热力学平衡态时熵达到最大。 $S \equiv S\left(X_i\right)$ $\dfrac{\partial S}{\partial X_i} = 0$

吉 布 斯 关 系： $dS = \sum_i F_i dX_i$

流： $J_i = \dfrac{dX_i}{dt}$ 亲 和 力： $\mathbf{\Gamma}_i = \nabla F_i$ 熵 源： $\sigma_S = \sum_i \mathbf{\Gamma}_i \cdot \mathbf{J}_i$

熵 产 生： $\dfrac{dS_{\text{int}}}{dt} = \int_V \sigma_S d\mathbf{r}$ 不可逆现象严格对应于正的熵产生，也称作耗散现象。

## 2. 线性响应

流对亲和力的局域瞬时的响应。 $J_i\left(\mathbf{r},t\right) = \sum_k L_{ik}\Gamma_k\left(\mathbf{r},t\right)$

其中运动系数： $L_{ik}\left(F_1, F_2, \cdots\right) = \dfrac{\partial J_i}{\partial \Gamma_k}$

## 3. 倒易关系

运动系数具有相同或者相反宇称。 $L_{ik}=\varepsilon_i\varepsilon_k L_{ki}$

倒易关系存在的根源在于微观运动方程的时间反演对称性。

## 4. 最小熵产生定理

非平衡稳态对应于最小的熵产生。

$$\frac{\mathrm{dP}_S}{\mathrm{d}t}\le 0 \qquad\qquad P_S\equiv\frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{int}}}{\mathrm{d}t}=\int_V\sigma_S\mathrm{d}V\ge 0$$

# 五、非平衡系统的统计描述

## 1. 刘维尔方程

相空间中的微观状态代表点随时间的演化类似于不可压缩流体。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\left\{H, f\right\} = -i\hat{L}f \qquad \left\{H, f\right\} \equiv \sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial f}{\partial p_i}\right) \qquad \hat{L}\bullet = -i\left\{H, \bullet\right\}$$

刘维尔方程可以等价写成

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u}\cdot\nabla \qquad \mathbf{u} = \left\{\dot{q}_1, \cdots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \cdots, \dot{p}_{3N}\right\}$$

## 2. 宏观变量随时间演化的两种表象

$$\left\langle A(t)\right\rangle = \int A(q, p)\, f(q, p, t)\,\mathrm{d}q\mathrm{d}p = \int A(q, p)\, e^{-i\hat{L}t} f(q, p)\,\mathrm{d}q\mathrm{d}p$$

$$\left\langle A(t)\right\rangle = \int A(q, p, t)\, f(q, p)\,\mathrm{d}q\mathrm{d}p = \int e^{i\hat{L}t} A(q, p)\, f(q, p)\,\mathrm{d}q\mathrm{d}p$$

**3. 约化分布函数** $$f^{(n)}\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1,\cdots,\mathbf{r}_n,\mathbf{p}_n,t\right)=\frac{1}{(N-n)!h^{3N}}\int f\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1,\cdots,\mathbf{r}_N,\mathbf{p}_N,t\right)\mathrm{d}\Omega_{n+1}\cdots\mathrm{d}\Omega_N$$

$$\begin{cases} f^{(1)}\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1,t\right)=\dfrac{1}{(N-1)!h^{3N}}\displaystyle\int f\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1,\cdots,\mathbf{r}_N,\mathbf{p}_N,t\right)\mathrm{d}\Omega_2\cdots\mathrm{d}\Omega_N \\ f^{(2)}\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{p}_2,t\right)=\dfrac{1}{(N-2)!h^{3N}}\displaystyle\int f\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1,\cdots,\mathbf{r}_N,\mathbf{p}_N,t\right)\mathrm{d}\Omega_3\cdots\mathrm{d}\Omega_N \end{cases}$$

$$\int f^{(1)}\mathrm{d}\Omega_1=N,\quad \int f^{(2)}\mathrm{d}\Omega_1\mathrm{d}\Omega_2=N\left(N-1\right),\quad \int f^{(2)}\mathrm{d}\Omega_2=\left(N-1\right)f^{(1)}$$

没有相互作用的刘维尔方程： $$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}+\mathbf{v}_1\cdot\nabla_{\mathbf{r}_1}f^{(1)}+\mathbf{F}_1\cdot\nabla_{\mathbf{p}_1}f^{(1)}=0$$

BBKGY hierarchy：
$$\begin{aligned}
&\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}+\mathbf{v}_1\cdot\nabla_{\mathbf{r}_1}f^{(1)}+\mathbf{F}_1\cdot\nabla_{\mathbf{p}_1}f^{(1)}+\int\mathbf{F}_{12}\cdot\nabla_{\mathbf{p}_1}f^{(2)}d\Omega_2=0\\
&\frac{\partial f^{(2)}}{\partial t}+\mathbf{v}_1\cdot\nabla_{\mathbf{r}_1}f^{(2)}+\mathbf{v}_2\cdot\nabla_{\mathbf{r}_2}f^{(2)}+\left(\mathbf{F}_1+\mathbf{F}_{12}\right)\cdot\nabla_{\mathbf{p}_1}f^{(2)}+\left(\mathbf{F}_2+\mathbf{F}_{21}\right)\cdot\nabla_{\mathbf{p}_2}f^{(2)}+\int\left(\mathbf{F}_{13}\cdot\nabla_{\mathbf{p}_1}f^{(3)}+\mathbf{F}_{23}\cdot\nabla_{\mathbf{p}_2}f^{(3)}\right)d\Omega_3=0\\
&\vdots
\end{aligned}$$

弗拉索夫方程： $$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}+\mathbf{v}_1\cdot\nabla_{\mathbf{r}_1}f^{(1)}+\left[\mathbf{F}_1+\int\mathbf{F}_{12}f^{(1)}\left(\mathbf{r}_2,\mathbf{p}_2,t\right)d\Omega_2\right]\cdot\nabla_{\mathbf{p}_1}f^{(1)}=0$$

**弗拉索夫方程和刘维尔方程一样具有时间反演不变的性质，不可以描述不可逆过程！**