Day 48-51　非平衡统计物理.

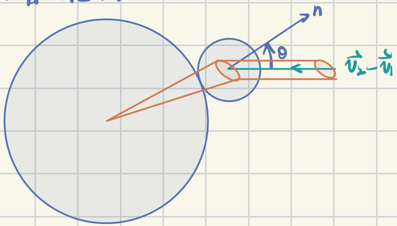
局域平衡假设：取宏观小、微观大的小体积元，在该小体积元内的粒子可看成处于平衡. 使用 $f(\vec r,\vec v,t)$ 描写在时刻 t，处于位置 r，速度 v 附近的分子分布数密度.

则在 dt 内，体积元 $dr\cdot dv$ 内的分子数改变为 $\frac{\partial f(r,v,t)}{\partial t}dr\,dv\,dt$. ＜ 漂移(drift)变化：粒子自身速度以及外场中粒子的加速度引起.
碰撞(collision)变化：分子间碰撞引起.

先看漂移变化：考虑 6D 体元 $d\vec r\,d\vec v$. 每个元对超平面可以让分子进出(正如一个3D体元有三对超平面).

类比连续性方程，有：$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_D = -[D_r(f\dot{\vec r}) + D_v(f\dot{\vec v})]$

再看碰撞变化：



考虑以分子1为参. 分子2入射速度 $\vec{v_2}-\vec{v_1}$　碰撞方向 $\vec n$

若在 dt 时间内，分子2在 $\vec n$ 为轴线的 $d\Omega$ 立体角内撞1. 则由图中几何关系可知，分子2应处在以 $\vec{v_2}-\vec{v_1}$ 为轴，$v_r\cos\theta\,dt$ 为高，$R_{12}^2\,d\Omega$ 为底的柱体之内.

$\Rightarrow t\sim t+dt$ 内速度在 $v_2\sim v_2+dv_2$ 之内的粒子2，撞上1的次数 $f_2 dv_2\,(R_{12}^2 d\Omega)(v_r\cos\theta\,dt)$.

再考虑所有的1，位于 $r\sim r+dr$，$v_1\sim v_1+dv_1$ 处的粒子被碰了 $f_1\cdot dv_1\cdot dr\cdot(\int f_2\cdot dv_2\cdot d\Omega)\cdot dt$ 次. $\Lambda = R_{12}^2 v_r\cdot\cos\theta$.

它们被碰之后，会跑到 $v_1'\sim v_1'+dv_1'$，$v_2'\sim v_2'+dv_2'$ 区间内.

同样，在 $v_1'\sim v_1'+dv_1'$　$v_2'\sim v_2'+dv_2'$ 内会到 v_1，v_2.

(1附近)
从而，由于所有2对1的碰撞，导致1被撞走了：$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)dt\,dv_1\cdot dr = dt\,dv_1\,dr\int(-f_1f_2)\,dv_2\cdot\Lambda\cdot d\Omega$.

同理，在 (v_1') 附近的粒子可被撞回 v_1　$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)\cdot dt\cdot dv_1\cdot dr = dt\cdot dv_1'\,dr\int f_1'f_2'\cdot dv_2'\cdot\Lambda\cdot d\Omega$.

由变量代换，$dv_1'\,dv_2' = dv_1\cdot dv_2$ $\Rightarrow$ $\frac{\partial f}{\partial t} + D_r(f\cdot\dot{\vec r}) + D_v(f\cdot\dot{\vec v}) = \int(\underbrace{f_1'f'}_{v'\text{附近的被碰到}v} - \underbrace{f_1f}_{v\text{附近的被碰到}v'})\,d\vec v\cdot\Lambda\cdot d\Omega$.

注解：1). 上面将粒子碰撞视为钢球碰撞，但其他情形可替换 $\Lambda d\Omega$.

2). 在计算粒子碰撞次数时，我们使用了一个简单假设：双粒子分布函数是单粒子分布的乘积. 换言之，相互碰撞的粒子没有任何统计关联.
若考虑该效应，将得到方程级列.

