非平衡统计物理

王延颋

2019 年 10 月 21 日

7. 输运系数

运动方程（玻尔兹曼方程等）也称为输运方程，是非线性的积分微分方程，难以直接求解。为此，可以做两个线性化近似。第一个是**弛豫时间近似**（relaxation time approximation），假设碰撞的主要后果是在碰撞时间尺度内，产生趋向于局域平衡分布的弛豫。当外力的大小和梯度不显著时，运动方程的解相对于局域平衡分布的偏离不大，因此可以用一阶扰动进行求解。第二个是对扰动进行线性化近似，从而得到运动方程的解析解并计算运动系数。

7.1. 弛豫时间近似

经典体系的两体碰撞过程中守恒量为质量、动量和动能，相应的局域变量为局域密度 $n(\mathbf{r},t)$，局域平均速度 $u(\mathbf{r},t)$ 和局域温度 $T(\mathbf{r},t)$。局域平衡分布函数为

$$f^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)=n(\mathbf{r},t)\left(2\pi mk_{\mathrm{B}}T(\mathbf{r},t)\right)^{-3/2}\exp\left(-\frac{\left|\mathbf{p}-m\mathbf{u}(\mathbf{r},t)\right|^2}{2mk_{\mathrm{B}}T(\mathbf{r},t)}\right) \tag{7.1}$$

其中 m 为单粒子质量。

对于洛伦兹气体，动量的模而非动量本身是守恒量，平均速度 $\mathbf{u}=0$，局域平衡分布函数为

$$f^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)=n(\mathbf{r},t)\left(2\pi mk_{\mathrm{B}}T(\mathbf{r},t)\right)^{-3/2}\exp\left(-\frac{p^2}{2mk_{\mathrm{B}}T(\mathbf{r},t)}\right) \tag{7.2}$$

根据弛豫时间近似，运动方程的碰撞项可以做线性近似

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}}\simeq-\frac{f-f^{(0)}}{\tau(\mathbf{v})} \tag{7.3}$$

该近似保证了对平衡态的偏离 $\Delta f\equiv f-f^{(0)}$ 以 $\exp(-t/\tau)$ 的形式衰减。从而运动方程近似为

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}}f+\mathbf{F}\cdot\nabla_{\mathbf{p}}f=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau(\mathbf{v})} \tag{7.4}$$

其中 $\tau(\mathbf{v})$ 是向局域平衡演化的弛豫时间。对分布函数的线性近似

$$f \simeq f^{(0)} + f^{(1)}, \quad f^{(1)} \ll f^{(0)} \tag{7.5}$$

进一步将运动方程简化为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = -\frac{f^{(1)}}{\tau(\mathbf{v})} \tag{7.6}$$

7.2. 洛伦兹气体的运动系数

考虑温度梯度和化学势梯度，但是无外力作用下的洛伦兹气体。局域温度$T(\mathbf{r})$和局域化学势$\mu(\mathbf{r})$满足关系

$$\exp\left(\frac{\mu(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})}\right) = h^3 n(\mathbf{r})\left(2\pi m k_{\mathrm{B}} T(\mathbf{r})\right)^{-3/2} \tag{7.7}$$

其中$n(\mathbf{r})$是局域密度。局域平衡分布为麦克斯韦－玻尔兹曼分布：

$$f^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{p}) = n(\mathbf{r})\left(2\pi m k_{\mathrm{B}} T(\mathbf{r})\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_{\mathrm{B}} T(\mathbf{r})}\right) = h^{-3} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu(\mathbf{r})}{k_{\mathrm{B}} T(\mathbf{r})}\right) \tag{7.8}$$

其中$\varepsilon = \dfrac{p^2}{2m}$。没有外力的情形下运动方程为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau(\mathbf{v})} \tag{7.9}$$

进一步由式(7.5)作线性近似，因为式(7.8)满足$\dfrac{\partial f^{(0)}}{\partial t} = 0$，得到

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} = -\frac{f^{(1)}}{\tau(\mathbf{v})} \tag{7.10}$$

