

## 第十一章 非平衡态统计理论初步

前面讨论的主要是平衡态统计物理，主要研究的是处于平衡态的宏观体系的统计性质，是发展的比较完善的统计物理分支。平衡态是热运动的一种特殊状态，在实际的应用过程中常常会遇到所研究的系统并不处于平衡态，其中往往还伴随有不可逆过程的进行。例如：

- 物质从高密度的区域向低密度区域的扩散过程
- 高温向低温的热传导过程
- 粘滞现象
- 金属在外场中的导电现象等等

这些现象比起平衡态的统计问题要复杂得多，研究这些问题需要统计理论的另一个重要分支-非平衡态统计物理。

非平衡态统计物理的起源是分子运动论，从 19 世纪麦克斯韦、玻耳兹曼的工作开始，非平衡态统计理论的发展经历了艰难而缓慢的历程，目前已取得了许多重要成就，成为当前理论物理发展前沿之一

- 玻耳兹曼是统计物理的奠基人之一，他首先研究了稀薄气体趋于平衡的问题，推导出了著名的玻耳兹曼微分积分方程。后来又证明了  $H$  定理，从而在非平衡态时给出了熵的统计诠释
- 玻耳兹曼所研究的实际上是系统处在离平衡不远时的统计性质，是非平衡态统计中发展比较完善的一部分理论
- 真正的远离平衡态的非平衡态统计问题，还没有很完善的理论。这方面的基础是 BBGKY (Born, Bogoliubov, Green, Kirkwood, Yvon 名字缩写) 序列，是一个关于系统几率分布函数的一个无穷序列耦合方程。要想真正进行计算，必须对它进行某种截断(相应于某种近似)。相关研究是非平衡态统计物理发展的前沿。

本章主要讲述玻耳兹曼的(近平衡的)非平衡态统计物理理论，特别是玻耳兹曼微分积分方程以及它的重要推论 -  $H$  定理;然后利用这个方程来讨论各种输运现象。

## 第一节 玻耳兹曼积分微分方程

**宏观热现象：**最重要的特征是它的不可逆性, 如非平衡态的孤立系统会自发趋于平衡状态

**非平衡态统计理论：**对趋向平衡的不可逆性提供统计解释, 并分析平衡态得以建立的条件  
**处在非平衡状态的系统：**

- 其各部分往往具有不同的密度、速度、温度…
- 会发生诸如物质、动量和能量的输运过程
- 对于偏离平衡不远的情形, 根据实验结果已经建立了输运过程的现象性理论
- 非平衡统计理论要导出这些现象性规律, 并将现象性理论中出现的输运系数与物质的微观结构联系起来.

**平衡态的研究：**

- 根据普遍的论据就可以求得分布函数
- 求得微观量的统计平均值

**非平衡统计研究：**

- 求出非平衡态的分布函数,
- 由非平衡态分布函数求微观量的统计平均值
- 为此, 首先要导出非平衡态分布函数所遵从的方程, 玻耳兹曼积分微分方程
- 导出玻耳兹曼方程时需要详细计算分子碰撞引起的分布函数的变化率

本章仅限于讨论气体动理学理论, 主要研究对象是稀薄气体, 目前也被广泛应用于固体物理、等离子体和天体物理。当气体分子的平均热波长远小于分子间的平均距离, 即

$\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \ll 1$  时, 分子可看作经典粒子, 看不考虑分子的内部结构。这时其微观运动状态用坐标和动量描述。

**玻耳兹曼局域平衡假设：**虽然系统是处于非平衡态, 系统在各个位置的性质可以不同, 但是在系统中取宏观小、微观大的一个小体积元, 在任意一个时刻该小体积元内的子系统仍然可以看成是处于平衡的。

目的是得到关于单粒子分布函数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  的一个方程

以  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  表示在时刻  $t$ , 处于位置  $\mathbf{r}$  处的小体积元  $d\mathbf{r}$  内, 速度处于  $\mathbf{v}$  处的小速度体积元  $d\mathbf{v}$  内的平均气体分子数目

在时刻  $t$  位于体积元  $d\mathbf{r} = dx dy dz$  和速度间隔  $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$ , 内的分子数:

$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  给出的分子数是  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  内分子数的统计平均值

- $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  从微观看应足够大, 使其中含有大量分子
- 但从宏观看又足够小使之可看作宏观的点

如: 取  $d\mathbf{r}$  为  $10^{-9}\text{cm}^3$ , 从宏观看足够小, 但在标准状态下其中仍然含有  $10^{10}$  个分子

在时刻  $t + dt$ , 位于同一体积元  $d\mathbf{r}$  和速度间隔  $d\mathbf{v}$  内分子数变为:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t + dt)d\mathbf{r}d\mathbf{v}$$

将上式作泰勒展开, 只取前两项

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

在  $dt$  时间内  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  内分子数的增加为:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t + dt)d\mathbf{r}d\mathbf{v} - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{v} = \frac{\partial f}{\partial t} dt d\mathbf{r}d\mathbf{v}$$

$\frac{\partial f}{\partial t}$  表示分布函数随时间的变化率

分布函数随时间变化的原因:

- 漂移变化: 分子具有的速度使其位置随时间而改变或当存在外场时分子具有的加速度使分子的速度随时间而改变, 引起  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  内分子数的改变
- 碰撞变化: 分子相互碰撞引起分子速度的改变, 使  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  内的分子数发生改变

1、首先计算漂移变化: 由于运动引起的  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  内分子数变化

坐标空间: 以  $x, y, z, v_x, v_y, v_z$  为直角坐标构成一个六维空间

体积元:  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  是以六对平面  $(x, x + dx), (y, y + dy), \dots, (v_z, v_z + dv_z)$  为边界

$dt$  时间内由于运动引起  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  内分子数的变化



相当于  $dt$  时间内通过这六对平面的分子数

以  $x$  处的超平面为例:

在 $dt$ 时间内通过 $x$ 平面中的“面积” $dA = dydzdv_x dv_y dv_z$ 进出 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 内的分子数：

是位于以 $dA$ 为底，以 $\mathbf{v}(v_x, v_y, v_z)$ 为轴线，以 $\dot{x}dt$ 为高的柱体内的分子

- $dt$ 时间内通过 $x$ 平面上的“面积” $dA$ 进入柱体 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 的分子数：

$$(f\dot{x})_x dt dA$$

- 在 $dt$ 时间内通过 $x + dx$ 平面而走出柱体 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 的分子数：

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

通过一对平面 $(x, x + dx)$ 进入体积元 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 的净分子数为

$$(f\dot{x})_x dt dA - (f\dot{x})_{x+dx} dt dA = -\frac{\partial}{\partial x} (f\dot{x}) dx dt dA = -\frac{\partial}{\partial x} (f\dot{x}) dt d\mathbf{r}d\mathbf{v}$$

类似的讨论可得：

在 $dt$ 时间内通过一对平面 $(v_x, v_x + dv_x)$ 进入 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 的分子数为

$$-\frac{\partial}{\partial v_x} (f\dot{v}_x) dt d\mathbf{r}d\mathbf{v}$$

在 $dt$ 时间内，通过六对平面进入体积元 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 内的分子数则为

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

在 $dt$ 时间内，由于飘移引起的 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 内分子数的变化

飘移引起的分布函数的时间变化率

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_D = -[\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (f\dot{\mathbf{r}}) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (f\dot{\mathbf{v}})]$$

**2、碰撞所引起的分布函数的变化率：**需要讨论分子之间碰撞的细节，进而得到关

于分布函数 $f$ 的玻耳兹曼积分微分方程

**分子的碰撞机制：**

(1) 采用最简单的模型弹性刚球模型：

- 分子是弹性刚球，球的大小和形状在碰撞时不发生变化，在碰撞时两球的相互作用力在两球球心的联线上
- 只考虑平动能在分子之间的交换，不能考虑平动能与转动能和振动能的交换，因而只适用于单原子分子气体或者假设碰撞中分子的内部状态不发生改变

