非平衡态统计物理原理新进展

邢修三

(北京理工大学应用物理系, 北京 100081)

摘要 提出了一个新的非平衡态统计物理基本方程以取代现有的 Liouville 方程, 这就是 6N 维相空间反常 Langevin 方程或其等价的 Liouville 扩散方程. 这个方程是时间反演不对称的. 它表明, 统计热力学系统内的粒子运动形式同时具有漂移扩散二重性, 统计热力学的运动规律虽受动力学制约, 却不遵守 Newton 动力学方程, 而其本质则是随机性的. 粒子的随机扩散运动正是宏观不可逆性的微观起源. 由这个基本方程出发, 求得了 BBGKY 扩散方程链, 推导出了流体力学方程, 如质量漂移扩散方程、Naiver-Stokes 方程和热导方程, 实现了微观、动理学和流体力学三层次方程的统一. 进而建立了 Gibbs 和 Boltzmann 非平衡熵密度随时空变化的非线性演化方程, 预言了熵扩散的存在. 它指明, 非平衡熵密度的变化是由漂移、扩散和产生三者引起的. 熵产生是熵增加定律的体现, 熵扩散则支配着系统趋向平衡. 所有这些结果都是严格统一从新的基本方程推导出的, 未增补任何假设. 综述了上述思想、方法和主要结果, 并简介了国际上有关非平衡态统计物理原理方面的新进展.

关键词 6N 维相空间反常 Langevin 方程 漂移扩散二重性 随机规律 不可逆性 非平衡熵演化方程 熵扩散 流体力学方程

非平衡态统计物理的研究对象是大量微观粒子组成的宏观系统, 其目的是要从微观粒子运动规律出发推导出非平衡态宏观系统的运动性质和演化规律. 考虑到自然界的非平衡态是大量的普遍的、花样繁多、过程复杂, 而平衡态只是少量的特殊的, 且较为简单, 因而可把平衡态统计物理看成是非平衡态统计物理的一个与时间无关的特殊部分. 平衡态统计物理经过 100 多年的研究和完善, 迄今其概念和方法已臻成熟. 非平衡态统计物理作为一个独立活跃的学科广受重视, 仅是近三四十年之事, 目前仍处于发展阶段.

自然界所有实际宏观热力学过程都是有方向性的或不可逆的, 而经典力学和量子力学所反映的物理规律都是可逆的, 因而在建立非平衡态统计物理时, 首先面临的难题就是不可逆性佯缪[1, 2]: 为何微观动力学是可逆的而宏观过程却是不可逆的? 这个矛盾自 Boltzmann 以来一直困扰着很多物理学家. 它在现有统计物理中的具体表现为时间反演对称的 Liouville 方程, 长期被认为是统计物理基本方程, 它与平衡态统计物理中微正则、正则和巨正则 3 个统计系综分布函数是协调的, 可用它来计算平衡态的熵[1, 3]. 但当用它来推算和解释非平衡态宏观系统的不可逆性、熵增加定律和流体力学方程等时, 若不补充任何假设, 总不能给出正确结果[1~6], 甚至根本不可能简洁统一严格地给出各种正确结果. 如何理解宏观热力学不可逆性的起源? 热力学规律与动力学规律是否有什么不同? 能否从一个新的基本方程出发建立起包括平衡态在内的严格统一的非平衡态统计物理? 若能, 这个基本方程应是什么形式? 由它又能推导出什么新结果? 近些年来文献[7~11]在非平衡态统计物理原理方面取得的进展就是以这些课题为中心展开的.

1 新的基本方程——6N 维相空间反常 Langevin 方程

理论物理每个主要分支领域都有其基本方程, 如经典力学中的 Newton 动力学方程、量子力学中的 Schrödinger 方程、电动力学中的 Maxwell 方程组等. 这些方程, 都有两个共同特