上式的稳定解为

$$f^{(1)} = -\tau(\mathbf{v})\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} \tag{7.11}$$

粒子流和能量流可以由分布函数积分得到：

$$\begin{cases} \mathbf{J}_N = \int f \mathbf{v} \mathrm{d}\mathbf{p} \\ \mathbf{J}_E = \int f \mathbf{v} \varepsilon \mathrm{d}\mathbf{p} \end{cases} \tag{7.12}$$

其中$f \simeq f^{(0)} + f^{(1)}$。由于对称性，$f^{(0)}$对于流没有贡献。根据式(7.8)，有

$$\nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} = -\frac{1}{k_{\mathrm{B}}} f^{(0)} \left(\nabla_{\mathbf{r}} \left(-\frac{\mu}{T} \right) + \varepsilon \nabla_{\mathbf{r}} \left(\frac{1}{T} \right) \right) \tag{7.13}$$

上式代入式(7.11)得到

$$f^{(1)} = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}} \tau(\mathbf{v}) \mathbf{v} f^{(0)} \left(\nabla_{\mathbf{r}} \left(-\frac{\mu}{T} \right) + \varepsilon \nabla_{\mathbf{r}} \left(\frac{1}{T} \right) \right) \tag{7.14}$$

上式代入式(7.12)得到

$$\begin{cases} \mathbf{J}_N = \dfrac{1}{3k_{\mathrm{B}}} \displaystyle\int \tau(\mathbf{v}) v^2 f^{(0)} \left(\nabla_{\mathbf{r}} \left(-\dfrac{\mu}{T} \right) + \varepsilon \nabla_{\mathbf{r}} \left(\dfrac{1}{T} \right) \right) d\mathbf{p} \\ \mathbf{J}_E = \dfrac{1}{3k_{\mathrm{B}}} \displaystyle\int \varepsilon \tau(\mathbf{v}) v^2 f^{(0)} \left(\nabla_{\mathbf{r}} \left(-\dfrac{\mu}{T} \right) + \varepsilon \nabla_{\mathbf{r}} \left(\dfrac{1}{T} \right) \right) d\mathbf{p} \end{cases} \tag{7.15}$$

其中分母中的 3 来源于三维方向的全同性。对比线性响应公式

$$\begin{cases} \mathbf{J}_N = L_{NN} \nabla \left(-\dfrac{\bar{\mu}}{T} \right) + L_{NE} \nabla \left(\dfrac{1}{T} \right) \\ \mathbf{J}_E = L_{EN} \nabla \left(-\dfrac{\bar{\mu}}{T} \right) + L_{EE} \nabla \left(\dfrac{1}{T} \right) \end{cases} \tag{7.16}$$

得到运动系数

$$\begin{cases} L_{NN} = \dfrac{1}{3k_{\mathrm{B}}} \displaystyle\int \tau(\mathbf{v}) v^2 f^{(0)} \mathrm{d}\mathbf{p} \\ L_{NE} = L_{EN} = \dfrac{1}{3k_{\mathrm{B}}} \displaystyle\int \tau(\mathbf{v}) v^2 \varepsilon f^{(0)} \mathrm{d}\mathbf{p} \\ L_{EE} = \dfrac{1}{3k_{\mathrm{B}}} \displaystyle\int \tau(\mathbf{v}) v^2 \varepsilon^2 f^{(0)} \mathrm{d}\mathbf{p} \end{cases} \tag{7.17}$$