3) 对于纯量子系统，r、v 无法同时确定 ⇒ 以上讨论无意义.
对于经典近似 ⇒ 可认为~~粒子~~波包中心服从经典运动方程
e.g. 黄米子一些散射不是一定未被占据.

下面我们给出 Boltzmann H Theorem. 引入下面的泛函. $H(t)=\int f(\vec r,\vec v,t)\ln f(\vec r,\vec v,t)\,d\vec r\cdot d\vec v$.

求 $H(t)$ 对时间的导: $\frac{\partial H(t)}{\partial t}=\int\frac{\partial f}{\partial t}\cdot\ln f\cdot d\vec r\cdot d\vec v+\int\frac{f}{f}\frac{\partial f}{\partial t}d\vec r\cdot d\vec v=\int(1+\ln f)\cdot\frac{\partial f}{\partial t}\,d\vec r\cdot d\vec v$.

在前面我们已获得 $\frac{\partial f}{\partial t}$ 的形式, 将其代入:

$$\frac{\partial H(t)}{\partial t}=-\int(1+\ln f)\cdot\nabla_r\cdot(f\dot{\vec r})\cdot dt\cdot d\vec r\cdot d\vec v$$ ⇒ 利用 Gauss 定理 $\int\nabla_r(f\dot{\vec r})d\vec r\to\int_{\partial()}f\dot{\vec r}\,dS$. 由于 $r\to+\infty$. $f()\to0$. ⇒ 此项→0.

$$-\int(1+\ln f)\cdot\nabla_v(f\dot{\vec v})\cdot dt\cdot d\vec r\cdot d\vec v$$ ⇒ 同样利用 Gauss 知本项为0.

$$-\int(1+\ln f)(f'f_1'-ff_1)\,d\vec r\cdot d\vec v\cdot d\vec v_1\cdot\Lambda\cdot d\Omega$$

$$\Rightarrow\frac{dH}{dt}=-\int(1+\ln f)(ff_1-f'f_1')\,d\vec v\cdot d\vec v_1\cdot\Lambda\cdot d\Omega\cdot d\vec r$$

现在, 将两粒子的主动/被动位置对换. 即将 f_1 作为研究的密度. 则只是调换了一下 v 和 v_1 而已 (将 f 换 f_1 而已). 不改变值.

$$\Rightarrow\frac{dH}{dt}=-\int(1+\ln f_1)(f_1f-f_1'f')\,d\vec v\cdot d\vec v_1\cdot\Lambda\,d\Omega\cdot d\vec r$$

相加: $2\frac{dH}{dt}=-\int(2+\ln ff_1)(ff_1-f'f_1')\,d\vec v\,d\vec v_1\,\Lambda\cdot d\Omega\cdot d\vec r$

再利用碰撞的对称性. 调换 v',v v_1',v_1 (这意味着我们写 $\frac{df'}{dt}$ 在研究 dv' 内粒子的变化. 但在所有正量后对全空间积分. 故 $\frac{dH}{dt}$ 不变).

⇒ 又可写成: $2\frac{dH}{dt}=\int(2+\ln f'f_1')(f'f_1'-ff_1)\cdot d\vec v\cdot d\vec v_1\cdot\Lambda\cdot d\Omega\cdot d\vec r$

⇒ 从而我们有: $\frac{dH}{dt}=-\frac{1}{4}\int(\ln f\cdot f_1-\ln f'f_1')(ff_1-f'f_1')\cdot d\vec v\,d\vec v_1\,\Lambda\,d\Omega\,d\vec r$, ⇒ $\frac{dH}{dt}\leq0$. 可以猜到, H 与熵有密切联系.

在 $ff_1=f'f_1'$ 时. $\frac{dH}{dt}=0$. 这被称为精细平衡条件. 可以取熵的定义 $S=-k_BH+C$.

物理意义: v 被 v_1 撞 ⟶ (v',v_1'). v' 被 v_1' 撞 ⟶ (v,v_1). 这两种行为发生的速率一致且对任何一对 (v,v_1) (v',v_1') 都相同.

$\ln f_1+\ln f_2=\ln f_1'+\ln f_2'$ ⇒ 碰撞前后, 两个粒子所有相应的分布函数之和守恒. 这意味着它可以被其他守恒量表出.