点：一是其基本性，即它们是各自领域内基本物理规律浓缩成的数学表述，既不能从任何其他基本方程推导出，也无法明确回答为什么如此．二是其指导性，即由它们出发不需再增补任何基本假设就可推导出本领域几乎全部有关物理定律，广泛阐明和计算各种课题，甚至还能给出某些预言．我们相信，非平衡态统计物理作为一个独立的主要学科，亦应存在这种基本方程．它究竟是什么形式，则是在建立严格统一的非平衡态统计物理时要解决的核心课题．如上所述，Liouville 方程是与 $6N$ 维相空间的 Hamilton 动力学方程完全等价的，是时间反演对称的，用它推算和解释非平衡态统计热力学一些基本特性时，总要引入某种假设，而且不只一种假设．事实上，由于宏观量是相应的微观量的统计平均值，若不增补任何假设，从可逆的微观 Liouville 方程不可能严格推导出任何不可逆的宏观运动方程．与 Newton 动力学方程、Schrödinger 方程及 Maxwell 方程组等相比，无论就其基本性或指导性来说，Liouville 方程作为统计物理基本方程，都是不完满的．为此作者认为，与其在现有的基本方程上再增补各种假设，修修补补，不如重新从浓缩基本物理规律着手，一开始就把假设建立在新的基本方程上．即是说，假设一个反映非平衡态统计热力学基本规律的新方程作为非平衡态统计物理基本方程．至于这个方程是否正确，那就看非平衡态统计热力学的实验是否证明它具有上述基本性和指导性了．什么是非平衡态统计热力学基本规律呢？这就是自然界所有实际统计热力学过程都是有方向性的或不可逆的(简称统计热力学的时间方向性或不可逆性)．它实质上就是热力学第二定律的普遍表述，是自然界宏观整体的一种基本规律．目前看来，它不太可能还原成动力学规律，更不应是动力学的近似结果．动力学可逆性与热力学不可逆性的矛盾正是个体运动规律与大量粒子群体宏观运动规律本质上有所差异的表现．正是根据基本方程应反映统计热力学基本规律——时间方向性的思路，文献[8～11]提出了一个时间反演不对称的新方程，以代替时间反演对称的 Liouville 方程，作为非平衡态统计物理基本方程．这就是说：统计热力学系统内粒子的运动规律遵守下述的 $6N$ 维相空间(G 空间)反常 Langevin 方程[8～11]：

$$\begin{cases}\dot{\boldsymbol{q}}_i=\nabla_{p_i}H+\boldsymbol{\varsigma}_i(\boldsymbol{q}_i,t),\\ \dot{\boldsymbol{p}}_i=-\nabla_{q_i}H,\end{cases}\tag{1}$$

其中

$$\begin{cases}\langle\boldsymbol{\varsigma}_i(\boldsymbol{q}_i,t)\rangle=0,\\ \langle\boldsymbol{\varsigma}_i(\boldsymbol{q}_i,t)\boldsymbol{\varsigma}_j(\boldsymbol{q}_j,t')\rangle=2D_{q_iq_i}(\boldsymbol{q}_i,t)d_{q_iq_j}d(t-t'),\end{cases}\tag{2}$$

$H=H(\boldsymbol{X})=H(q_1, q_2,\cdots, q_{3N}; p_1, p_2,\cdots, p_{3N})$为系统的 Hamilton 函数，$\boldsymbol{X}$ 为 $6N$ 维相空间的状态向量，$\boldsymbol{q}_i$ 和 $\boldsymbol{p}_i$ 各为粒子的广义坐标和广义动量，$D=\left\{D_{q_iq_i}(\boldsymbol{q}_i,t)d_{q_iq_j}\right\}=\left\{D(\boldsymbol{q},t)d_{q_iq_j}\right\}$为相空间坐标子空间的扩散矩阵，$D(\boldsymbol{q},t)=D_{q_iq_i}(\boldsymbol{q}_i,t)$是三维坐标空间的粒子自扩散矩阵，其矩阵元素 $D_{ij}=D_{ji}$ 有 6 个．这样，$6N$ 个矩阵元素就可由 6 个随坐标 $\boldsymbol{q}$ 变化的矩阵元素表示．它们既可以从理论上计算又可从实验上测量．方程(1)表明，在统计热力学系统内，粒子的广义速度不再是确定性的，而需增加一个随机项$\boldsymbol{\varsigma}_i(\boldsymbol{q}_i,t)$，因而有别于 $6N$ 维相空间的 Hamilton 方程．即是说，在统计热力学系统内，尽管作用于单个粒子的力是确定性的，但其速度却是随机性的．如何理解这种随机性的出现？一个可能是它与系统某种整体因素(如结构分布)有关．之所以把方程(1)叫做反常 Langevin 方程，是因为与通常的表达式相反[12]，Langevin 力不是作用于动量时间导

数，而是坐标时间导数.