中间的式子 $L_{NE} = L_{EN}$ 验证了昂萨格对易关系。

为了求解上式，需要知道 $\tau(\mathbf{v})$。简单起见，假设弛豫时间不依赖于速度，即 $\tau(\mathbf{v}) = \tau$ 是常数。把式(7.8)的 $f^{(0)}$ 的表达式代入上式，运用高斯积分，可以求解得到

$$\begin{cases} L_{NN} = \dfrac{n\tau T}{m} \\ L_{NE} = L_{EN} = \dfrac{5}{2} \dfrac{n\tau}{m} k_{\mathrm{B}} T^2 \\ L_{EE} = \dfrac{35}{4} \dfrac{n\tau}{m} k_{\mathrm{B}}^2 T^3 \end{cases} \tag{7.18}$$

从这组解可以算出洛伦兹气体的一系列输运系数：

（1）电导率：

$$\sigma = \frac{q^2}{T} L_{NN} = \frac{nq^2 \tau}{m} \tag{7.19}$$

（2）扩散系数：

$$D=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T L_{NN}=\frac{k_{\mathrm{B}}T\tau}{m} \tag{7.20}$$

（3）热导率：

$$\kappa=\frac{1}{T^2}\frac{L_{EE}L_{NN}-L_{NE}L_{EN}}{L_{NN}}=\frac{5}{2}\frac{nk_{\mathrm{B}}^2T\tau}{m} \tag{7.21}$$

7.3. 电导率

以下从玻尔兹曼方程出发研究更广泛的电导率的性质。假设经典气体中的全同粒子具有质量m和电荷q，在恒定外电场$\mathbf{E}$的作用下，具有电中性（因此粒子密度n是均匀的）和均匀温度T。当弛豫时间不依赖于速度时，实际上没有必要从玻尔兹曼方程进行推导，只需要考虑带电粒子的平均速度的运动方程：

$$m\frac{\mathrm{d}\langle\mathbf{v}\rangle}{\mathrm{d}t}+m\frac{\langle\mathbf{v}\rangle}{\tau}=q\mathbf{E} \tag{7.22}$$

其中左边第二项时正比于平均速度的“流体摩擦”项。稳态下的平均速度于是等于

$$\langle\mathbf{v}\rangle=\frac{q\tau}{m}\mathbf{E} \tag{7.23}$$

这个 **Drude 模型**的迁移率

$$\mu_{\mathrm{D}}=\frac{q\tau}{m} \tag{7.24}$$

根据电导率和迁移率的关系

$$\sigma=nq\mu_{\mathrm{D}} \tag{7.25}$$

可以得到与洛伦兹气体相同的电导率，称为 Drude-Lorentz 公式：

$$\sigma=\frac{nq^2\tau}{m} \tag{7.26}$$

考虑依赖于速度的弛豫时间，需要对玻尔兹曼方程进行求解。下面为了简化数学推导，依然假设$\tau(\mathbf{v})=\tau$与速度无关。玻尔兹曼方程式(7.4)简化成

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}}f+\mathbf{F}\cdot\nabla_{\mathbf{p}}f=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau(\mathbf{v})} \tag{7.27}$$

其中$f^{(0)}$就是全局平衡的麦克斯韦－玻尔兹曼分布

$$f^{(0)}=f_0(\mathbf{p})=n(2\pi mk_{\mathrm{B}}T)^{-3/2}\exp\left(-\frac{p^2}{2mk_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{7.28}$$

当外电场很小时，可以作线性近似 $f \simeq f^{(0)} + f^{(1)}$，从而有

$$\begin{cases} \dfrac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} = 0 \\ \dfrac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}} f^{(1)} + q\mathbf{E}\cdot\nabla_{\mathbf{p}} f_0 = -\dfrac{f^{(1)}}{\tau} \end{cases} \tag{7.29}$$

上面第二式的均匀稳定解为

$$f^{(1)} = -q\tau\mathbf{E}\cdot\nabla_{\mathbf{p}} f_0 \tag{7.30}$$

从而电流

$$\mathbf{J} = q\int f\mathbf{v}d\mathbf{p} = q\int f_0\mathbf{v}d\mathbf{p} - q^2\tau\int \mathbf{v}\left(\mathbf{E}\cdot\nabla_{\mathbf{p}}\right) f_0 \mathrm{d}\mathbf{p} \tag{7.31}$$