(2) 假定气体是稀薄的, 三个及以上分子同时发生碰撞的概率很小, 仅考虑两分子碰撞

两个分子的质量分别为  $m_1$  和  $m_2$ , 直径分别为  $d_1$  和  $d_2$

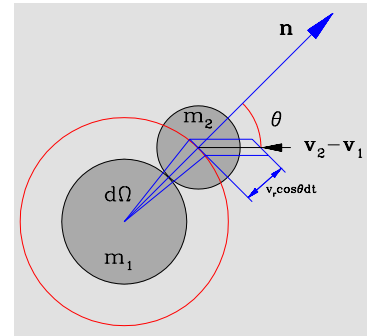
两个分子碰撞前后 速度的改变:

碰前的速度:  $\mathbf{v}_1(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z})$

$\mathbf{v}_2(v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})$

碰后的速度:  $\mathbf{v}'_1(v'_{1x}, v'_{1y}, v'_{1z})$

$\mathbf{v}'_2(v'_{2x}, v'_{2y}, v'_{2z})$



(3) 假定是弹性碰撞: 碰撞前后的动量和动能守恒:

$$m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 = m_1 \mathbf{v}'_1 + m_2 \mathbf{v}'_2$$

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 v'^2_1 + \frac{1}{2} m_2 v'^2_2$$

上式共有四个方程: 动量守恒 三个

能量守恒 一个

- 碰后速度共有 6 个未知数 ( $v'_{1x}, v'_{1y}, v'_{1z}$ ) 和 ( $v'_{2x}, v'_{2y}, v'_{2z}$ ), 在碰撞前速度  $\mathbf{v}_1$  和  $\mathbf{v}_2$  给定之后, 这四个方程不足以完全确定碰后的速度  $\mathbf{v}'_1$  和  $\mathbf{v}'_2$ , 未知数比方程的数目多两个即: 碰后速度包含两个任意数, 其物理意义是碰撞方向的任意性。

(4) 还需指定碰撞发生的方向  $\mathbf{n}$ : 用  $\mathbf{n}$  表示两分子相碰时由第一个分子中心到第二个分子中心的方向, 以标志两个分子的碰撞方向. 当碰前速度  $\mathbf{v}_1$ 、 $\mathbf{v}_2$  和碰撞方向  $\mathbf{n}$  都给定之后, 碰后速度就完全确定了

下面求  $\mathbf{v}'_1$ 、 $\mathbf{v}'_2$  与  $\mathbf{v}_1$ 、 $\mathbf{v}_2$  和  $\mathbf{n}$  的关系

碰撞时作用于两分子的力与  $\mathbf{n}$  平行或反平行, 两分子速度改变也与  $\mathbf{n}$  平行或反平行: 有

$$\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_1 = \lambda_1 \mathbf{n}$$

$$\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}_2 = \lambda_2 \mathbf{n}$$

代入到能量动量守恒方程:

$$\begin{aligned} m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 &= m_1 \mathbf{v}'_1 + m_2 \mathbf{v}'_2 \\ \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 &= \frac{1}{2} m_1 v'^2_1 + \frac{1}{2} m_2 v'^2_2 \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{2m_2}{m_1 + m_2} (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n} \\ \lambda_2 &= -\frac{2m_1}{m_1 + m_2} (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n} \end{aligned}$$

再代回到

$$\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_1 = \lambda_1 \mathbf{n}$$

$$\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}_2 = \lambda_2 \mathbf{n}$$

得到碰后速度与碰前速度及碰撞方向的关系

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} [(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}] \mathbf{n}$$

$$\mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} [(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}] \mathbf{n}$$

$$\Rightarrow \mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 - 2[(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}] \mathbf{n} \quad \text{两边平方}$$

$$\Rightarrow (\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1)^2 = (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)^2 = v_r^2 \quad v_r \text{ 为相对速度}$$

两分子的相对速度的大小（速率）碰撞前后不变

$$\text{由: } \mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 - 2[(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}] \mathbf{n} \quad \text{两边点乘 } \mathbf{n}$$

$$\Rightarrow (\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot \mathbf{n} = -(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}$$

相对速度在碰撞方向  $\mathbf{n}$  的投影在碰撞前后改变符号

上式代入到

$$\begin{aligned} \mathbf{v}'_1 &= \mathbf{v}_1 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} [(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}] \mathbf{n} \\ \mathbf{v}'_2 &= \mathbf{v}_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} [(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}] \mathbf{n} \end{aligned} \quad *$$

可以得到碰撞前速度的表达式:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1 &= \mathbf{v}'_1 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} [(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot (-\mathbf{n})] (-\mathbf{n}) \\ \mathbf{v}_2 &= \mathbf{v}'_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} [(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot (-\mathbf{n})] (-\mathbf{n}) \end{aligned} \quad **$$

比较上面的两式，两式可看出：

- 两式的形式相同， $\mathbf{n}$  换成了  $(-\mathbf{n})$
- 如两分子碰前的速度为  $\mathbf{v}'_1$  和  $\mathbf{v}'_2$ ，碰撞方向为  $\mathbf{n}' = -\mathbf{n}$ ，碰后速度是  $\mathbf{v}_1$  和  $\mathbf{v}_2$
- 如果称  $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$  到  $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$  的碰撞为 **正碰撞**，那么由  $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$  到  $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$  的碰撞为 **反碰撞**
- 正反碰撞的对称性是由于经典力学规律的时间反演不变性

以上分析的分子在碰撞前后速度的改变，完全是一个力学的问题，**下面我们从统计的角度讨论分子的碰撞数。**

发生碰撞时，第二个分子  $m_2$  的中心一定位于以第一个分子  $m_1$  的中心为球心， $d_{12} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$  为半径的虚球上（红线表示）

- 第二分子对第一分子的相对速度为  $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$
  - 假设第二个分子相对于第一个分子的入射速度与碰撞方向  $\mathbf{n}$  的夹角为  $\theta$ 
    - $\theta$  表示  $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$  与碰撞方向  $\mathbf{n}$  的夹角 ( $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$  与  $\mathbf{n}$  的夹角为  $\pi - \theta$ )
    - 令  $\mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) = v_r \cos \theta$ ，其中  $v_r = |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1|$  是相对速率
- 只有  $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ ，两个分子才有可能在  $\mathbf{n}$  方向碰撞

$dt$  时间内，第二个分子要在以  $\mathbf{n}$  为轴线的立体角  $d\Omega$  内碰到第一个分子，它必须位于以  $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$  为轴线，以  $v_r \cos \theta dt$  为高，以  $d_{12}^2 d\Omega$  为底的柱体内

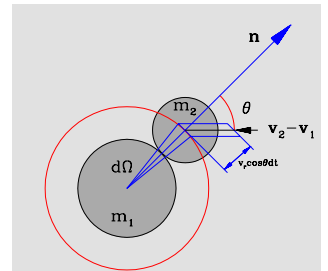
**柱体的体积为：**

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

时刻  $t$  位于体积元  $d\mathbf{r}$  和速度间隔  $d\mathbf{v}$  内分子数：（统计平均值）

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \text{ 是分布函数}$$



速度为  $\mathbf{v}_1$  的分子， $dt$  内与速度间隔  $d\mathbf{v}_2$  内的分子，在  $\mathbf{n}$  为轴线立体角  $d\Omega$  内的碰撞次数：

$$f_2 d\mathbf{v}_2 d_{12}^2 v_r \cos \theta d\Omega dt$$

$$f_2 \text{ 是 } f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t) \text{ 的简写}$$

引入符号  $\Lambda$ ：

$$\Lambda d\Omega = d_{12}^2 (v_1 - v_2) \cdot \mathbf{n} d\Omega = d_{12}^2 v_r \cos \theta d\Omega$$

$$\Rightarrow f_2 d\mathbf{v}_2 d_{12}^2 v_r \cos \theta d\Omega dt = f_2 \Lambda d\mathbf{v}_2 d\Omega dt$$

将上式乘以  $d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1$  内的分子数  $f_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1$ ，得到：

