

非平衡统计物理

王延颢

2019 年 9 月 26 日

5. 非平衡系统的统计描述

5.1. 相空间分布函数

一个统计系统的所有自由度张成对应的**相空间** (phase space)。相空间上的一个点对应于一个**微观态** (microscopic state)，即给定所有自由度变量的值所对应的一个确定的状态。例如，三维包含 N 个点粒子的经典统计系统具有 $6N$ 维的相空间，包括 $3N$ 的位置 $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$ 和 $3N$ 的动量 $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$ 。

一个统计宏观态可以看成是 $M \rightarrow \infty$ 个微观态的集合，这一系综称作**吉布斯系综**，对应的相空间分布函数满足归一化条件

$$\int f(q, p, t) dq dp = 1 \quad (5.1)$$

其中 $q \equiv \{q_1, q_2, \dots, q_{3N}\}$, $p \equiv \{p_1, p_2, \dots, p_{3N}\}$ 。一个宏观量的值等于相应的系综平均

$$\langle A(t) \rangle = \frac{\int A(q, p) f(q, p, t) dq dp}{\int f(q, p, t) dq dp} \quad (5.2)$$

其中如果要把 $f(q, p, t)$ 作为无量纲函数对待，可以采用如下的归一化：

$$\frac{1}{N! h^{3N}} \int f(q, p, t) dq dp = 1 \quad (5.3)$$

其中 h 是普朗克常数。

5.2. 刘维尔 (Liouville) 方程

对于 N 个粒子的经典孤立系统，其不含时的哈密顿量 $H(q, p)$ 满足**哈密顿方程**

(Hamilton's equations):

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, \dots, 3N \quad (5.4)$$

在体积为 V_p 的相空间子集内，系统的微观状态个数为

$$n(t) = M \int_{V_p} f(q, p, t) dq dp \quad (5.5)$$

其随时间的变化率为

$$\frac{dn}{dt} = M \int_{V_p} \frac{\partial f(q, p, t)}{\partial t} dq dp \quad (5.6)$$

因为系统总的微观状态数不变，所以该子集内微观状态数的变化等于流入该子集的粒子数：

$$\frac{dn}{dt} = -M \int_{\Sigma_p} f(q, p, t) (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}_p) dq dp \quad (5.7)$$

其中 Σ_p 是 V_p 代表的相空间子集的面积， $\mathbf{n}_p$ 是 Σ_p 的对外法向量，

$\mathbf{u} = \{\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N}\}$ 是 $6N$ 维的广义速度。根据高斯定律，面积分可以写成等效的体积分

$$\frac{dn}{dt} = -M \int_{V_p} \nabla \cdot (f \mathbf{u}) dq dp \quad (5.8)$$

比较式(5.6)和式(5.8)，可得局域守恒方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (f \mathbf{u}) = 0 \quad (5.9)$$

使用哈密顿方程式(5.4)，有

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (f \mathbf{u}) &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) f \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \end{aligned} \quad (5.10)$$

再次使用哈密顿方程式(5.4)，式(5.9)成为刘维尔方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) = 0 \quad (5.11)$$

定义泊松括号 $\{H, f\} \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right)$ ，有

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\{H, f\} = -i\hat{L}f \quad (5.12)$$

其中刘维尔算符

$$\hat{L}\bullet = -i\{H, \bullet\} \quad (5.13)$$

对式(5.12)做积分，得到

$$f(q, p, t) = e^{-i\hat{L}t} f(q, p) \quad (5.14)$$

其中 $f(q, p) \equiv f(q, p, 0)$ 是在时间起点的分布函数。

局域守恒方程式(5.9)可以写成

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla f + f \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (5.15)$$

哈密顿方程给出 $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ ，而物质微分（或称流体动力学微分）定义为

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \quad (5.16)$$

由此可以把刘维尔方程写成等价的形式

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (5.17)$$

根据上式，可以把相空间中的微观状态代表点类比成不可压缩流体，即随时间流动时流体的密度保持不变。

5.3. 宏观变量随时间的演化

类似于量子力学中的薛定谔表象和海森堡表象，统计系统宏观变量 A 的系综平均随时间的演化有两种数学表述形式，具有等价的结果。

第一种表述形式认为宏观变量本身不随时变化，分布函数随时间变化。根据式(5.14)：

$$\langle A(t) \rangle = \int A(q, p) f(q, p, t) dq dp = \int A(q, p) e^{-i\hat{L}t} f(q, p) dq dp \quad (5.18)$$

第二种表述认为分布函数不随时间变化，而宏观变量随时间变化。由

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \quad (5.19)$$

根据哈密顿方程式(5.4)，得到

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \{H, A\} = i\hat{L}A \quad (5.20)$$

因为 H 不随时变化，上式积分得到

$$A(t) = e^{i\hat{L}t} A(q, p) \quad (5.21)$$

从而

$$\langle A(t) \rangle = \int e^{i\hat{L}t} A(q, p) f(q, p) dq dp \quad (5.22)$$

以下证明两种表述方式等价。刘维尔算符具有性质：

$$-\int A \{H, f\} dq dp = \int \{H, A\} f dq dp \quad (5.23)$$

由上式可以证明式(5.18)对时间的导数

$$\frac{d\langle A(t) \rangle}{dt} = (-i) \int A \hat{L} f dq dp \quad (5.24)$$

和式(5.22)对时间的导数

$$\frac{d\langle A(t) \rangle}{dt} = i \int \hat{L} A f dq dp \quad (5.25)$$

相等。

5.4. 约化分布函数 (reduced distribution functions)

