

非 平 衡 统 计 物 理

主讲：王延颀 wangyt@itp.ac.cn

助教：程子奇 chengziqu@itp.ac.cn

周二、四： 13:30-15:10

玉泉路教学楼 604

六、玻尔兹曼方程

1. 经典稀薄气体 稀薄条件 $r_0 \ll d$ 经典条件 $\lambda \ll d$

时间尺度 $\tau_0 \ll \tau \ll \tau_r \ll \tau_{eq}$ 空间尺度 $r_0 \ll d \ll l \ll L$

2. 两体碰撞假设

假设经典稀薄气体中的粒子碰撞满足如下约束条件：

1. 只发生两体碰撞，没有三体及以上粒子碰撞。
2. 粒子是没有内部结构的点粒子，碰撞为弹性碰撞。
3. 碰撞是局部瞬间发生的，外力对于碰撞的作用可以忽略。
4. 分子混沌假设：两个粒子碰撞前的运动速度没有关联。

3. 玻尔兹曼方程

单粒子分布函数所遵从的刘维尔方程的右边加入碰撞项：
$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

碰撞项分为入撞项和出撞项的贡献：
$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(+)} - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(-)}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(-)} = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(+)} = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)$$

玻尔兹曼方程：
$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (ff'_1 - ff_1)$$

或者
$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \frac{1}{2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1 W(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 | \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1) \delta(\varepsilon + \varepsilon_1 - \varepsilon' - \varepsilon'_1) (ff'_1 - ff_1)$$

玻尔兹曼方程的碰撞项时间反演不对称！

4. H 定理

$$H(t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$$

$$\text{玻尔兹曼熵: } S_B(t) = k_B \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) [1 - \ln h^3 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)] d\mathbf{r} d\mathbf{p}$$

$$S_B(t) = -k_B H(t) + C_B \quad \text{H 定理: } \frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \quad \text{经典稀薄气体的玻尔兹曼熵永远不会随时间减少。}$$

当没有外界输入时, $t \rightarrow \infty$ 系统必须达到全局平衡, $\frac{dH(t)}{dt} = 0$

H定理对全局平衡的描述可以回到平衡态的麦克斯韦—玻尔兹曼分布。

$$\text{定义局域平衡下的熵 } S(t) = k_B \int f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) [1 - \ln h^3 f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)] d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad \text{有: } S_B(t) \leq S(t) \leq S$$

5. 洛伦兹气体

1. 只考虑粒子与固定散射位点的碰撞, 不考虑粒子间的相互作用。
2. 不考虑粒子与散射位点的内部结构, 因此碰撞是弹性的。
3. 碰撞是局部瞬时发生的。
4. 散射位点假设在空间上随机分布。这一假设导致了相应的运动方程的不可逆性。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = n_i |\mathbf{v}| \int d\Omega' \sigma(\mathbf{p} | \mathbf{p}') [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)]$$

5. 玻尔兹曼方程和H定理的不可逆性

当时间反演时，速度也要变号，因此左边的表达式整个变号，但是右边的表达式并不变号，因此玻尔兹曼方程属于运动方程，具有时间不可逆性。玻尔兹曼方程的不可逆性来源于分子混沌假设（碰撞粒子完全没有之前的记忆）对于“碰撞前”和“碰撞后”事件的明确界定。在分子混沌假设下，每次粒子的碰撞都会丢失信息，对应于产生新的熵，从而导致玻尔兹曼熵的增加，对应于H泛函的减少。

对于H定理的时间不可逆性，19世纪提出了两个佯谬。第一个是Loschmidt佯谬，认为微观运动方程是时间反演不变的，一个正向的随时间演化过程必定有着位置相同而速度相反的镜像过程。因此如果正向演化过程H泛函减少，则其镜像过程必定H泛函增加，因此H定理认为H泛函总是非正的结论是错误的。针对这一佯谬，玻尔兹曼的回答是非平衡过程中H泛函减少是个平均的概念，某一具体路径下H泛函可以增加，但是有更多的具体路径中H泛函是减少的，因此平均下来H泛函依然减少。

第二个是Zermelo佯谬，认为根据庞加莱（Poincaré）的再现定理（recurrence theorem），任何有限体积内且总能量守恒的经典力学体系在有限时间内都会回归无限接近初态的状态，因而 $H(t)$ 不应该演化至平衡态并且稳定在那里，而不回到非平衡的初态。针对这一佯谬，玻尔兹曼的回答是 N 个粒子的体系回到初态的时间的数量级为 $\exp(N)$ ，而一个宏观体系的粒子数的数量级为 10^{23} ，因而回归时间 $\exp(10^{23})$ 过于长，以至于没有实际的物理意义。