在  $dt$  时间内、在体积元  $d\mathbf{r}$  内、速度在间隔  $d\mathbf{v}_1$  内的分子，与速度间隔在  $d\mathbf{v}_2$  内的分子在以  $\mathbf{n}$  为轴线的立体角  $d\Omega$  内的碰撞次数：

$$f_1 f_2 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega dt d\mathbf{r}$$

即分子的碰撞数乘以  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}_1$  中的分子数  $f_1 d\mathbf{r}d\mathbf{v}_1$ ——称为**元碰撞数**

**元碰撞中：**原来速度位于  $d\mathbf{v}_1$  和  $d\mathbf{v}_2$  的分子，在以  $\mathbf{n}$  为轴线的立体角相碰后，变为速度位于  $d\mathbf{v}'_1$  和  $d\mathbf{v}'_2$  的分子，这就是由于碰撞引起的分子数的减少

**其反碰撞，即元反碰撞中：**

原来速度位于  $d\mathbf{v}'_1$  和  $d\mathbf{v}'_2$  的分子，在以  $\mathbf{n}' = -\mathbf{n}$  为轴线的立体角  $d\Omega$  相碰后，变为速度位于  $d\mathbf{v}_1$  和  $d\mathbf{v}_2$  内的分子，原先不处在  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}_1$  内的分子有可能经碰撞被碰到该区间内，这一过程是由元反碰撞给出的

**元反碰撞次数：**在  $dt$  时间内，在体积元  $d\mathbf{r}$  内，速度位于  $d\mathbf{v}'_1$  的分子与速度位于  $d\mathbf{v}'_2$  的分子在以  $\mathbf{n}' = -\mathbf{n}$  为轴线的立体角  $d\Omega$  碰撞的次数

$$\underbrace{f'_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}'_1}_{d\mathbf{r}d\mathbf{v}'_1 \text{ 中的分子数}} \times \underbrace{f'_2 d\mathbf{v}'_2 \Lambda' d\Omega dt}_{\text{分子的碰撞数}} = f'_1 f'_2 d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 \Lambda' d\Omega dt d\mathbf{r}$$

- $f'_1$  和  $f'_2$  是  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t)$  和  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_2, t)$  的简写
- $\Lambda' = d_{12}^2(\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2) \cdot \mathbf{n}'$

由于碰撞, 在  $dt$  时间内, 在体积元  $d\mathbf{r}$  内, 速度间隔  $d\mathbf{v}_1$  内分子数的增加为

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_c dt d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} \quad \text{角标 C: 碰撞}$$

求上式，需要

- 把元碰撞数与元反碰撞数都计算进去（元反碰撞数减去元碰撞数）
- 再对第二个分子的速度  $d\mathbf{v}_2$  和碰撞方向  $\mathbf{n}$  积分（即对  $d\mathbf{v}_2$  和  $d\Omega$  积分）

$$\text{元碰撞: } f_1 f_2 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega dt d\mathbf{r}$$

$$\text{元反碰撞: } f'_1 f'_2 d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 \Lambda' d\Omega dt d\mathbf{r}$$

需将  $d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2$  换成  $d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$

**由正反碰撞的对称性，可证明：**  $d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 = d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$

$d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2$  换为  $d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$ ，即换为反碰撞的碰后速度而对  $d\mathbf{v}_2$  和  $d\Omega$  积分

**【证明换元的雅克比行列式为 1】**

$$d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 = |J| d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$$



$$J = \frac{\partial(v'_{1x}, v'_{1y}, v'_{1z}, v'_{2x}, v'_{2y}, v'_{2z})}{\partial(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}, v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})}$$

由：

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}'_1 + \frac{2m_2}{m_1+m_2}[(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot (-\mathbf{n})](-\mathbf{n})$$

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{v}'_2 - \frac{2m_1}{m_1+m_2}[(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot (-\mathbf{n})](-\mathbf{n})$$

$$\Rightarrow \begin{aligned} \mathbf{v}_1 &= \mathbf{v}'_1 + \frac{2m_2}{m_1+m_2}[(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot \mathbf{n}]\mathbf{n} \\ \mathbf{v}_2 &= \mathbf{v}'_2 - \frac{2m_1}{m_1+m_2}[(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot \mathbf{n}]\mathbf{n} \end{aligned}$$

可以看出  $\mathbf{v}_1$ 、 $\mathbf{v}_2$  与  $\mathbf{v}'_1$ 、 $\mathbf{v}'_2$ 、 $\mathbf{n}$  的关系，与：

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 + \frac{2m_2}{m_1+m_2}[(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}]\mathbf{n}$$

$$\mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 - \frac{2m_1}{m_1+m_2}[(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}]\mathbf{n}$$

上式所给出的  $\mathbf{v}'_1$ 、 $\mathbf{v}'_2$  与  $\mathbf{v}_1$ 、 $\mathbf{v}_2$ 、 $\mathbf{n}$  的关系完全相同

利用  $(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot \mathbf{n} = -(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}$

可得：

$$J' = \frac{\partial(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}, v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})}{\partial(v'_{1x}, v'_{1y}, v'_{1z}, v'_{2x}, v'_{2y}, v'_{2z})}$$

由行列式相乘的法则：

$$JJ' = 1 \quad \Rightarrow \quad J^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad |J| = 1$$

即  $d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 = |J| d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$

此外，因为：

$$\Lambda' = d_{12}^2(\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2) \cdot \mathbf{n}' = d_{12}^2(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n} = \Lambda$$

因此，元反碰撞数可表示为：

$$f'_1 f'_2 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega dt d\mathbf{r}$$

- 元碰撞使  $d\mathbf{v}_1$  中的分子数减少
- 元反碰撞使  $d\mathbf{v}_1$  中的分子数增加

对  $f'_1 f'_2 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega dt d\mathbf{r}$  和  $f_1 f_2 \mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega dt d\mathbf{r}$  的  $d\mathbf{v}_2$  和  $d\Omega$  积分，两者相减

得到因碰撞而增加的分子数：

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right) dt d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1 = dt d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1 \iint (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) d\mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega$$

消去  $dt d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1$ , 并将  $\mathbf{v}_1$  换为  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{v}_2$  换为  $\mathbf{v}_1$ , 得

碰撞引起的分布函数的变化率

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \iint (f'_1 f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega$$

结合碰撞和飘移引起的分布函数的变化率, 得到

玻耳兹曼积分微分方程: 分布函数的变化率, 即确定分布函数  $f$  的方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_D \\ \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} + [\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (f \dot{\mathbf{r}}) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (f \dot{\mathbf{v}})] &= \iint (f'_1 f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{其中的积分限是: } \int d\mathbf{v}_1 &= \iiint_{-\infty}^{+\infty} dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} \\ \int d\Omega &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta d\theta \end{aligned}$$

这就是气体分子单粒子分布函数  $f$  的非线性的微分积分方程

**说明:** 玻耳兹曼在导出其微积分方程时, 认为这个方程是严格的力学结果, 没有做任何假设, 即统计物理完全从纯力学的基础推导出来。但实际上, 除了前面提到的忽略三体碰撞或更多体碰撞的假设以外, 在推导过程之中还引入了一个具有统计性的假设, 称为分子分子混沌性假设, 即两个分子概率分布相互独立, 不存在关联。

一般情况, 在某时刻  $t$ , 两分子各处在  $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1$  和  $d\mathbf{r}_2 d\mathbf{v}_2$  的概率由双粒子概率分布给出:

$$\frac{1}{N^2} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2, t) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{v}_2$$

如果两个分子概率分布相互独立, 不存在关联, 上式可分解为单粒子概率分布乘积:

$$\frac{f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1}{N} \cdot \frac{f(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2, t) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{v}_2}{N}$$