正如 Liouville 方程等价于 $6N$ 维相空间的 Hamilton 方程，容易证明[13]，根据 Stratonovich-Fokker-Planck 规则，与 $6N$ 维相空间反常 Langevin 方程(1)等价的几率密度演化方程为[8~11]

$$\frac{\partial r}{\partial t}=[H,r]+\nabla_{\boldsymbol{q}}\bullet\left[\nabla_{\boldsymbol{q}}\bullet(Dr)-\frac{1}{2}(\nabla_{\boldsymbol{q}}\bullet D)r\right], \tag{3}$$

其中 $r = r(X,t)$ 为系统几率密度. 方程(3)可叫做 Liouville 扩散方程或广义 Liouville 方程. 我们假定方程(1)或(3)为非平衡态统计物理基本方程. 与 Liouville 方程相比，这个方程多了个随机扩散项，它表示在统计热力学系统内，粒子在相空间不仅有漂移运动，且在其坐标子空间同时有随机扩散运动，因而微观上就是时间反演不对称的，反映了统计热力学过程的不可逆性. 漂移运动是可逆动力学特性的反映，而随机扩散运动则是宏观时间方向性的微观起源. 换言之，热力学不可逆性是粒子微观随机性的宏观表现. 粒子运动的漂移扩散二重性表明：统计热力学系统内的粒子运动规律是由动力学和速度随机性叠加而成的. 一方面，它本质上是随机性的或几率性的，而非完全动力学的. 另一方面，它不遵守 Newton 动力学方程，却受动力学制约，而非纯随机性的. 两者似乎都是基本的，彼此同时存在而不太可能相互归化.

应该强调指出，提出把 $6N$ 维相空间反常 Langevin 方程(1)或其等价的 Liouville 扩散方程(3)作为统计物理基本方程，仅是一个基本假设，目前并无满意的解释. 但它却从微观上表明了热力学规律与动力学规律两种基本规律的差别.

还应指出，近 20 年来，围绕着如何解释宏观不可逆性佯缪，国际上各流派提出了不同的观点方法：de Hemptinne[14]对 Liouville 方程作为统计物理基本方程的合理性提出了质疑. Lavenda[15]和 Streater[16]各自试图建立纯随机性的非平衡态统计热力学. 特别是 Prigogine[2, 17, 18]及其学派[19]，在推进非平衡态统计物理的研究和发展方面，起了重要作用. 他不仅提出了有重要影响的远离平衡态的耗散结构理论，而且为协调动力学可逆性与热力学不可逆性的矛盾，长期坚持探索，提出了好多有启发性的观点. 在其新著《确定性的终结》[18]一书中，他亦提出几率要进入物理学基本定律、宏观不可逆性是微观随机性的表现，而这种随机性则来源于不可积系统持续相互作用产生混沌的结果. 但他的探索仍立足于 Liouville 方程为基本方程，定量的结果仅限于从动力学混沌推导出随机扩散项，其他都属于定性的分析. 实际上，从动力学混沌推导出随机扩散项已引起更多人的兴趣[20]. 而 Layzer[21]则认为导致宏观不可逆性的随机性是宇宙的一个客观属性. 看来，统计热力学规律中出现随机性已得到较多的认可，问题是这种随机性起源何在?如何表述?与以上各流派的工作相比，作者提出从一个新的统计物理基本方程出发建立包括平衡态在内的严格统一的非平衡态统计物理.

2　微观、动理学、流体力学三层次方程的统一

非平衡态统计物理系统的运动状态可从微观、动理学和流体力学 3 个层次[5, 22]进行描述. 微观层次描述的是系统 N 个粒子在 $6N$ 维相空间的分布函数即系统几率密度，满足微观动力学方程即非平衡态统计物理基本方程；动理学层次描述的是系统单粒子在 6 维相空间的分布函数，满足动理学方程；流体力学层次描述的是三维空间的流体密度、速度和能量的分布函数，它们分别与单粒子分布函数前三次矩密切相关，满足流体力学方程. 一个严格统一的非平衡态统计物理的 3 个层次方程应是统一的，即从微观基本方程可以严格统一推导出动理学方

程和流体力学方程. 如前所述, 当以 Liouville 方程作为统计物理基本方程时, 由于不能严格推导出流体力学方程, 这种统一是不存在的. 但当把 $6N$ 维相空间反常 Langevin 方程或其等价的 Liouville 扩散方程作为基本方程时, 就完全实现了这种统一. 现在就来给出这种统一的结果.

