

热力学与统计物理

王延颢

2022 年 6 月 8 日

十、玻尔兹曼方程

10.1. 稀薄经典气体

N 个质量为 m 的全同粒子放置在体积为 V 的空间中，密度为 $n = N/V$ 。当满足稀薄条件

$$r_0 \ll d \quad (10.1)$$

时（其中 r_0 是粒子相互作用的特征长度， $d \sim n^{-1/3}$ 是粒子的平均距离），可以认为该粒子系统是稀薄气体。如果该系统还同时满足经典条件

$$\lambda \ll d \quad (10.2)$$

其中 $\lambda = h(2\pi mk_B T)^{-1/2}$ 是热波长，则可以认为该粒子系统是稀薄经典气体。

对于稀薄经典气体，记单次碰撞事件的特征时间为 τ_0 ，先后两次碰撞发生的时间间隔为 τ ，达到局域平衡的特征时间为 τ_r ，达到全局平衡的特征时间为 τ_{eq} ，则时间尺度

$$\tau_0 \ll \tau \ll \tau_r \ll \tau_{eq} \quad (10.3)$$

类似地，空间尺度上有

$$r_0 \ll d \ll l \ll L \quad (10.4)$$

其中， $l \sim \frac{1}{nr_0^2} \sim \frac{d^3}{r_0^2}$ 是平均自由程， $L \sim V^{1/3}$ 是整个空间的特征长度。

10.2. 两体碰撞

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，从而两粒子分布可以写成两个单粒子分布的乘积：

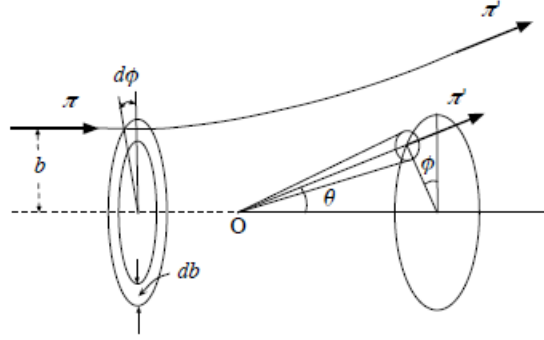
$$f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) \simeq f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t)。$$

在以上假设的前提下，从经典牛顿力学转换为概率密度函数的视角。令碰撞前两粒子的动量为 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{p}_1$ ，动能为 ε 和 ε_1 ，碰撞后为 $\mathbf{p}'$ ， $\mathbf{p}'_1$ ， ε' 和 ε'_1 ，由动量和能量守恒，有

$$\begin{aligned}\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 &= \mathbf{p}' + \mathbf{p}'_1 \\ \varepsilon + \varepsilon_1 &= \varepsilon' + \varepsilon'_1\end{aligned}\quad (10.5)$$

令 $\mathbf{\Pi} \equiv \mathbf{p} + \mathbf{p}_1$ ， $\mathbf{\pi} \equiv \frac{1}{2}(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p})$ ，碰撞后为 $\mathbf{\Pi}'$ 和 $\mathbf{\pi}'$ ，则上两式可以写成

$$\begin{aligned}\mathbf{\Pi} &= \mathbf{\Pi}' \\ |\mathbf{\pi}| &= |\mathbf{\pi}'|\end{aligned}\quad (10.6)$$



如上图所示，采用一个粒子固定的坐标系，定义散射角 $\Omega \equiv (\theta, \phi)$ 为 $\mathbf{\pi}$ 和 $\mathbf{\pi}'$ 形成的空间夹角，碰撞系数 b 为入射粒子与静止粒子的垂直距离，则微分散射截面

$$\sigma(\Omega) d\Omega = b db d\phi \quad (10.7)$$

其中是碰撞系数。对于碰撞过程 $\{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\}$ ，其微分散射截面 $\sigma(\Omega) = \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$ 具有如下性质：

(1) 时间反演不变：作变换 $t \rightarrow -t$ ，有

$$\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = \sigma(-\mathbf{p}', -\mathbf{p}'_1 | -\mathbf{p}, -\mathbf{p}_1) \quad (10.8)$$

(2) 空间反演不变：作变换 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ，有

$$\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = \sigma(-\mathbf{p}, -\mathbf{p}_1 | -\mathbf{p}', -\mathbf{p}'_1) \quad (10.9)$$

考虑反向碰撞过程 $\{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\}$ ，运用以上两条性质，可以得到微观可逆关系：

$$\sigma(\Omega) = \sigma'(\Omega) \quad (10.10)$$

其中 $\sigma'(\Omega) = \sigma(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 | \mathbf{p}, \mathbf{p}_1)$ 。