- 假如两分子相距足够远, 双粒子分布函数只是单粒子分布函数的简单乘积是合理的

- 但在计算分子的元碰撞数和元反碰撞数时, 两分子显然是在力程之内, 上述分解就只能看作近似性的假设. 在两个粒子发生碰撞时, 两者的分布必然有一定的统计关联。这在玻耳兹曼方程的推导中被忽略了。
- 如果要考虑这个效应, 那么关于单粒子分布函数的玻耳兹曼方程中就会含有双粒子分布函数, 就必须再推导双粒子分布函数所满足的方程, 其中又会涉及三粒子分布函数等等, 即

$f_1(r_1, p_1, t)$  就是通常的分布函数

$f_1$  的运动方程含双粒子分布函数  $f_2(r_1, p_1, r_2, p_2, t)$

$f_2$  的运动方程含三粒子分布函数  $f_3(r_1, p_1, r_2, p_2, r_3, p_3, t) \dots$

对于一个由  $N$  个分子组成的系统, 只能得到  $N$  个联立的方程序列, 而不可能得到一个仅仅包含单粒子分布函数的闭合的方程。对于包含  $N$  个粒子的系统方程链含有  $N$  个方程式, 称为 **BBGKY 方程链** (Born-Bogoliubov-Green-Kirkwood-Yvon hierarchy)。要想真正进行计算, 必须对它进行某种截断(相应于某种近似)。

**玻耳兹曼微积分方程:**

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\nabla_r \cdot (f \dot{\mathbf{r}}) + \nabla_v \cdot (f \dot{\mathbf{v}})] = \iint (f'_1 f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 d\Omega$$

其中,

$$\nabla_r \cdot (f \dot{\mathbf{r}}) + \nabla_v \cdot (f \dot{\mathbf{v}}) = \frac{\partial}{\partial x} (f v_x) + \frac{\partial}{\partial y} (f v_y) \frac{\partial}{\partial z} (f v_z) + \frac{\partial}{\partial v_x} (f \dot{v}_x) + \frac{\partial}{\partial v_y} (f \dot{v}_y) + \frac{\partial}{\partial v_z} (f \dot{v}_z) \Bigg]$$

(1) 由于分子的坐标  $\mathbf{r}$  与其速度  $\mathbf{v}$  是相互独立的变量, 因此

$$\partial v_x / \partial x = \partial v_y / \partial y = \partial v_z / \partial z = 0$$

(2) 设作用于一个分子的外力为  $m\mathbf{F} = m(X, Y, Z)$ ,  $m$  为分子的质量

牛顿第二定律:  $\dot{v}_x = X, \quad \dot{v}_y = Y, \quad \dot{v}_z = Z$

一般问题中所遇到的外力是重力或电磁力, 满足:

$$\frac{\partial X}{\partial v_x} + \frac{\partial Y}{\partial v_y} + \frac{\partial Z}{\partial v_z} = 0$$

- 重力与速度无关
- 当分子带有电荷 $e$ , 处在电磁场中时, 分子所受的洛伦兹力为

$$m\mathbf{F} = e(\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

洛伦兹力与速度有关, 但 $x$ 方向的分力 $X$ 与 $x$ 方向的速度 $v_x$ 无关. 因而 $\dot{v}_x$ 与 $v_x$ 无关

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

$$= -\left(v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z}\right)$$

即玻尔兹曼微积分方程简化为:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\nabla_r \cdot (f \dot{\mathbf{r}}) + \nabla_v \cdot (f \dot{\mathbf{v}})]$$

$$= \frac{\partial f}{\partial t} - \left(v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z}\right)$$

$$= \frac{\partial f}{\partial t} - [\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla_r f + \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_v \cdot f]$$

$$\text{即: } \frac{\partial f}{\partial t} - [\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla_r f + \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_v \cdot f] = \iint (f'_1 f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega$$

## 第二节 H 定理

本节根据玻耳兹曼积分微分方程研究趋向平衡问题.

为研究系统从不平衡趋于平衡的问题, 1872 年玻耳兹曼引进了分布函数  $f$  的一个泛函  $H$

$$H = \iint f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \iint f \ln f d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

当  $f$  随  $t$  改变时,  $H$  随  $t$  的变化率为

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt} \iint f \ln f d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \iint (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

根据玻耳兹曼微积分方程:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\nabla_r \cdot (f \dot{\mathbf{r}}) + \nabla_v \cdot (f \dot{\mathbf{v}})] = \iint (f'_1 f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega$$

$$\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (f \dot{\mathbf{r}}) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (f \dot{\mathbf{v}}) = \frac{\partial}{\partial x}(f v_x) + \frac{\partial}{\partial y}(f v_y) \frac{\partial}{\partial z}(f v_z) + \frac{\partial}{\partial v_x}(f \dot{v}_x) + \frac{\partial}{\partial v_y}(f \dot{v}_y) + \frac{\partial}{\partial v_z}(f \dot{v}_z)$$

(i) 由于分子的坐标 $\mathbf{r}$ 与其速度 $\mathbf{v}$ 是相互独立的变量，因此

$$\partial v_x / \partial x = \partial v_y / \partial y = \partial v_z / \partial z = 0$$

(ii) 设作用于一个分子的外力为 $m\mathbf{F} = m(X, Y, Z)$ ， $m$ 为分子的质量

$$\text{牛顿第二定律: } \dot{v}_x = X, \quad \dot{v}_y = Y, \quad \dot{v}_z = Z$$

一般问题中所遇到的外力是重力或电磁力，满足：

$$\frac{\partial X}{\partial v_x} + \frac{\partial Y}{\partial v_y} + \frac{\partial Z}{\partial v_z} = 0$$

- 重力与速度无关
- 当分子带有电荷 $e$ ，处在电磁场中时，分子所受的洛伦兹力为

$$m\mathbf{F} = e(\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

洛伦兹力与速度有关，但 $x$ 方向的分力 $X$ 与 $x$ 方向的速度 $v_x$ 无关，因而 $\dot{v}_x$ 与 $v_x$ 无关

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

$$= - \left( v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} + [\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (f \dot{\mathbf{r}}) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (f \dot{\mathbf{v}})] = \frac{\partial f}{\partial t} - [\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f]$$

即：玻尔兹曼微积分方程简化为：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left( v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} \right) = \iint (f'_1 f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 d\Omega$$

将：

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \left( v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} \right) + \iint (f'_1 f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 d\Omega$$

代入到

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt} \iint f \ln f \, d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \iint (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial t} \, d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

得：

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt} = & - \iiint (1 + \ln f) \left( \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} \right) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ & - \iiint (1 + \ln f) \left( X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} \right) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ & - \iiint \int (1 + \ln f) (f f_1 - f' f'_1) d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega d\mathbf{v}\end{aligned}$$

(1) 右方第一行关于  $d\mathbf{r}$  的积分可化为

$$- \int (1 + \ln f) (\mathbf{v} \cdot \nabla f) d\mathbf{r} = - \int \nabla \cdot (\mathbf{v} f \ln f) d\mathbf{r} = - \oint d\mathbf{\Sigma} \cdot \mathbf{v} f \ln f$$

最后一步用了高斯定理,  $\oint d\mathbf{\Sigma}$  代表沿封闭器壁的面积分. 由于分子不能穿出器壁,

$f$  在边界上为零. 因此上式积分为零, 即上式第一行为零

(2) 上式右方第二行关于  $d\mathbf{v}$  的积分可化为

$$\begin{aligned}& - \int (1 + \ln f) \left[ \frac{\partial}{\partial v_x} (Xf) + \frac{\partial}{\partial v_y} (Yf) + \frac{\partial}{\partial v_z} (Zf) \right] d\mathbf{v} \\ = & - \int \left\{ \frac{\partial}{\partial v_x} [Xf \ln f] + \frac{\partial}{\partial v_y} [Yf \ln f] + \frac{\partial}{\partial v_z} [Zf \ln f] \right\} d\mathbf{v}\end{aligned}$$

▪ 利用了外力的条件 (一般碰到的外力是重力或电磁力):

$$\frac{\partial X}{\partial v_x} + \frac{\partial Y}{\partial v_y} + \frac{\partial Z}{\partial v_z} = 0$$