⇒ 使用 1. v. mv^2 组合 $\ln f$. (假定选取随体坐标系的系, 从而使体系有零角动量).

⇒ $f=n\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m}{2k_BT}(v-v_0)^2\right)$. $n=n(r)$. $T=T(r)$. $v=v_0(r)$.

考虑粒子所处的外场与 v 无关 (例如各种保守场) ⇒ $v\cdot\nabla_rf+F\cdot\nabla_vf=0$. 将上面 f 代入并使得 v 的各幂次系数相同 (对于任意 v 都成立)

⇒ 三次幂: $\nabla T=0$

二次：$v\cdot D(v\cdot v_0)=0 \Rightarrow v_0 = a+\omega\times r$ ⇒ 处于平衡态的流体，只会有恒定速度的平动，恒定角速度的转动。

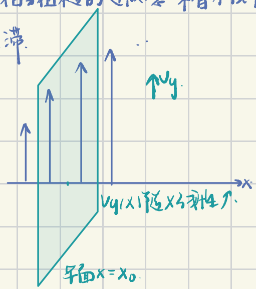
一次：$n = n_0\exp\left(\frac{m}{2k_BT}v_0^2 - \frac{m}{k_BT}\varphi\right)$.

零次：$v_0\cdot \vec{F}=0$ 平衡时，流体的整体运动的速度与外场垂直。

最后，我们研究粒子的输运现象。这里将 Boltzmann 方程做一个近似：将"碰撞"项改为更简单的"弛豫"项。记 $f^{(0)}$ 为"零阶近似"下的分布函数，即没有输运现象发生时的局部平衡的分布函数，例如经典的 MB分布函数。则碰撞项可被改写为 $-\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0} = -\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$. τ_0 称为弛豫时间。

这是个相当粗糙的近似，意味着系统在"线性地"向平衡位置回归。⇒ $\frac{\partial f}{\partial t}+D_r(f\,r)+D_v(f\,v) = -\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0}$

>流体黏滞



$X=x_0$平面右边流体给左边在单位面积上施加 $P_{xy} = \eta\cdot\frac{dv_y(x)}{dx}$ 的作用力。这是动量从右侧向左侧的输运。

由于速度 $(v_x, v_y, \cdot)$ 的分子在dt内过dA输运动量：$m\cdot(v_x dt)\cdot v_y\cdot dA$

⇒ $P_{xy} = \frac{\Delta p_y}{dt\,dA} = -\int m v_1 v_2 f\, d\vec{v}$. 对于 M-B分布，上面积分为0。但液体在一定在外场中，所以将0级分布写为：

$$f^{(0)} = n\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\cdot\exp\left(-\frac{m}{2k_BT}\left(v_1^2+\overbrace{(v_2-v_y(x))^2}^{\text{实验观测到的流体速度}}+v_3^2\right)\right)$$

但显然仍得积分为0.

要求解 Boltzmann 方程的解，上述只是解的零阶近似。不妨假设方程的解为 $f=f^{(0)}+f^{(1)}$, $f^{(1)}\ll f^{(0)}$.

⇒ $f^{(1)} = \tau_0\cdot v_1\cdot\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_2}\cdot\frac{dv_y}{dx}$ ⇒ $\eta = -m\cdot\int v_1^2 v_2\cdot\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_2}\cdot d\vec{v}$. ⇒ $\eta\propto\sqrt{T}$.

$f^{(1)}$ 是 v_1 的奇函数 ⇒ 以同样速度大小 v_1 从左向右穿与从右向左穿的数目不同。

※从这个例子上看，带有弛豫近似的 MB 方程描述了体系自由的"扩散"效应和"外场的干扰"(?).

>金属电导

改一下上面的处理方式，$J_z = -e\int v_3\cdot f\cdot\frac{2m^3}{h^3}dv$ (电子被视为经典非平衡电子气)。零级近似取为fermi分布，按以上处理有类似结果。

对于金属热导，处理方式类似。$J_q = \int\frac{2m^3}{h^3}\cdot dv\cdot(\varepsilon-\mu)\cdot v\cdot f(r,v,t)$.