七、输运系数

1. 弛豫时间近似 $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \simeq -\frac{f - f^{(0)}}{\tau(\mathbf{v})}$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau(\mathbf{v})} \quad f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = n(\mathbf{r}, t) (2\pi m k_B T(\mathbf{r}, t))^{-3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T(\mathbf{r}, t)}\right)$$

$$f \simeq f^{(0)} + f^{(1)}, \quad f^{(1)} \ll f^{(0)} \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = -\frac{f^{(1)}}{\tau(\mathbf{v})}$$

2. 洛伦兹气体的运动系数

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{NN} = \frac{n\tau T}{m} \\ L_{NE} = L_{EN} = \frac{5}{2} \frac{n\tau}{m} k_B T^2 \\ L_{EE} = \frac{35}{4} \frac{n\tau}{m} k_B^2 T^3 \end{array} \right. \quad \begin{array}{ll} \text{电导率} & \sigma = \frac{q^2}{T} L_{NN} = \frac{nq^2\tau}{m} \\ \text{热导率} & \kappa = \frac{1}{T^2} \frac{L_{EE}L_{NN} - L_{NE}L_{EN}}{L_{NN}} = \frac{5}{2} \frac{nk_B^2 T\tau}{m} \end{array} \quad \text{扩散系数} \quad D = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T L_{NN} = \frac{k_B T \tau}{m}$$

3. 电导率

弛豫时间近似：

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

得到：

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

从而：

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

4. 扩散系数

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

爱因斯坦关系：

$$\frac{D}{\mu_{\text{D}}} = \frac{k_{\text{B}}T}{q}$$

八、从玻尔兹曼方程到流体动力学方程

1. 局域均衡方程

质量 $\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$

动量 $\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \frac{\mathbf{F}}{m} - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \underline{P}$

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla$$

能量 $\frac{de_{\text{int}}}{dt} + \frac{\nabla \cdot \mathbf{J}_Q}{\rho} = -\frac{1}{\rho} \underline{P} : \nabla \mathbf{u}$

2. Chapman-Enskog 展开

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\xi} \left(\frac{\partial^{(0)}}{\partial t} + \dots \right) \left(f^{(0)} + \xi f^{(1)} + \dots \right) + (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}}) \frac{1}{\xi} \left(f^{(0)} + \xi f^{(1)} + \dots \right) \\ &= \frac{1}{\xi^2} \mathcal{J} \left(f^{(0)} \mid f^{(0)} \right) + \frac{1}{\xi} \left(\mathcal{J} \left(f^{(0)} \mid f^{(1)} \right) + \mathcal{J} \left(f^{(1)} \mid f^{(0)} \right) \right) + \dots \end{aligned}$$

$\frac{\partial^{(0)}}{\partial t}$ 加上了零级近似约束条件:

$$\begin{cases} \int f^{(1)} d\mathbf{p} = 0 \\ \int f^{(1)} \mathbf{v} d\mathbf{p} = 0 \\ \int f^{(1)} \mathbf{v}^2 d\mathbf{p} = 0 \end{cases}$$

$$\mathcal{J} \left(f \mid g \right) = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \left(f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) g(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1', t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) g(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) \right)$$

零级近似: $\mathcal{J}(f^{(0)} | f^{(0)}) = 0$ 说明零级近似的解是局域平衡分布

一级近似: $\frac{\partial^{(0)}}{\partial t} f^{(0)} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f^{(0)} = \mathcal{J}(f^{(0)} | f^{(1)}) + \mathcal{J}(f^{(1)} | f^{(0)})$ 采用弛豫时间近似进行简化

3. 零级近似: 理想流体

$$\text{质量 } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \rho \mathbf{u} \rangle = 0 \quad \text{动量 } \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \frac{1}{m} \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \nabla P \quad \text{能量 } \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) e_{\text{int}} + \frac{2}{3} e_{\text{int}} \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

4. 一级近似

$$f^{(1)} = -\tau(\mathbf{v}) f^{(0)} \left(\frac{1}{T} (\mathbf{U} \cdot \nabla T) \left(\frac{m}{2k_{\text{B}} T} U^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{1}{k_{\text{B}} T} \Lambda_{ij} \left(U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2 \right) \right) \quad P_{ij} = \delta_{ij} P - \frac{2\eta}{m} \left(\Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right) = \delta_{ij} P - \eta \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right)$$

$$\text{Navier-Stokes方程 } \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \frac{\mathbf{F}}{m} - \frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{\eta}{\rho} \nabla^2 \mathbf{u} \quad \text{热方程 } \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T = 0$$