上面积分的每一项都等于零. 例如, 第一项关于  $v_x$  的积分为

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial v_x} (Xf \ln f) dv_x = Xf \ln f |_{-\infty}^{+\infty} = 0$$

当  $v_x \rightarrow \pm\infty$  时,  $f = 0$

右方的第二行等于零

$$\Rightarrow \frac{dH}{dt} = - \iiint \int (1 + \ln f) (f f_1 - f' f'_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega d\mathbf{r}$$

需要对变量  $\mathbf{v}_1$  和  $\mathbf{v}$  求积分

如果在被积函数中令  $\mathbf{v}_1 \Rightarrow \mathbf{v}$ , 积分是不会改变的. 因此得

$$\frac{dH}{dt} = - \iiint \int (1 + \ln f_1) (f f_1 - f' f'_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega d\mathbf{r} \quad * 1$$

两式相加除以 2, 得

$$\frac{dH}{dt} = - \frac{1}{2} \iiint \int (2 + \ln f f_1) (f f_1 - f' f'_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega d\mathbf{r}$$

由于碰撞和反碰撞是对称的, 在上式的积分中令  $\mathbf{v} \rightleftharpoons \mathbf{v}', \mathbf{v}_1 \rightleftharpoons \mathbf{v}'_1$ , 积分不变.

$$\Rightarrow \frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \iiint \int (2 + \ln f' f'_1)(f' f'_1 - f f_1) d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1 \Lambda' d\Omega d\mathbf{r}$$

由:  $d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1 = d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1, \Lambda' = \Lambda$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \iiint \int (2 + \ln f' f'_1)(f' f'_1 - f f_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega d\mathbf{r} \quad *2$$

\*1 式与\*2 式相加除以 2, 得

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \iiint \int [\ln(f f_1) - \ln(f' f'_1)](f f_1 - f' f'_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega d\mathbf{r} \quad *3$$

上式右方的被积函数可表为以下形式:

$$F(x, y) = (x - y)(e^x - e^y)$$

- 其中  $x = \ln f f_1, \quad y = \ln f' f'_1$
- 当  $x > y$  时, 有  $e^x > e^y$ , 故  $F > 0$
- 当  $x < y$  时, 有  $e^x < e^y$ , 也有  $F > 0$ .

因此, 不论  $x$  与  $y$  的数值如何都有  $F \geq 0$ , 其中等号只有在  $x = y$  时才实现.

因此, \*3 式右方的积分是不可能为负的.

$$\Rightarrow \frac{dH}{dt} \leq 0 \quad \text{H定理}$$

等号当且仅当  $f f_1 = f' f'_1$  时才能实现 - 细致平衡条件

**H 定理指出:** 当分布函数因分子碰撞而发生改变时,  $H$  总是趋向减少的.

- $H$  随时间的变化给出了趋向平衡的标志, 当  $H$  减少到它的极小值而不再变时, 系统就达到平衡状态.
- 系统趋于平衡的过程是不可逆过程, 在这一过程中系统的熵单调增加, 因此  **$H$  是与熵密切相关的物理量. 例如, 对于稀薄气体,**

$$S = -kH + C$$

- **$H$  定理与熵增加原理相当.**  $H$  定理不但从统计物理的角度论证了趋向平衡问题, 而且给出了趋向平衡的熵产生率
  - 与热力学中的熵增加原理不同, 玻耳兹曼的  $H$  定理不是一个普遍的规律

- 原因在于：在玻耳兹曼  $H$  定理的证明中，分布函数的变化率由玻耳兹曼积分微分方程给出，只适用于稀薄的单原子经典气体，并且是以分子混沌性假设为前提
- 围绕玻耳兹曼的  $H$  定理的争论：最为重要的争论是关于微观可逆性与宏观不可逆性的矛盾
- 牛顿力学对于时间反演不变，因此基于牛顿力学的所有力学量是时间反演不变的，而不可能出现随时间永远单调增加或减少的量
- 但基于纯力学基础的玻耳兹曼方程所推出的  $H$  定理却预言物理量  $H$  是单调减少的。玻耳兹曼对这一矛盾的解释为：物理量的  $H$  不是一个纯力学量，而是一个统计量
- 首先，从推导过程中， $\int f d\mathbf{r} d\mathbf{v}$  是分子数的统计平均值，按  $H$  的定义
 
$$H = \iint f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \iint f \ln f d\mathbf{r} d\mathbf{v},$$
 是  $\ln f$  的统计平均值， $H = \overline{\ln f}$   
 即  $H$  是双重统计平均的结果
- 其次， $H$  随时间的改变也是统计性的。 $\frac{dH}{dt}$  实质上是  $\frac{\Delta H}{\Delta t}$ ，其中  $\Delta H$  是在宏观短、微观长的时间间隔  $\Delta t$  内、在分子运动和碰撞的影响下， $H$  的改变的统计平均值，因此， $H$  定理给出的是系统的统计平均行为，它指出系统的统计平均行为是具有方向性和不可逆的。

玻耳兹曼  $H$  定理是统计物理学最重要的成就之一。它第一次从统计物理的角度论证了趋向平衡的不可逆性。微观粒子遵从的力学规律（不论是经典力学还是量子力学）都是可逆的。要从可逆的微观运动规律得到不可逆的宏观规律，需要引入某种统计假设。玻耳兹曼引入了分子混沌性假设。其后人们对需要引入什么样的假设进行了不少探讨，并将玻耳兹曼方程进行推广或用其它形式的演化方程进行研究。



### 第三节 细致平衡原理与平衡态的分布函数

按照玻尔兹曼的  $H$  定理，当气体达到平衡时，分布函数满足：

$$f_1 f_2 = f'_1 f'_2$$

对比元碰撞和元反碰撞：

$$\text{元碰撞：} \quad f_1 f_2 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega dt d\mathbf{r}$$

$$\text{元反碰撞：} \quad f'_1 f'_2 d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 \Lambda' d\Omega dt d\mathbf{r}$$

达到平衡状态时，元正碰撞和反碰撞数正好相等

即：任何单元的正碰撞和反碰撞的效果都相互抵消

**细致平衡：**一个元过程跟相应的元反过程相抵消

- 如果细致平衡得到满足，系统一定处于平衡必能保持
- 但反之不一定成立，即系统处于平衡时不一定要满足细致平衡条件
- 如果系统的分布函数满足玻耳兹曼微积分方程， **$H$  定理证明**，细致平衡条件是系统达到平衡的充分必要条件

根据玻耳兹曼微积分方程：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (f \dot{\mathbf{r}}) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (f \dot{\mathbf{v}})] = \iint (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega$$

$$\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (f \dot{\mathbf{r}}) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (f \dot{\mathbf{v}}) = \frac{\partial}{\partial x} (f v_x) + \frac{\partial}{\partial y} (f v_y) + \frac{\partial}{\partial z} (f v_z) + \frac{\partial}{\partial v_x} (f \dot{v}_x) + \frac{\partial}{\partial v_y} (f \dot{v}_y) + \frac{\partial}{\partial v_z} (f \dot{v}_z)$$

(i) 由于分子的坐标  $\mathbf{r}$  与其速度  $\mathbf{v}$  是相互独立的变量，因此

$$\partial v_x / \partial x = \partial v_y / \partial y = \partial v_z / \partial z = 0$$

(ii) 设作用于一个分子的外力为  $m\mathbf{F} = m(X, Y, Z)$ ， $m$  为分子的质量

牛顿第二定律： $\dot{v}_x = X$ ， $\dot{v}_y = Y$ ， $\dot{v}_z = Z$

一般问题中所遇到的外力是重力或电磁力，满足：

$$\frac{\partial X}{\partial v_x} + \frac{\partial Y}{\partial v_y} + \frac{\partial Z}{\partial v_z} = 0$$