正如从 Liouville 方程可约化成 BBGKY 方程链和单粒子几率密度的动理学方程[5]一样, 从 Liouville 扩散方程(3)亦可约化成如下的 BBGKY 扩散方程链[9, 11].

S 个粒子约化几率密度 $f_S(\div_1,\div_2\cdots,\div_S,t)$的运动方程为($\div_i$ 为第 i 个粒子的广义坐标 $\boldsymbol{q}_i$ 和广义动量 $\boldsymbol{p}_i$)

$$\frac{\partial f_S}{\partial t}+H_S f_S=\frac{(N-S)}{V}\sum_{i=1}^{S}\int(\nabla_{\boldsymbol{q}_i}V_{i,S+1})\bullet\left[\nabla_{\boldsymbol{p}_i}f_{S+1}(\div_1,\div_2,\cdots,\div_{S+1},t)\right]\mathrm{d}\div_{S+1}$$

$$+\sum_{i=1}^{S}\left[\nabla_{\boldsymbol{q}_i}\nabla_{\boldsymbol{q}_i}:D_{\boldsymbol{q}_i\boldsymbol{q}_i}-\frac{1}{2}\nabla_{\boldsymbol{q}_i}\bullet(\nabla_{\boldsymbol{q}_i}\bullet D_{\boldsymbol{q}_i\boldsymbol{q}_i})\right]f_S(\div_1,\div_2,\cdots,\div_S,t), \tag{4}$$

其中

$$H_S=-\sum_{i=1}^{S}\left[\nabla_{\boldsymbol{q}_i}\left(f+\sum_{k=1}^{S}V_{ik}\right)\nabla_{\boldsymbol{p}_i}-\frac{\boldsymbol{p}_i}{m}\bullet\nabla_{\boldsymbol{q}_i}\right],$$

f 为系统的外加位函数, $V_{ik}=V(|\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{q}_j|)$为两个粒子间的相互作用位能. 方程(4)给出了约化几率密度 $f_S(\div_1,\div_2,\cdots,\div_S,t)$的运动方程的一个系列, 即 BBGKY 扩散方程链.

单个粒子约化几率密度 $f_1(\div,t)=f_1(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},t)$ 的运动方程为

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\boldsymbol{p}}{m}\bullet\nabla_{\boldsymbol{q}}+\boldsymbol{F}\bullet\nabla_{\boldsymbol{p}}\right]f_1(\div,t)$$

$$=\frac{N}{V}\int(\nabla_{\boldsymbol{q}}V_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}_1})\bullet\nabla_{\boldsymbol{p}}f_2(\div,\div_1,t)\mathrm{d}\div_1+\left[\nabla_{\boldsymbol{q}}\nabla_{\boldsymbol{q}}:D-\frac{1}{2}\nabla_{\boldsymbol{q}}\bullet(\nabla_{\boldsymbol{q}}\bullet D)\right]f_1(\div,t), \tag{5}$$

其中 V 是系统的体积, $\boldsymbol{F}=-\nabla_{\boldsymbol{q}}f$, $f_2(\div,\div_1,t)$是双粒子约化几率密度. 由于 $f_2(\div,\div_1,t)$和 $f_1(\div,t)$同时存在, 方程(5)无法解. 若能使 $f_2(\div,\div_1,t)$由 $f_1(\div,t)$和 $f_1(\div_1,t)$的某种函数表示, 则方程(5)就变成封闭的动理学方程. 与 BBGKY 方程链相比, BBGKY 扩散方程链(4)包括方程(5), 但多了个扩散项, 因而是时间反演不对称的.