因为平衡态没有净电流，上式右边第一项为 0。由

$$\nabla_{\mathbf{p}} f_0 = -\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\mathbf{v}f_0 \tag{7.32}$$

得到

$$\mathbf{J} = \frac{q^2\tau}{k_{\mathrm{B}}T}\int \mathbf{v}\left(\mathbf{v}\cdot\mathbf{E}\right) f_0 \mathrm{d}\mathbf{p} \tag{7.33}$$

对于各向同性的体系，根据欧姆定律 $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$，得到电导率

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{k_{\mathrm{B}}T}\left\langle v_\alpha^2\right\rangle \tag{7.34}$$

其中 $\left\langle v_\alpha^2\right\rangle$ 是沿外场方向的速率平方的系综平均。由能量均分定理可知 $\left\langle v_\alpha^2\right\rangle = \dfrac{k_{\mathrm{B}}T}{m}$，因此

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m} \tag{7.35}$$

得到与 Drude-Lorentz 公式(7.26)完全相同的结果，只是从玻尔兹曼方程出发的推导可以扩展到更广泛的 $\tau(\mathbf{v})$ 的情况。

7.4. 扩散系数

以下从玻尔兹曼方程出发对洛伦兹气体的扩散系数进行微观描述。考虑洛伦兹气体处于均一温度 T，具有密度梯度，并且没有施加外力。该体系的局域平衡分布为麦克斯韦－玻尔兹曼分布

$$f^{(0)}\left(\mathbf{r},\mathbf{p}\right) = n\left(\mathbf{r}\right)\left(2\pi m k_{\mathrm{B}}T\right)^{-3/2}\exp\left(-\frac{p^2}{2mk_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{7.36}$$

由弛豫时间近似，洛伦兹气体的运动方程为

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}} f=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau} \tag{7.37}$$

由线性近似 $f\simeq f^{(0)}+f^{(1)}$，可得

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t}=0 \tag{7.38}$$

和

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}+\mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)}=-\frac{f^{(1)}}{\tau} \tag{7.39}$$

式(7.39)的稳定解为

$$f^{(1)}=-\tau\mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} \tag{7.40}$$

因为温度是均一的，对 $\mathbf{r}$ 的梯度只取决于局域密度 $n(\mathbf{r})$，因此

$$f^{(1)}=-\tau\frac{\partial f^{(0)}}{\partial n}\mathbf{v}\cdot\nabla n \tag{7.41}$$

粒子的密度流

$$\mathbf{J}_N(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})\langle\mathbf{v}\rangle=\int f(\mathbf{r},\mathbf{p})\mathbf{v}d\mathbf{p} \tag{7.42}$$

由线性近似 $f\simeq f^{(0)}+f^{(1)}$ 以及式(7.41)，可得

$$\mathbf{J}_N(\mathbf{r})=\int f^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{p})\mathbf{v}d\mathbf{p}-\tau\int\mathbf{v}(\mathbf{v}\cdot\nabla n)\frac{\partial f^{(0)}}{\partial n}d\mathbf{p} \tag{7.43}$$

由对称性，上式右边第一项为零，第二项根据

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial n}=\frac{f^{(0)}}{n(\mathbf{r})} \tag{7.44}$$

可得

$$\mathbf{J}_N(\mathbf{r})=-\tau\frac{1}{n(\mathbf{r})}\int\mathbf{v}(\mathbf{v}\cdot\nabla n)f^{(0)}d\mathbf{p} \tag{7.45}$$

由菲克定律 $\mathbf{J}_N=-D\cdot\nabla n$ 可知

$$D=\tau\langle v_\alpha^2\rangle=\frac{k_{\mathrm{B}}T\tau}{m} \tag{7.46}$$

由式(7.46)和式(7.24)得到爱因斯坦关系

$$\frac{D}{\mu_{\mathrm{D}}}=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{q} \tag{7.47}$$