- 重力与速度无关
- 当分子带有电荷  $e$ ，处在电磁场中时，分子所受的洛伦兹力为

$$m\mathbf{F} = e(\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

洛伦兹力与速度有关, 但 $x$ 方向的分力 $X$ 与 $x$ 方向的速度 $v_x$ 无关. 因而 $\dot{v}_x$ 与 $v_x$ 无关

$$\begin{aligned} \Rightarrow & \left[ \frac{\partial}{\partial x}(f v_x) + \frac{\partial}{\partial y}(f v_y) + \frac{\partial}{\partial z}(f v_z) + \frac{\partial}{\partial v_x}(f \dot{v}_x) + \frac{\partial}{\partial v_y}(f \dot{v}_y) + \frac{\partial}{\partial v_z}(f \dot{v}_z) \right] \\ & = \left( v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} \right) \\ \Rightarrow & \frac{\partial f}{\partial t} + [\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (f \dot{\mathbf{r}}) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (f \dot{\mathbf{v}})] = \frac{\partial f}{\partial t} + [\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f] \end{aligned}$$

即: 玻尔兹曼微积分方程简化为:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f] = \iint (f'_1 f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega$$

或

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left( v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} \right) = \iint (f'_1 f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega$$

当系统达到平衡状态时, 系统的性质不随时间变化, 分布函数亦必不随时间变化, 即:

$$\partial f / \partial t = 0$$

由玻耳兹曼积分微分方程和细致平衡条件:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} &= \iint (f'_1 f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega \\ f_1 f_2 &= f'_1 f'_2 \end{aligned}$$

得

$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} = 0$$

达到平衡状态时由碰撞和运动引起的分布函数的改变各自分别抵消

下面通过求上式的解来确定平衡状态的分布函数

将细致平衡条件表达式:  $f_1 f_2 = f'_1 f'_2$  取对数, 得

$$\ln f_1 + \ln f_2 = \ln f'_1 + \ln f'_2$$

- $\ln f_1$ 、 $\ln f_2$ 、 $\ln f'_1$ 、 $\ln f'_2$  与其各自变量的函数关系是相同的

- 其各自的变量分别是两个分子在碰撞前后的速度  $\mathbf{v}_1$ 、 $\mathbf{v}_2$  和  $\mathbf{v}'_1$ 、 $\mathbf{v}'_2$

$\ln f$  是碰撞前后的守恒量

碰撞时粒子数守恒、动量守恒和能量守恒：

上式的五个特解：

$$\ln f = 1$$

$\ln f$  是碰撞前后的守恒量

$$mv_x, \quad mv_y, \quad mv_z$$

动量守恒

$$\frac{1}{2}mv^2$$

能量守恒

方程  $\ln f_1 + \ln f_2 = \ln f'_1 + \ln f'_2$  的普遍解是特解的线性组合：

$$\ln f = \alpha_0 + \alpha_1 mv_x + \alpha_2 mv_y + \alpha_3 mv_z + \alpha_4 \cdot \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

- $\alpha_0$ 、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$ 、 $\alpha_4$  是五个系数
- 如果除以上五个特解外还有其它特解，这个特解与粒子数、动量和能量一样在碰撞时守恒，就会给碰撞加上新的条件而使碰撞方向  $\mathbf{n}$  不能是任意的

将上式中的五个常数换为  $n$ 、 $T$ 、 $v_{0x}$ 、 $v_{0y}$ 、 $v_{0z}$ ， $f$  表示为：

$$f = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}[(v_x - v_{0x})^2 + (v_y - v_{0y})^2 + (v_z - v_{0z})^2]}$$

- $n$  是分子数密度、 $T$  是温度
- $v_{0x}$ 、 $v_{0y}$ 、 $v_{0z}$  是分子速度三分量平均值，即系统在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向的整体速度：

$$\bar{v}_x = v_{0x}, \quad \bar{v}_y = v_{0y}, \quad \bar{v}_z = v_{0z}$$

- 五个参量  $n$ 、 $T$ 、 $v_{0x}$ 、 $v_{0y}$ 、 $v_{0z}$  可以是坐标的函数

将 
$$f = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}[(v_x - v_{0x})^2 + (v_y - v_{0y})^2 + (v_z - v_{0z})^2]}$$

代入： 
$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} = 0$$

全式用  $f$  去除，得

$$\mathbf{v} \cdot \nabla \left[ \ln n + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi kT} - \frac{m}{2kT} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 \right] = \frac{m}{kT} \mathbf{F} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)$$

$$\mathbf{F} = (X, Y, Z) \quad \mathbf{F} \text{ 为单位质量受的外力}$$

对于任何  $v$  值都成立, 因而  $v$  的各幂次的系数都应等于零

(1) 令  $v$  的三次方的系数相等, 得

$$\nabla T = 0, \quad \text{即} \quad \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

表明处在平衡态的系统, 温度必须是均匀的

(2) 令  $v$  的二次方项系数相等, 得

$$\mathbf{v} \cdot \nabla(\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_0) = 0$$

方程的解为:  $\mathbf{v}_0 = \mathbf{a} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$   $\mathbf{a}$  和  $\boldsymbol{\omega}$  是常矢量, 分别代表平动速度和角速度

处在平衡态的气体, 其整体运动只可能具有恒定速度的平动和具有恒定角速度的转动. 例如当容器以恒定角速度转动时, 容器内的气体可以处在平衡态.

(3) 令  $v$  的一次方的系数相等, 得

$$\nabla \left( \ln n - \frac{m}{2kT} v_0^2 \right) = \frac{m}{kT} \mathbf{F}$$

上式积分可得

$$n = n_0 e^{\frac{m}{2kT} v_0^2 - \frac{m}{kT} \varphi} \quad n_0 \text{ 是积分常数}$$

其中利用了外力  $\mathbf{F} = -\nabla \varphi$

确定在平衡态下, 分子数密度  $n$  随地点的变化

(4) 令  $v$  的零次方的系数相等, 得

$$\mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{F} = 0$$

给出对整体运动速度限制, 要求平衡系统的整体速度  $\mathbf{v}_0$  必须与外力垂直.

例如: 重力场中一个绕  $z$  轴以角速度  $\omega$  旋转的容器中的气体,  $\mathbf{v}_0$  只能在水平面上, 有

$$\mathbf{a} = 0, \quad \boldsymbol{\omega} = (0, 0, \omega)$$

$$v_{0x} = -\omega y, \quad v_{0y} = \omega x, \quad v_{0z} = 0$$

势为:  $\varphi = -gz$

$$n = n_0 e^{\frac{m}{2kT} v_0^2 - \frac{m}{kT} \varphi}$$

$$\Rightarrow n = n_0 e^{\frac{m\omega^2}{2kT}(x^2+y^2) - \frac{mgz}{kT}}$$

$\frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2)$  可理解为旋转的离心势能

经典的流体的玻尔兹曼方程给出的平衡分布就是一个麦克斯韦-玻尔兹曼分布。当然，如果从量子费米气体的玻尔兹曼方程出发，同样可以证明  $H$  定理，导致平衡分布是类费米分布。

#### 第四节 玻耳兹曼方程的弛豫时间近似、输运现象

前面根据玻耳兹曼积分微分方程讨论了趋向平衡问题和平衡态下的分布函数。玻耳兹曼微积分方程的应用不限于讨论平衡问题，还被用于研究输运现象。输运现象包含了非常丰富的具体物理过程，例如扩散、热传导、粘滞现象、导电现象、霍尔效应、巨磁阻现象等等。本节主要讨论一些简单的经典输运现象。

玻耳兹曼微积分方程：

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_D$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\nabla_r \cdot (f \dot{r}) + \nabla_v \cdot (f \dot{v})] = \iint (f'_1 f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 d\Omega$$

- 玻耳兹曼方程的复杂性主要在于碰撞项的贡献，这个贡献出现在积分号下从而使得整个方程不再是简单的微分方程，而成了一个微分积分方程
- 碰撞项的贡献也使得方程变成了一个非线性方程