对于稀薄气体, 方程(5)变为下述 Boltzmann 碰撞扩散方程:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\boldsymbol{p}}{m}\bullet\nabla_{\boldsymbol{q}}+\boldsymbol{F}\bullet\nabla_{\boldsymbol{p}}\right]f(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},t)=\left[\nabla_{\boldsymbol{q}}\nabla_{\boldsymbol{q}}:D-\frac{1}{2}\nabla_{\boldsymbol{q}}\bullet(\nabla_{\boldsymbol{q}}\bullet D)\right]f(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},t)$$

$$+\int gs(g,q)\left[f(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p}',t)f(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p}_1',t)-f(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},t)f(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p}_1,t)\right]\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\mathrm{d}\Omega, \tag{6}$$

其中碰撞是在动量空间, 扩散是在坐标空间. 若气体处于均匀状态, 即 $f(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},t)\equiv f(\boldsymbol{p},t)$ 与 $\boldsymbol{q}$ 无关, 则由于扩散项$\left[\nabla_{\boldsymbol{q}}\nabla_{\boldsymbol{q}}:D-\frac{1}{2}\nabla_{\boldsymbol{q}}\bullet\left(\nabla_{\boldsymbol{q}}\bullet D\right)\right]f\left(\boldsymbol{p},t\right)=0$, 方程(6)就还原成 Boltzmann 碰撞方程, 而由其平衡态解则可得 Maxwell 分布.

如所周知, 从 BBGKY 方程链[5]推导出的质量、动量和内能的衡算方程由于没有耗散项,

因而不能直接变成流体力学方程. 将方程(5)及双粒子几率密度 $f_2(\div_1, \div_2, t)$ 的运动方程中的扩散项约化成的流体项加于上述相应的质量、动量和内能的衡算方程, 就可推导出流体力学方程[9, 11].

流体质量演化方程或称质量漂移扩散方程为

$$\frac{\partial r}{\partial t} + \nabla \bullet \left[\left(\boldsymbol{C} + \frac{1}{2} \nabla \bullet D \right) r \right] = \nabla\nabla : (Dr), \tag{7}$$

其中 $\nabla = \nabla_{\boldsymbol{q}}$, $r = r(\boldsymbol{q}, t)$ 为流体质量密度, $\boldsymbol{C} = \boldsymbol{C}(\boldsymbol{q}, t)$ 为流体平均速度. 方程(7)表明流体质量的变化可以同时由整体流动(漂移)和扩散两项引起. 当扩散项可略去时, 流体质量变化仅由流动引起, 方程(7)变为

$$\frac{\partial r}{\partial t} + \nabla \bullet (r\boldsymbol{C}) = 0. \tag{8}$$

当流动项可略去且 $\nabla \cdot D = 0$ 时, 流体质量变化仅由扩散引起, 方程(7)变成通常的扩散方程:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = D : \nabla\nabla r. \tag{9}$$

流体动量演化方程为

$$\frac{\partial (r\boldsymbol{C})}{\partial t} = \nabla \bullet \left[\left(\boldsymbol{C} + \frac{1}{2} \nabla \bullet D \right) r\boldsymbol{C} + \boldsymbol{P} \right] = r\boldsymbol{F} + \nabla\nabla : (Dr\boldsymbol{C}), \tag{10}$$

其中 $\boldsymbol{P}$ 为压力张量. 由方程(10)可得

$$\frac{\partial \boldsymbol{C}}{\partial t} + (\boldsymbol{C} \bullet \nabla)\boldsymbol{C} + \frac{1}{r} \nabla \bullet \boldsymbol{P} = \boldsymbol{F} + n : \nabla\nabla \boldsymbol{C} + \left[\left(\frac{3}{2} \nabla \bullet D + 2n \bullet \nabla \ln r \right) \bullet \nabla \right] \boldsymbol{C}, \tag{11}$$

其中粘滞系数

$$h = rD, \tag{12}$$

运动粘滞系数

$$n = D = h / r. \tag{13}$$

方程(11)可看成是广义 Navier-Stokes 方程. 当流体密度梯度 ∇r 和 $\nabla \bullet D$ 都为零时, 它就变成通常的 Navier-Stokes 方程.

