第十章 非平衡态统计物理学简介

- 导引
- 玻耳兹曼方程
- 玻耳兹曼积分微分方程
- *H*定理

导引

非平衡态统计物理学的任务是从微观运动规律出发，分析非平衡态系统在演变过程中的行为和性质。其中心课题是定量的讨论耗散性以及与之相联系的宏观实变现象，其中包括趋向平衡的微观基础、系统涨落的特性、正确耗散系统的获得以及具有一定耗散性质的系统的宏观行为等等。

本章首先导出非平衡态分布函数满足的线性方程——玻耳兹曼方程，并应用其讨论气体的粘滞现象和金属的电导率；再具体讨论碰撞对分布函数的影响，进一步得出非平衡态分布函数满足的非线性方程——玻耳兹曼积分微分方程，并用它讨论系统趋向平衡的问题，得到玻耳兹曼H定理。

玻耳兹曼方程

玻耳兹曼方程是稀薄气体处在非平衡态时的分布函数满足的方程。

假定单个粒子的自由运动状态可用其速度v及坐标r来标记，N个粒子按状态的分布，可用分布函数 f 来描述。则在时刻 t、位于体积元$d\tau = dxdydz$ 和速度间隔 $d\omega = dv_x dv_y dv_z$ 内的分子数为

$$f(r, v, t)d\tau d\omega$$

经过 dt 时间后，在 $t+dt$ 时刻、位于同一体积元和同一速度间隔内的分子数变为

$$f(r, v, t+dt)d\tau d\omega$$

当 dt 很小时，用泰勒级数展开，并只取头两项可得

$$\left[f(r,v,t) + \frac{\partial f}{\partial t} dt \right] d\tau d\omega$$

两式相减，即得 dt 时间内 $d\tau d\omega$ 内增加的分子数

$$\frac{\partial f}{\partial t} dt d\tau d\omega$$

其中 $\partial f / \partial t$ 为分布函数随时间的变化率。分布函数随时间变化有两个原因：一是分子的速度使其位置发生变化，当存在外场时，分子的加速度使其速度发生变化，这两者都会引起f的变化，用 $(\partial f / \partial t)_d$ 表示，称为漂移变化。二是分子间的碰撞引起f的变化，用 $(\partial f / \partial t)_c$ 表示，称为碰撞变化。

首先分析由于漂移而引起的$d\tau d\omega$内粒子数的变化。以x、y、z、v_x、v_y、v_z为直角坐标，构成一个6维空间。在dt时间内，在界面x处进入$d\tau d\omega$的粒子数等于以$\dot{x}\,dt$为高、以$dA=dydzdv_xdv_ydv_z$为底的柱体内的粒子数

$$\left(f\,\dot{x}\right)_x dtdA$$

同理，在dt时间内，在界面$x+dx$处逸出$d\tau d\omega$的粒子数

$$\left(f\,\dot{x}\right)_{x+dx} dtdA=\left[\left(f\,\dot{x}\right)_x+\frac{\partial}{\partial x}\left(f\,\dot{x}\right)dx\right]dtdA$$

即在时间dt内，通过6对平面进入$d\tau d\omega$内的净分子数为

$$-\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(f\dot{x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(f\dot{y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(f\dot{z}\right)+\frac{\partial}{\partial v_x}\left(f\dot{v}_x\right)+\frac{\partial}{\partial v_y}\left(f\dot{v}_y\right)+\frac{\partial}{\partial v_z}\left(f\dot{v}_z\right)\right]dtd\tau d\omega$$

若作用在一个粒子上的外力F 满足

$$\frac{\partial F_x}{\partial v_x}+\frac{\partial F_y}{\partial v_y}+\frac{\partial F_z}{\partial v_z}=0$$

即有

$$-\left[v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}+\frac{1}{m}\left(F_x\frac{\partial f}{\partial v_x}+F_y\frac{\partial f}{\partial v_y}+F_z\frac{\partial f}{\partial v_z}\right)\right]dtd\tau d\omega$$

于是

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d=-\left(v\cdot\nabla_r f+\frac{F}{m}\cdot\nabla_v f\right)$$

再分析由碰撞引起的粒子数的变化。这里只对分布函数的碰撞变化率作唯象的讨论。当分布函数f 偏离了局域平衡的分布函数$f^{(0)}$时，粒子间的相互碰撞将使系统趋向局域平衡。假定$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$ 正比于 $(f-f^{(0)})$，即

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c=-\frac{f-f^{(0)}}{\xi_0}$$

于是就得到非平衡态分布函数f随时间的演化方程

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)=-\left(v\cdot\nabla_r f+\frac{F}{m}\cdot\nabla_v f\right)-\frac{f-f^{(0)}}{\xi_0}$$