以上两点是获得分布函数需要克服的两个困难

#### 玻耳兹曼方程的弛豫时间近似

- 分子的碰撞是非常频繁的（快过程），它使系统首先在各宏观小的区域内建立平衡
- 系统在整体上达到平衡则要通过诸如扩散、热传导等慢过程才能实现
- 考虑到两个过程的速率差，引入局域平衡的概念

局域平衡碰撞达到平衡的分布函数-遵循平衡状态下分子遵从的麦-玻分布：

$$f^{(0)} = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v-v_0)^2}$$

- 其中的  $n$ 、 $T$ 、 $v_0$  等是坐标  $r$  和时间  $t$  的缓变函数
- $f^{(0)}$  是方程的玻尔兹曼的解

- 当分布函数  $f$  与局域平衡分布函数  $f^{(0)}$  存在偏离  $\delta f = f - f^{(0)}$  时, 分子碰撞将使偏离迅速减小

假设, 分子碰撞引起偏离的碰撞变化率与偏离成正比, 即

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} (f - f^{(0)}) \right]_c = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \quad \tau_0 \text{ 具有时间的量纲, } 1/\tau_0 \text{ 是比例常数}$$

积分得

$$f(t) - f^{(0)} = [f(0) - f^{(0)}] e^{-\frac{t}{\tau_0}}$$

- 碰撞使分布函数对局域平衡分布函数的偏离经时间  $\tau_0$  后减少为初始偏离的  $\frac{1}{e}$
- $\tau_0$  为局域平衡的弛豫时间, 一般是  $v$  的函数, 进一步简化可假设  $\tau_0$  是常量, 以  $\bar{\tau}_0$  表示, 相当于对  $\tau_0$  取某种平均值
- $\bar{\tau}_0$  与分子在两次连续碰撞之间所经历的平均自由时间具有相同的量级

玻耳兹曼方程的弛豫时间近似代入玻耳兹曼方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_D \\ \frac{\partial f}{\partial t} + [\nabla_r \cdot (f \dot{r}) + \nabla_v \cdot (f \dot{v})] &= -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \end{aligned}$$

或:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$

对于定常的状态  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$

$$\text{得到 } v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$

在弛豫时间近似下, 玻耳兹曼方程变成了一个线性的偏微分方程

下面将讨论上式的应用。

## 1、气体的黏性现象-玻耳兹曼方程的弛豫时间近似的应用

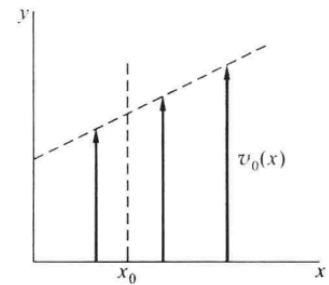
现在应用玻耳兹曼方程的弛豫时间近似式讨论气体的黏性现象

$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$

- 设气体以宏观速度  $v_0$  沿  $y$  方向流动
- 考虑平面  $x = x_0$ , 实验发现, 流速较快的右侧气体 ( $x > x_0$ ) 将带动流速较慢的左侧气体 ( $x < x_0$ ), 使右侧气体的流速减慢, 左侧气体的流速增快, 称为**黏性现象**
- 以  $p_{xy}$  表示  $x_0$  平面右侧气体通过单位面积施于左侧气体的作用力, 其中指标  $x$  标志平面的法线方向, 指标  $y$  标志力向
- 根据牛顿第三定律,  $x_0$  平面左侧气体通过单位面积施于右侧气体的力为  $-p_{xy}$

牛顿黏性定律给出, 作用力  $p_{xy}$  与宏观流动速度的梯度成正比:

$$p_{xy} = \eta \frac{dv_0}{dx} \quad \eta \text{ 称为黏度, 其单位为 } \text{Pa} \cdot \text{s}$$



- 微观上气体分子速度具有各种大小和方向, 气体流动的宏观速度是分子速度平均值
- 对于以宏观速度  $v_0$  沿  $y$  方向流动的气体, 有

$$\bar{v}_x = 0, \quad \bar{v}_y = v_0, \quad \bar{v}_z = 0$$

- $v_0$  随  $x$  增加意味着, 平均而言  $x_0$  平面右侧分子较左侧分子有较大的  $y$  方向的动量  $mv_y$
- 气体在流动过程中, 由于原来在  $x_0$  平面右侧的分子可能穿过  $x_0$  平面进入左侧, 原来在  $x_0$  平面左侧的分子也有可能穿过  $x_0$  平面进入右侧, 总的平均效果将使  $y$  方向的动量由右侧输运到左侧
- 根据牛顿第二定律,  $x_0$  平面右侧气体通过单位面积施于左侧气体的力  $p_{xy}$  等于在单位时间内通过单位面积从右侧输运到左侧的净动量

$dt$  时间内, 碰到  $dA$  面积上, 速度在  $dv_x dv_y dv_z$  范围内的分子数:

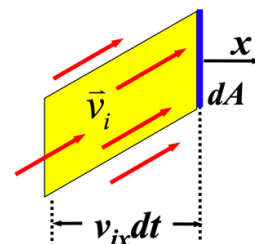
$$d\Gamma dA dt = f v_x dv_x dv_y dv_z dA dt$$

单位时间通过单位面积由  $x_0$  平面左侧进入右侧、速度在  $dv_x dv_y dv_z$  范围内的分子数

$$d\Gamma = v_x f dv_x dv_y dv_z$$

其中每一分子所携带的  $y$  方向动量为  $mv_y$

将各种速度范围的分子所输运的动量相加, 得:



单位时间内、通过单位面积由于分子由左侧进入右侧而由左侧输运到右侧的动量为

$$\int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} m v_x v_y f dv_x dv_y dv_z$$

同理，单位时间内通过单位面积由于分子由右侧进入左侧而由右侧输运到左侧的动量为

$$-\int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} m v_x v_y f dv_x dv_y dv_z$$

两者相减，得，

在单位时间内通过单位面积，由右侧输运到左侧的净动量为

$$p_{xy} = - \iiint_{-\infty}^{+\infty} m v_x v_y f dv_x dv_y dv_z$$

如果气体沿y方向流动的宏观速度是均匀的而不是x的函数，气体将处在平衡状态

即：分布函数是麦氏分布

$$f^{(0)} = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} [v_x^2 + (v_y - v_0)^2 + v_z^2]} \quad \text{其中 } v_0 \text{ 是常量}$$

将上式代入：

$$p_{xy} = - \iiint_{-\infty}^{+\infty} m v_x v_y f dv_x dv_y dv_z$$

由于被积函数是 $v_x$ 的奇函数，积分得：

$$p_{xy} = 0$$

表明当不存在速度梯度时气体内部没有切面方向的应力，与实际相符

如果气体流动的宏观速度随x而异，局域平衡的分布函数 $f^{(0)}$ 仍可表示为：

$$f^{(0)} = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} [v_x^2 + (v_y - v_0)^2 + v_z^2]} \quad \text{其中 } v_0 \text{ 是常量}$$

局域平衡的分布函数 $f^{(0)}$ 并不是玻尔兹曼方程的弛豫时间近似的解

$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$

因为将 $f^{(0)}$ 代入该方程，右方为零而左方非零

现在要由玻尔兹曼弛豫时间近似的方程求定常状态的非平衡分布函数  $f$

考虑：没有外力且  $f$  只是  $x$  的函数



$$f^{(0)} = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} [v_x^2 + (v_y - v_0)^2 + v_z^2]}$$

$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$

假设速度梯度  $\frac{\partial v_0}{\partial x}$  很小, 因而  $\frac{\partial f}{\partial x}$  也很小, 即  $f$  对  $f^{(0)}$  的偏离很小

令

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} \quad f^{(1)} \ll f^{(0)}$$

代入到上式, 并只保留一级小量, 得

$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} = v_x \frac{\partial (f^{(0)} + f^{(1)})}{\partial x} = v_x \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} = -\frac{f^{(1)}}{\tau_0}$$

考虑到:

$$f^{(0)} = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} [v_x^2 + (v_y - v_0)^2 + v_z^2]}$$

$$\Rightarrow f^{(1)} = -\tau_0 v_x \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} = \tau_0 v_x \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y} \cdot \frac{dv_0}{dx}$$