流体总内能演化方程为

$$\begin{aligned} &\frac{\partial u}{\partial t} + (\boldsymbol{C} \bullet \nabla) u + \frac{1}{r} \nabla \bullet \boldsymbol{J}_q \\ &= -\frac{1}{r} \boldsymbol{P} : \nabla \boldsymbol{C} + D : \nabla\nabla u + D \bullet (\nabla \boldsymbol{C}) : (\nabla \boldsymbol{C})^{\mathrm{T}} + \left(\frac{3}{2} \nabla \bullet D + 2D \bullet \nabla \ln r \right) \bullet (\nabla u), \end{aligned} \tag{14}$$

其中 $u = u(\boldsymbol{q}, t)$ 为流体总内能密度, $\boldsymbol{J}_q$ 为热流. 由方程(14)可得流体局域温度 $T = T(\boldsymbol{q}, t)$ 演化方程:

$$\frac{\partial T}{\partial t}+(\boldsymbol{C}\bullet\nabla)T+\frac{1}{rC_V}\nabla\bullet\boldsymbol{J}_{\boldsymbol{q}}$$
$$=\frac{l}{rC_V}:\nabla\nabla T+\frac{n}{C_V}\bullet(\nabla\boldsymbol{C}):(\nabla\boldsymbol{C})^{\mathrm{T}}+\left(\frac{3}{2}\nabla\bullet D+2D\bullet\nabla\ln r\right)\bullet(\nabla T),\tag{15}$$

式中 C_V 为单位质量的定容比热，而

$$l=rC_VD\tag{16}$$

为热导张量. 由(12)、(13)和(16)式给出的粘滞系数、扩散系数和热导系数之间的关系式用于气体是正确的.

质量扩散、粘滞性和热传导都是不可逆的耗散过程，它们都来自微观随机性. 流体力学方程组(7)、(11)、(14)和(15)的时间反演不对称性正反映了这些过程的不可逆性.

上述结果完全证明，从统计物理基本方程(3)到动理学方程(5)再到流体力学方程组(7)、(11)、(14)和(15)是简洁的严格的，从而完成了三层次方程的统一.

3 非平衡熵演化方程

如方程组(7)、(11)、(14)和(15)所示，非平衡态统计热力学系统中的质量、动量和能量不仅有其衡算方程，而且都遵守随时空变化的演化方程. 熵作为重要的物理量，我们早知其衡算方程. 因而自然会问：熵在时空究竟如何变化？是否亦遵守什么演化方程？若是，这种方程是什么形式？过去研究熵的论著[23, 24]很多，却从未见过有关熵演化方程和熵扩散的论述. 近几年，文献[10, 11]推导出了 Gibbs 和 Boltzmann 非平衡熵密度随时空变化的非线性演化方程，预言了熵扩散的存在. 下面就给出这方面的结果.

在非平衡态统计物理中，$6N$ 维相空间的 Gibbs 非平衡熵可定义为[25, 26]

$$S(t)=-k\int r(\boldsymbol{X},t)\ln\frac{r(\boldsymbol{X},t)}{r_0(\boldsymbol{X})}\mathrm{d}\tilde{A}+S_0=\int S_{\boldsymbol{X}}\,\mathrm{d}\tilde{A}+S_0\,,\tag{17}$$

其中 k 为 Boltzmann 常数，r_0 和 S_0 各为平衡态的系综几率密度和 Gibbs 熵，$S_{\boldsymbol{X}}$ 为 $6N$ 维相空间的熵密度.

同样，三维空间的 Boltzmann 非平衡熵密度可定义为

$$S_V(\boldsymbol{q},t)=-k\int f_1(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},t)\ln\frac{f_1(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},t)}{f_{10}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})}\mathrm{d}\,\boldsymbol{p}+S_{V0}=\int S_{VP}\,\mathrm{d}\,\boldsymbol{p}+S_{V0}\,,\tag{18}$$

其中 $f_{10}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})$和 S_{V0} 各为平衡态的单粒子几率密度和 Boltzmann 熵密度.

将(17)和(18)式两边各对时间 t 求偏导数并各利用 Liouville 扩散方程(3)及动理学方程(5)，则可得 $6N$ 维、3 维及 6 维空间的非平衡熵密度变化方程如下[10, 11]:

$$\frac{\partial S_{\boldsymbol{X}}}{\partial t}=-\nabla\bullet(\dot{\boldsymbol{X}}S_{\boldsymbol{X}})+D_0\nabla_{\boldsymbol{q}}^2S_{\boldsymbol{X}}+\frac{D_0}{kr}\left[(\nabla_{\boldsymbol{q}}\ln r)S_{\boldsymbol{X}}-\nabla_{\boldsymbol{q}}S_{\boldsymbol{X}}\right]^2,\tag{19}$$