此式称为玻耳兹曼方程。

玻耳兹曼积分微分方程

基本假定

1.假定粒子是弹性刚球，在碰撞时两球的相互作用力在两球心的连线上。

2.假定气体中稀薄的，三个或三个以上的粒子同时相碰的概率很小，可以只考虑两两分子相碰。

3.稀薄气体中，任何两个粒子的速度分布是相互独立的。

粒子碰撞前后速度的改变

假定两个粒子碰撞前后的速度分别为v_1，v_2，v_1'，v_2'。碰撞前后动量能量均守恒，可得

$$v_1' = v_1 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2}[(v_2 - v_1)\cdot n]n$$

$$v_2' = v_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2}[(v_2 - v_1)\cdot n]n$$

粒子的碰撞次数

设第二个粒子对第一个粒子的相对速度为v_2-v_1，与碰撞方向n之间的夹角为θ，则在dt时间内，第二个粒子要在以n为轴线的立体角 $d\Omega$内碰到第一个粒子，它必须位于以v_2-v_1为轴线，以 $v_r \cos\theta dt$ 为高，以 $d_{12}^{\ 2} d\Omega$ 为底的柱体内。其体积为

$$d_{12}^{\ 2} v_r \cos\theta d\Omega dt$$

根据假定3,以$f_1(r,v_1,t)d\tau d\omega_1$表示时刻 t 、速度v_1、位于体积元$d\tau=dxdydz$和速度间隔 $d\omega_1=dv_{1x}dv_{1y}dv_{1z}$内的粒子数，则在时间$dt$、体积元$d\tau$内，速度间隔在$d\omega_1$内的粒子与速度间隔在 $d\omega_2$ 内的粒子在以n为轴线的立体角内的碰撞次数为

$$f_1 f_2 d\omega_1 d\omega_2 \Lambda d\Omega dt d\tau$$

在反碰过程中，同理可得到在时间 dt 、体积元 $d\tau$ 内、速度间隔在 $d\omega_1'$内的粒子与速度间隔在 $d\omega_2'$内的粒子，在以n'= - n为轴线的立体角 $d\Omega$内的碰撞次数为

$$f_1' f_2' d\omega_1' d\omega_2' \Lambda' d\Omega dt d\tau$$

分布函数的碰撞变化率

由于 $d\omega_1' d\omega_2' = d\omega_1 d\omega_2$ ，对上式中的 $d\omega_2$ 和 $d\Omega$ 积分，再相减，便可得到在时间 dt 、体积元 $d\tau$ 内，速度间隔在 $d\omega_1$ 中因碰撞而增加的粒子数为

$$\left[\iint \left(f_1' f_2' - f_1 f_2\right) d\omega_2 \Lambda d\Omega\right] dt d\tau d\omega_1$$

而在时间 dt 、体积元 $d\tau$ 内，速度间隔在 $d\omega_1$ 中因碰撞而增加的粒子数可表示为

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right) dt d\tau d\omega_1$$

所以

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \iint \left(f' f_1' - f f_1\right) d\omega_1 \Lambda d\Omega$$

此即分布函数的碰撞变化率的表达式。

玻尔兹曼积分微分方程

将分布函数的漂移变化率和碰撞变化率代入，可得

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\left(v \cdot \nabla_r f + \frac{F}{m} \cdot \nabla_v f\right) + \iint \left(f' f_1' - f f_1\right) \Lambda d\omega_1 d\Omega$$

此式称为玻尔兹曼积分微分方程。

H定理

H定理

1872年，玻耳兹曼引进了一个函数

$$H = \iint f(r,v,t)\ln f(r,v,t)d\tau d\omega = \iint f\ln f d\tau d\omega$$

其中是f分布函数，函数$H(t)$随时间的演化满足

$$\frac{dH(t)}{dt} \le 0$$

这一结论被称为玻耳兹曼H定理，简称H定理。

说明：

（1）H定理的意义：不论初始状态如何，系统的H函数总是趋向减少的。H随时间的变化率提供了一个趋向平衡态的标志：当H减少到极小值而不再改变时，系统就达到平衡态。

（2）H定理是统计性的，当系统处于平衡态时，H随时间减少的概率最大。但H定理并不排斥H的增加，只是增加的概率很小而已。

（3）由证明过程可见，如果$ff_1 = f' f_1'$，则$\mathrm{d}H = 0$，即系统必达到平衡态；如果$\mathrm{d}H = 0$，即系统达到了平衡态，则必有$ff_1 = f' f_1'$。所以$ff_1 = f' f_1'$是系统达到平衡态的充分必要条件。这个结果又称细致平衡原理。