即

$$f = f^{(0)} + \frac{dv_0}{dx} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y} v_x \tau_0$$

将上式代入到:

$$p_{xy} = -\iiint_{-\infty}^{+\infty} m v_x v_y f dv_x dv_y dv_z = -\iiint_{-\infty}^{+\infty} m v_x v_y \left( f^{(0)} + \frac{dv_0}{dx} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y} v_x \tau_0 \right) dv_x dv_y dv_z$$

$f^{(0)}$  代入后积分为零, 有

$$p_{xy} = -\int_{-\infty}^{+\infty} m v_x^2 v_y \tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y} \cdot \frac{dv_0}{dx} dv_x dv_y dv_z$$

与  $p_{xy} = \eta \frac{dv_0}{dx}$  比较, 得粘滞系数  $\eta$  为

$$\eta = -m \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 v_y \tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y} dv_x dv_y dv_z$$

利用分部积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_y \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y} dv_y = [f^{(0)} v_y] \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} f^{(0)} dv_y = - \int_{-\infty}^{+\infty} f^{(0)} dv_y$$

可得

$$\eta = m \bar{\tau}_0 \int v_x^2 f^{(0)} dv_x dv_y dv_z = nm \bar{\tau}_0 \overline{v_x^2}$$

- 其中  $\bar{\tau}_0$  是  $\tau_0$  的某种平均值
- $\overline{v_x^2}$  是在局域平衡分布下  $v_x^2$  的平均值

$$f^{(0)} = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} [v_x^2 + (v_y - v_0)^2 + v_z^2]}$$

根据能均分定理:

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

因此, 式

$$\eta = m \bar{\tau}_0 \int v_x^2 f^{(0)} dv_x dv_y dv_z = nm \bar{\tau}_0 \overline{v_x^2} \quad \Rightarrow \quad \eta = nkT \bar{\tau}_0$$

定性的讨论:

弛豫时间  $\bar{\tau}_0$  与分子在两次连续碰撞之间所经历的时间具有相同的量级.

以  $\bar{l}$  表示分子在两次连续碰撞之间走过的平均路程,  $\bar{v}$  表示分子的平均速率, 则

$$\bar{l} = \bar{v} \bar{\tau}_0 \quad \Rightarrow \quad \eta = nkT \bar{\tau}_0 = nkT \frac{\bar{l}}{\bar{v}}$$

- 平均自由程  $\bar{l}$  与单位体积中的分子数  $n$  成反比
- 平均速度  $\bar{v}$  与  $\sqrt{T}$  成正比

$$\Rightarrow \quad \eta \propto \sqrt{T} \quad \text{表明在温度一定时, } \eta \text{ 与压强无关}$$

这一结论是麦克斯韦在 1860 年首先从理论上得到的, 后来得到实验的证实

## 2、金属的电导率—玻耳兹曼方程的弛豫时间近似的应用

下面用玻耳兹曼方程的弛豫时间近似讨论金属中自由电子的导电问题

- 设在金属内部存在一个 **恒定且均匀** 的沿  $z$  方向的电场
- 实验发现, 电流密度  $J_z$  与电场  $E_z$  成正比

**欧姆定律**  $J_z = \sigma E_z$   $\sigma$  是金属的电导率

以  $f$  表示单位体积内动量为  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  的一个量子态上的平均电子数

单位体积内速度间隔  $d\mathbf{v}_x d\mathbf{v}_y d\mathbf{v}_z$  内的平均电子数为:

$$f \frac{2m^3}{h^3} dv_x dv_y dv_z$$

因子 2 是考虑到电子自旋的两个可能取向

**电流密度  $J_z$ :** 单位时间内通过单位截面的电子数乘以电子所携带的电荷  $-e$ , 即

$$J_z = (-e) \int f v_z \frac{2m^3}{h^3} dv_x dv_y dv_z$$

1) 如果不存在外电场  $E_z$ ,  $f$  就是通常的费米分布, 以  $f^{(0)}$  表示

$$f^{(0)} = \frac{1}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m} - \mu)} + 1}$$

将上式代入到:

$$J_z = (-e) \int f v_z \frac{2m^3}{h^3} dv_x dv_y dv_z = (-e) \int \frac{1}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m} - \mu)} + 1} v_z \frac{2m^3}{h^3} dv_x dv_y dv_z$$

- 由于被积函数是  $v_z$  的奇函数, 积分得  $J_z = 0$
- 表明当不存在外电场时金属内部没有宏观的电流, 与实际相符

2) 存在外电场时, 定常状态下电子的分布函数  $f$  由玻尔兹曼方程的弛豫时间近似方程确定

$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$

在所讨论的情形下, 上式可简化为

$$-\frac{eE_z}{m} \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$

假设外电场很弱,  $f$  对  $f^{(0)}$  的偏离很小, 可将  $f$  表示为

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} \quad f^{(1)} \ll f^{(0)}$$

代入到上式, 只保留一级小量, 得

$$\frac{eE_z}{m} \frac{\partial f}{\partial v_z} = \frac{eE_z}{m} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} = \frac{f^{(1)}}{\tau_0}$$

$$\Rightarrow f = f^{(0)} + \frac{eE_z}{m} \tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z}$$

将上式代入到:

$$J_z = (-e) \int f v_z \frac{2m^3 d\omega}{h^3} = (-e) \int \left[ f^{(0)} + \frac{eE_z}{m} \tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \right] v_z \frac{2m^3 d\omega}{h^3}$$

第一项 $f^{(0)}$ 代入后积分为零, 得

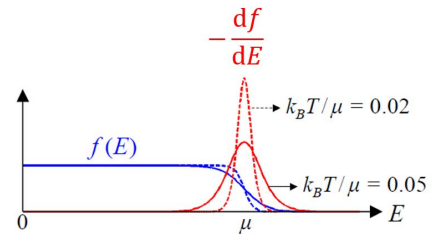
$$J_z = -\frac{e^2 E_z}{m} \int \tau_0 v_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \frac{2m^3}{h^3} dv_x dv_y dv_z$$

对于费米分布:

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \text{ 仅在 } \varepsilon \approx \mu \text{ 附近不为零}$$

即: 仅 $\varepsilon \approx \mu$ 附近的电子对电导率有贡献

因此, 可令 $\tau_0$ 等于 $\varepsilon \approx \mu$ 处的 $\tau_0$ 值, 以 $\tau_F$ 表示



$$\Rightarrow J_z = -\frac{e^2 E_z}{m} \tau_F \int v_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \frac{2m^3}{h^3} dv_x dv_y dv_z$$

利用分部积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} dv_z = [f^{(0)} v_z]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} f^{(0)} dv_z = - \int_{-\infty}^{+\infty} f^{(0)} dv_z$$

得

$$J_z = \frac{e^2 E_z}{m} \tau_F \int f^{(0)} \frac{2m^3 d\omega}{h^3} = \frac{ne^2 \tau_F}{m} E_z$$

与  $J_z = \sigma E_z$  比较, 得

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau_F}{m}$$

其中 $n$ 是单位体积内的自由电子数,

定性的讨论:

在高温下, 自由电子在金属中主要受离子振动的散射(声子的散射)

$\varepsilon \approx \mu$ 附近电子的自由程 $l_F$ 和速率 $v_F$  满足:

$$l_F = \tau_F v_F$$

$v_F$ 对温度仅有微弱的依赖关系

如果用爱因斯坦模型描述离子的振动, 在高温 $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ 下, 声子密度 $n(\omega)$ 可近似为

$$n(\omega) \sim \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \sim \frac{kT}{\hbar\omega}$$

电子的自由程与声子密度 $n(\omega)$ 成反比, 因而与温度 $T$ 成反比

由  $\sigma = \frac{ne^2\tau_F}{m}$ , 金属的电导率与温度 $T$ 成反比:

$$\sigma \propto \frac{1}{T}$$

温度依赖关系与高温下的实验结果符合