$$\frac{\partial S_V}{\partial t}=-\nabla_{\boldsymbol{q}}\bullet(\boldsymbol{C}S_V+\boldsymbol{J}_V)+D_0\nabla_{\boldsymbol{q}}^2S_V+\frac{D_0}{k}\int\frac{1}{f_1}\left[(\nabla_{\boldsymbol{q}}\ln f_1)S_{VP}-\nabla_{\boldsymbol{q}}S_{VP}\right]^2\mathrm{d}\,\boldsymbol{p},\tag{20}$$

$$\frac{\partial S_{VP}}{\partial t}=-\nabla_{\boldsymbol{q}}\bullet(\boldsymbol{V}S_{VP}+\boldsymbol{J}_{VP})+D_0\nabla_{\boldsymbol{q}}^2S_{VP}+\frac{D_0}{kf_1}\left[(\nabla_{\boldsymbol{q}}\ln f_1)S_{VP}-\nabla_{\boldsymbol{q}}S_{VP}\right]^2,\tag{21}$$

$\boldsymbol{V}=\boldsymbol{p}/m$ 为粒子速度，$\boldsymbol{J}_{VP}$ 和 $\boldsymbol{J}_V=\int\boldsymbol{J}_{VP}\,\mathrm{d}\,\boldsymbol{p}$ 为位能在 6 维和 3 维空间贡献的熵流密度，D_0 为

平衡态及那些 $D\approx D_0$ 的非平衡态的自扩散系数, 且为标量. 若 D_0 是张量, 则方程(19) ~ (21)中第 2 和 3 项应按张量乘法规则写, 如方程(9)和(14)等所示. 应该指出, 看起来仅方程(20)和(21)中有位能贡献的熵流密度, 而方程(19)中则没有. 实际上, 由于方程(19)中的 $\dot{X}$ 包含着位能项, 因而亦隐含着位能贡献的熵流密度. 方程(19) ~ (21)由于存在着未知函数 $r(\boldsymbol{X},t)$ 和 $f_1(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},t)$, 故不是封闭的, 可各与方程(3)和(5)联解, 或利用下列展开式:

$$r\approx r_0-\frac{S_X}{k}-\frac{S_X^2}{2k^2r_0},$$

$$f_1\approx f_{10}-\frac{S_{VP}}{k}-\frac{S_{VP}^2}{2k^2f_{10}}.$$

将此近似式或更近似的结果 $r\approx r_0$ 和 $f_1\approx f_{10}$ 各代入方程(19) ~ (21)使之变成封闭的, 则方程(19) ~ (21)就是从理论上推导出的 $6N$ 维、3 维和 6 维空间的非平衡熵密度随时空变化的演化方程. 由这 3 个非平衡熵演化方程的对比可以看出, 它们的形式是相同的: 非平衡熵密度随时间的变化率(左边)是由其在空间的漂移(流动)(右边第 1 项)、扩散(右边第 2 项)和产生(右边第 3 项)三者共同引起的. 这表明, 熵作为重要的广延物理量, 在非平衡统计热力学系统中, 其密度分布总是不均匀的、非平衡的、随时空变化的. 它的运动形式与质量、动量及内能相同, 既有漂移, 亦有典型的扩散. 即是说, 非平衡系统的熵将从高密度区向低密度区扩散. 因为熵标志着系统的无序度, 非平衡熵密度演化方程(19) ~ (21)则标志着非平衡系统的局域无序总是在产生、漂移和扩散. 熵产生(熵增加)、熵扩散、质量扩散、粘滞性和热传导都是宏观不可逆性或时间方向性的具体表现, 它们共同的微观起源则是粒子的随机扩散运动.

有了非平衡熵密度演化方程, 原则上讲, 即可由它解得熵密度在时空的分布. 但由于方程(19)~(21)是个复杂的非线性偏微分方程, 严格的求解可能较为困难.