10.3. 玻尔兹曼方程

对于稀薄经典气体，考察介于 τ_0 和 τ 之间的时间尺度以及 r_0 和 d 之间的空间尺度。除去碰撞瞬间的大多数时候都是单个粒子的运动行为，因此系统的宏观性质可以用单粒子分布函数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 进行描述：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (10.11)$$

上式左边是刘维尔方程。 $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 满足归一化关系：

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p} \quad (10.12)$$

和

$$N = \int n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (10.13)$$

其中 $n(\mathbf{r}, t)$ 是局部密度。

相比于无相互作用系统的单粒子分布函数遵从的演化方程，式(10.11)右边多了一项碰撞引起的 f 随时间的变化率，通常写为对称的两项：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(+)} - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(-)} \quad (10.14)$$

分别为**入撞项**（entering collision term）和**出撞项**（leaving collision term），分别对应于碰撞后和碰撞前在以 $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 为中心的相体积 $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ 内的平均粒子数。

先计算出撞项。根据微分散射截面的定义，单位时间内在 $d\Omega$ 立体角的方向被散射的粒子数等于入射粒子流乘以 $\sigma(\Omega) d\Omega$ 。相对于被撞粒子 $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ ，具有动量 $\mathbf{p}_1$ 的粒子形成入射流

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) d\mathbf{p}_1 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \quad (10.15)$$

在时间段 $(t, t + dt)$ 中碰撞过程 $\{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\}$ 形成的碰撞次数等于入射流乘以微分散射截面

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) d\mathbf{p}_1 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega) d\Omega dt \quad (10.16)$$

由分子混沌假设，碰撞前的两个粒子速度没有关联，则

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(-)} d\mathbf{r} d\mathbf{p} dt = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) dt |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) \quad (10.17)$$

即出撞项

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}^{(-)} = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) \quad (10.18)$$

再计算入撞项。考虑逆向碰撞过程 $\{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\}$ ，入射粒子流为

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) d\mathbf{p}'_1 |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| \quad (10.19)$$

在时间段 $(t, t + dt)$ 中形成的碰撞次数等于

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) d\mathbf{p}'_1 |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| \sigma'(\Omega) d\Omega dt \quad (10.20)$$

从而

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}^{(+)} d\mathbf{r} d\mathbf{p} dt = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}' \int d\mathbf{p}'_1 \int d\Omega \sigma'(\Omega) dt |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) \quad (10.21)$$

因为 $\sigma(\Omega) = \sigma'(\Omega)$ ， $|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| = |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1|$ ， $d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 = d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1$ ，由上式可得入撞项

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}^{(+)} = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) \quad (10.22)$$

由式(10.18)和式(10.22)，可得碰撞积分

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (ff'_1 - ff_1) \quad (10.23)$$

其中

$$\begin{aligned} f &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \\ f_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) \\ f' &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) \\ f'_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) \end{aligned} \quad (10.24)$$

把式(10.23)代入式(10.11)，得到玻尔兹曼方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (ff'_1 - ff_1) \quad (10.25)$$

为了显式表示每次碰撞的动量和能量守恒，上式可以改写成

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \frac{1}{2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1 W(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 | \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1) \delta(\varepsilon + \varepsilon_1 - \varepsilon' - \varepsilon'_1) (ff'_1 - ff_1) \quad (10.26)$$

其中 $W(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 | \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) = 4\sigma(\Omega)/m^2$ 正比于单位时间内发生该碰撞的概率。

玻尔兹曼方程可以直接扩展到多组分的混合体系。如果稀薄经典气体系统具有质量分别为 m_a 和 m_b 的两种粒子 a 和 b，具备两种单粒子分布 $f_a(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 和 $f_b(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 以及三种微分碰撞截面 $\sigma_{aa}(\Omega)$ ， $\sigma_{ab}(\Omega)$ ， $\sigma_{bb}(\Omega)$ ，则对应的玻尔兹曼方程组为

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_a}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r f_a + \mathbf{F} \cdot \nabla_p f_a &= \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma_{aa}(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f'_a f'_{a1} - f_a f_{a1}) + \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma_{ab}(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f'_a f'_{b1} - f_a f_{b1}) \\ \frac{\partial f_b}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r f_b + \mathbf{F} \cdot \nabla_p f_b &= \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma_{bb}(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f'_b f'_{b1} - f_b f_{b1}) + \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma_{ab}(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f'_b f'_{a1} - f_b f_{a1}) \end{aligned} \quad (10.27)$$