由 N 个全同的经典粒子组成的受到标量势 $\phi(\mathbf{r})$ 作用的系统，如果粒子间相互作用只取决于两个粒子的相对位置，则系统的哈密顿量具有形式：

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i) + \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^N u(r_{ij}) \quad (5.26)$$

其中 p_i 是粒子 i 的动量， $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 是粒子 i 和粒子 j 之间的距离。该系统中， $\dot{\mathbf{r}}_i$ 与 $\mathbf{r}_i$ 无关， $\dot{\mathbf{p}}_i$ 与 $\mathbf{p}_i$ 无关。交换两个粒子的下标时，分布函数不变。这里采用无量纲的分布函数，其归一化条件为

$$\frac{1}{N! h^{3N}} \int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N = 1 \quad (5.27)$$

刘维尔方程写成

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} f + \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f = 0 \quad (5.28)$$

其中 $\dot{\mathbf{r}}_i$ 是粒子 i 的速度 $\mathbf{v}_i$, $\dot{\mathbf{p}}_i$ 是粒子 i 受到的力 $\mathbf{F}_i$ 。当粒子数 $N \gg 1$ 时, 无法直接对上式进行求解。因此需要对分布函数进行约化, 在做一些近似的基础上去掉无关信息, 只保留非常有限的粒子自由度进行讨论。

式(5.26)表示的哈密顿量的系综平均可以写作

$$\langle H_N \rangle = \langle U_K(t) \rangle + \langle U_P^{\text{ext}}(t) \rangle + \langle U_P^{\text{int}}(t) \rangle \quad (5.29)$$

其中

$$\langle U_K(t) \rangle + \langle U_P^{\text{ext}}(t) \rangle = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \phi(\mathbf{r}_i) \right] f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\Pi_N \quad (5.30)$$

$$\langle U_P^{\text{int}}(t) \rangle = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \left[\sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^N u(r_{ij}) \right] f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\Pi_N \quad (5.31)$$

且 $d\Pi_N \equiv \prod_{i=1}^N d\Omega_i \equiv \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i$ 。对于两体相互作用系统, 以上积分只需要知道单粒子和两粒子分布函数

$$\begin{cases} f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) = \frac{1}{(N-1)! h^{3N}} \int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\Omega_2 \dots d\Omega_N \\ f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) = \frac{1}{(N-2)! h^{3N}} \int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\Omega_3 \dots d\Omega_N \end{cases} \quad (5.32)$$

就可以进行计算。单粒子和两粒子分布函数满足关系:

$$\int f^{(1)} d\Omega_1 = N, \quad \int f^{(2)} d\Omega_1 d\Omega_2 = N(N-1), \quad \int f^{(2)} d\Omega_2 = (N-1) f^{(1)} \quad (5.33)$$

哈密顿量的系综平均可以写成

$$\langle H_N \rangle = \int \left[\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \phi(\mathbf{r}_1) \right] f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) d\Omega_1 + \frac{1}{2} \int u(r_{ij}) f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (5.34)$$

更普遍地, 可以定义具有 $n(1 \leq n \leq N)$ 个粒子的约化分布函数:

$$f^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n, t) = \frac{1}{(N-n)! h^{3N}} \int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\Omega_{n+1} \dots d\Omega_N \quad (5.35)$$

单粒子和两粒子的约化分布函数在实际应用中最为重要。

当没有相互作用时, 刘维尔方程式(5.28)约化成封闭方程

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)} = 0 \quad (5.36)$$

其中 $\mathbf{F}_1$ 是外场对单粒子的作用, 第二项称为**迁移项** (drift term), 第三项称为**驱动项** (driving

term)。有两体相互作用时， $f^{(1)}$ 随时间的演化与 $f^{(2)}$ 有关：

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)} + \int \mathbf{F}_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(2)} d\Omega_2 = 0 \quad (5.37)$$

其中 $\mathbf{F}_{12}$ 是两个粒子间的相互作用力。类似地， $f^{(2)}$ 随时间的演化与 $f^{(3)}$ 有关：

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(2)}}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(2)} + \mathbf{v}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} f^{(2)} + (\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_{12}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(2)} + (\mathbf{F}_2 + \mathbf{F}_{21}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f^{(2)} \\ + \int (\mathbf{F}_{13} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(3)} + \mathbf{F}_{23} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f^{(3)}) d\Omega_3 = 0 \end{aligned} \quad (5.38)$$

普遍地， $f^{(n)}$ 随时间的演化与 $f^{(n+1)}$ 有关，最后一项就是完整的刘维尔方程 $f^{(N)} = f$ 。这一组从 1 到 N 的公式构成了所谓的 **BBGKY (Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon)** 层级 (hierarchy)。

5.5. 弗拉索夫 (Vlasov) 方程

在 BBGKY 层级的理论框架下忽略相空间里的关联，即做平均场近似，有

$$f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) \approx f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) \quad (5.39)$$

式(5.37)简化成封闭函数

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)} + \left[\mathbf{F}_1 + \int \mathbf{F}_{12} f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) d\Omega_2 \right] \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)} = 0 \quad (5.40)$$

这就是**弗拉索夫方程**，因为弗拉索夫在 1938 年首次运用该公式研究非平衡等离子体的演化而得名。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，因此只能用来描述离子气体刚从非平衡的初始状态开始演化的初期，而不能描述去除外在约束后最终演化成平衡态的不可逆过程。