应该指出, 熵增加定律只给出系统的时间方向性(如趋向平衡), 却未说明系统如何在时空演化. 然而, 非平衡熵密度演化方程将不仅给出系统的演化方向, 还会给出系统演化方式和速率. 例如, 系统如何由非平衡趋向平衡是非平衡态统计物理中迄今未解决的重要课题[5, 27, 28], 从演化方程(19) ~ (21)出发却易于发现: 系统趋向平衡的过程统一是由熵从高密度区向低密度区的扩散引发完成的, 趋向平衡的速率是由熵扩散速率(即扩散系数 D_0 和熵密度梯度)决定的, 而趋向平衡的本质则是系统微观粒子的随机扩散运动. 这样, 非平衡熵演化方程就支配着系统趋向平衡.

4　讨论

非平衡态统计物理作为一个独立的主要理论物理学科, 能否像理论物理其他主要分支领域一样, 以探寻完满的基本方程为核心来建立起严格、统一、系统的理论?这是如何发展本理论的方向性问题. 从本文结果来看, 答案应是肯定的. 沿此方向待解决的问题甚多, 其中重要的如非平衡态统计物理和不可逆热力学的统一, 天体如何能抵抗熵增加定律而形成星系、恒星和行星等结构, 对应的量子非平衡态统计物理的建立等. 究竟能走多远, 有待进一步探索.

参　考　文　献

1　Penrose O. Foundations of statistical mechanics. Rep Prog Phys, 1979, 42:1937 ~ 2006

2　Prigogine I. From Being to Becoming. San Francisco: W H Freeman, 1980

3　Balescu R. Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics. New York: John Wiley & Sons, 1975

4 Lebowitz J L, Presutti E, Spohn H. Microscopic models of hydrodynamic behavior. J Stat Phys, 1988, 51: 841 ~ 862
5 Kreuzer H J. Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations. Oxford: Clarendom Press, 1981
6 Holinger H B, Zenzen M J. The Nature of Irreversibility. Dordrecht: D Reidel Publishing Company, 1985
7 邢修三. 关于不可逆性起源的一个观点. 原子核物理, 1983, 5(4): 340 ~ 348
8 Xing X S. Nonequilibrium statistical physics subject to the anomalous Langevin equation in Liouville space. J BIT, 1994, 3: 131 ~ 143
9 邢修三. 试论统计物理基本方程. 中国科学, A 辑, 1996, 26(7): 617 ~ 629
10 邢修三. 再论统计物理基本方程. 中国科学, A 辑, 1998, 28(1): 62 ~ 71
11 Xing X S. On the fundamental equation of nonequilibrium statistical physics. Int J Mod Phys B, 1998, 12(20): 2005 ~ 2029
12 Akhiezer A I, Peletminsky S V. Methods of Statistical Physics. Oxford: Pergamon, 1981
13 Gardiner C W. Handbook of Stochastic Methods. Berlin: Springer-Verlag, 1981
14 de Hemptinne X. Nonequilibrium Statistical Thermodynamics. Singapore: World Scientific, 1992
15 Lavenda B H. Nonequilibrium Statistical Thermodynamics. Chichester: Wiley, 1985
16 Streater R F. Statistical Dynamics——A Stochastic Approach to Nonequilibrium Thermodynamics. London: Imperial College Press, 1995
17 Prigogine I, Stengers I. 从混沌到有序. 上海: 上海译文出版社, 1987
18 Prigogine I. 确定性的终结. 上海: 上海科技教育出版社, 1998
19 Coveney P, Highfield R. 时间之箭. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1997
20 Dorfman J R. Deterministic chaos and the foundations of the kinetic theory of gas. Phys Rep, 1998, 301(1-3): 151 ~ 185
21 Layzer D. 创世论——统一现代物理・生命・思维科学. 石家庄: 河北教育出版社, 1992
22 黄祖洽, 丁鄂江. 输运理论. 北京: 科学出版社, 1987
23 Wehrl A. General properties of entropy. Rev Mod Phys, 1978, 50(2): 221 ~ 260
24 Mackey M C. The dynamic origin of increasing entropy. Rev Mod Phys, 1989, 61(4): 981 ~ 1015
25 de Groot S R, Mazur P. Nonequilibrium Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland, 1962
26 Holian B L. Entropy evolution as a guide for replacing the Liouville equation. Phys Rev A, 1986, 34(5): 4238 ~ 4245
27 李政道. 统计力学. 北京: 北京师范大学出版社, 1984
28 霍裕平, 郑久仁. 非平衡态统计理论. 北京: 科学出版社, 1987

(2000-02-17 收稿, 2000-04-18 收修改稿)