10.4. H 定理

H 定理根据玻尔兹曼方程，证明了非平衡稀薄经典气体的熵随时间的演化非负。玻尔兹曼定义了泛函

$$H(t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (10.28)$$

同时定义非平衡系统的玻尔兹曼熵

$$S_B(t) = k_B \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) (1 - \ln h^3 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)) d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (10.29)$$

H 泛函和玻尔兹曼熵有关系

$$S_B(t) = -k_B H(t) + C_0 \quad (10.30)$$

其中 $C_0 \equiv k_B N(1 - 3 \ln h)$ 。

定义 H 泛函的局域密度

$$\eta(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p} \quad (10.31)$$

有

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \int \frac{\partial}{\partial t} (f \ln f) d\mathbf{p} = \int (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{p} \quad (10.32)$$

为了求解 $\frac{\partial \eta}{\partial t}$ ，把玻尔兹曼方程式(10.25)写成

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \nabla_r f - \mathbf{F} \cdot \nabla_p f + \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f f'_1 - f f_1) \quad (10.33)$$

上式乘以 $(1 + \ln f)$ 并对 $d\mathbf{p}$ 积分，得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial t} &= - \int (1 + \ln f) \mathbf{v} \cdot \nabla_r f d\mathbf{p} - \int (1 + \ln f) \mathbf{F} \cdot \nabla_p f d\mathbf{p} + \int d\mathbf{p} (1 + \ln f) \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f f'_1 - f f_1) \end{aligned} \quad (10.34)$$

右边第一项为迁移项：

$$-\int (1+\ln f) \mathbf{v} \cdot \nabla_r f d\mathbf{p} = -\nabla_r \cdot \int \frac{\mathbf{p}}{m} f \ln f d\mathbf{p} = -\nabla_r \cdot \mathbf{J}_H \quad (10.35)$$

其中 $J_H(\mathbf{r}, t) \equiv \int \frac{\mathbf{p}}{m} f \ln f d\mathbf{p}$ 是 H 泛函的流。

右边第二项为驱动项，当外力与速度无关时，

$$-\int (1+\ln f) \mathbf{F} \cdot \nabla_p f d\mathbf{p} = -\mathbf{F} \cdot \int \nabla_p (f \ln f) d\mathbf{p} = 0 \quad (10.36)$$

右边第三项为碰撞项，记为 H 泛函的源

$$\sigma_H \equiv \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f f'_1 - f f_1) (1 + \ln f) \quad (10.37)$$

于是式(10.34)成为

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\nabla_r \cdot \mathbf{J}_H + \sigma_H \quad (10.38)$$

上式对 $d\mathbf{r}$ 进行积分，得到全局均衡方程

$$\frac{dH(t)}{dt} = -\int_V \nabla_r \cdot \mathbf{J}_H d\mathbf{r} + \int_V \sigma_H d\mathbf{r} \quad (10.39)$$

由于在体积 V 没有净流量，上式右边第一项为零。以下证明 $\sigma_H \leq 0$ 。

首先，由于交换 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{p}_1$ 整个碰撞过程不变，式(10.37)也可以写成

$$\sigma_H = \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f f'_1 - f f_1) (1 + \ln f_1) \quad (10.40)$$

把式(10.37)和式(10.40)作平均，得到

$$\sigma_H = \frac{1}{2} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f f'_1 - f f_1) (2 + \ln(f f_1)) \quad (10.41)$$

再考虑逆向的碰撞过程，即 $\{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\}$ ，其微分散射截面与正向碰撞过程相同，并且由

式(10.6)，有 $|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| = |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1|$ ， $d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 = d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1$ ，从而式(10.41)还可以写成

$$\sigma_H = \frac{1}{2} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f f_1 - f f'_1) (2 + \ln(f f'_1)) \quad (10.42)$$

将上式和式(10.41)作平均，得到

$$\sigma_H = \frac{1}{4} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f f'_1 - f f_1) \ln \left(\frac{f f_1}{f f'_1} \right) \quad (10.43)$$

因为

$$(f f'_1 - f f_1) \ln \left(\frac{f f_1}{f f'_1} \right) \leq 0 \quad (10.44)$$

所以 $\sigma_H \leq 0$ ，得证。

因此，由式(10.39)可知

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \quad (10.45)$$

这就是玻尔兹曼在 1872 年建立的 **H 定理**，说明在稀薄经典气体中 H 泛函永远不会随时间增加。根据式(10.30)，H 定理同时说明稀薄经典气体的玻尔兹曼熵永远不会随时间减少。因此当没有外界输入时， $t \rightarrow \infty$ ，系统必须达到全局平衡， $\frac{dH(t)}{dt} = 0$ 。

10.5. 玻尔兹曼方程和 H 定理的不可逆性

考察玻尔兹曼方程式(10.25)或式(10.26)，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 e^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。