

试论统计物理基本方程

邢修三

(北京理工大学应用物理系,北京 100081)

摘要 提出时间反演不对称的 Liouville 空间反常 Langevin 方程或其等价的广义 Liouville 方程,作为统计物理的基本方程. 此方程反映了统计热力学的运动规律是随机性的而非确定性的. 由它出发推导出了非平衡熵、熵增加原理、平衡态系综、BBGKY 扩散方程链、流体力学方程,如质量漂移扩散方程、广义 Navier-Stokes 方程等. 所有这一切都是统一的严格的,不需增补任何假设. 但是难以普遍证明所有非均匀的远离平衡态的孤立系统内各处的熵产生密度 $\sigma \geq 0$.

关键词 Liouville 空间反常 Langevin 方程 随机规律 不可逆性 非平衡熵 流体力学方程

众所周知,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和基本物理特性的数学表述,是由实验总结归纳出来的,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是如此;二是其指导性,即它们在各自领域内起指导作用,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,广泛阐明各种物理现象,计算各种不同类型的课题,甚至还能给出某些预言. 统计物理亦存在这种基本方程吗? 它反映统计热力学的基本规律吗? 由它能推导出包括流体力学方程在内的非平衡态和平衡态统计物理的各种主要结果吗? 若存在,这种方程是什么? 长期以来,人们都将 Liouville 方程看成是统计物理的基本方程. 然而, Liouville 方程是时间反演对称的,是与 $6N$ 维相空间的 Hamilton 方程完全等价的,不反映统计热力学系统固有的基本特性——时间方向性或不可逆性^[1],由它推算的孤立系统的熵不随时间变化^[1],也不能严格推导出流体力学方程^[2]. 为了试图由 Liouville 方程导出不可逆性,总要增补某种假设甚至是随机性假设^[1,3~5];为了能从 Liouville 方程出发解决熵增长问题,总要引入某种粗粒化技术^[1,3],尽管如此,我们仍得不到 Gibbs 非平衡熵的表达式;为了推出流体力学方程,或从 Boltzmann 方程的近似结果求出^[6,7],或增补另外的随机性假设^[2]. 事实上,由于宏观量是相应的微观量的统计平均值,可以证明,若不增补任何统计假设,从可逆的微观 Liouville 方程不可能推导出任何不可逆的宏观运动方程. 由此可见,正由于 Liouville 方程仅是一个动力学方程,未反映统计热力学的基本规律,因而在研究上述问题时,总要引入某种假设,而且不只一种假设. 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, 或从其指导性来说, Liouville 方程作为统计物理的基本方程, 都是不完满的.

鉴于上述理由, 作者认为, 在统计物理框架中, 与其将一个动力学方程作为基本方程再增补某些统计假设, 其优美性和逻辑性不如一开始就假设一个反映统计热力学系统基本特性的方程作为基本方程. 至于这个方程是否正确, 那就看统计热力学的实验结果是否证明它具有上述基本性和指导性了. 正是在这种思路指引下, 本文试图提出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, 作为统计物理的基本方程. 从而提供一个能统一严格推导出包括流体力学方程在内的非平衡态和平衡态统计物理的各种主要结果的统计物理框架. 本文以下所有结果都是从这个基本方程推导出的, 未增补任何假设.

1 Liouville 空间反常 Langevin 方程

根据基本方程应反映统计热力学基本特性——时间方向性的思路及以下的物理解释, 我们假定: 统计热力学系统内粒子的运动规律遵守下述的 Liouville 空间反常 Langevin 方程,

$$\left. \begin{aligned} \dot{q}_i &= \nabla_{p_i} H + \eta_i(\mathbf{q}, t), \\ \dot{p}_i &= -\nabla_{q_i} H, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} \langle \eta_i(\mathbf{q}, t) \rangle &= 0, \\ \langle \eta_i(\mathbf{q}, t) \eta_j(\mathbf{q}, t') \rangle &= 2D_{q_i q_j}(\mathbf{q}, t) \delta_{q_i q_j} \delta(t-t'). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$H = H(\mathbf{X}) = H(q_1, q_2, \dots, q_{3N}; p_1, p_2, \dots, p_{3N})$ 为系统的 Hamilton 函数, \mathbf{X} 为 $6N$ 维相空间 (即 Liouville 空间) 的状态向量, \mathbf{q}_i 和 \mathbf{p}_i 各为粒子的广义坐标和广义动量. $D = \{D_{q_i q_j}(\mathbf{q}, t)\} = \{D_{q_i q_j}(\mathbf{q}, t) \delta_{q_i q_j}\} = \{D(\mathbf{q}, t) \delta_{q_i q_j}\}$ 为相空间坐标子空间的扩散矩阵. $D(\mathbf{q}, t) = D_{q_i q_i}(\mathbf{q}, t)$ 正是三维坐标空间的自扩散矩阵, 其矩阵元素 $D_{ij} = D_{ji}$ 有 6 个, 它们既可从理论上计算又可从实验上测量^[8]. $D_{q_i q_j}(\mathbf{q}, t) = D_{q_j q_i}(\mathbf{q}, t) \delta_{q_i q_j}$ 是由于两个不同粒子的随机速度的相互关联远小于同一个粒子的随机速度的自关联, 因而可以略去. $D_{q_i q_i}(\mathbf{q}, t) = D(\mathbf{q}, t)$ 是根据粒子全同性原理, 不同粒子在各处的自扩散矩阵可看成与同一粒子在各不同处的自扩散矩阵相等, 因而 $6N$ 个矩阵元素可由 6 个随坐标 \mathbf{q} 变化的矩阵元素表示之. 方程 (1) 就假定是统计物理的基本方程. 它表明, 在统计热力学系统内, 粒子的广义速度不再是确定性的, 而需增加一个遵守 Gauss 分布的随机项 $\eta_i(\mathbf{q}, t)$, 因而有别于 Liouville 空间的 Hamilton 方程^[4,9]. 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, 但其速度却是随机的, 即统计热力学系统内粒子运动规律是随机性的, 而非确定性的.

为何方程 (1) 叫反常 Langevin 方程? 这是因为与通常的表达式相反, Langevin 力不是作用于动量时间导数, 而是坐标时间导数. 如何理解粒子运动规律在动力学系统内被认为是确定性的而到了统计热力学系统内就变为随机性的? 反常 Langevin 力由何而来? 为何它是作用于速度而不是作用于力? 这些问题目前难以明确回答. 一个重要的启示来自下述事实: 根据统计物理基本方程应反映统计热力学基本规律的思路, 将热力学第一和第二定律变成算符再作用于系综几率密度上, 其运算过程虽不严格, 所得的近似方程刚好与后面的广义 Liouville 方程 (3) 相似. 这就是作者为何假定方程 (1) 作为统计物理基本方程的最初思想来由. 此

外, 还可通过下述两种物理效应来理解. 第一, 统计热力学系统整体作用效应. 例如我们知道^[4,9], 在方程(1)的 Hamilton 函数中, 其相互作用来自理想化的简单模型, 且仅考虑二体相互作用. 可是在统计热力学系统中, 粒子数目极多, 且所有粒子(原子或分子)都是实际的, 结构复杂, 可能变形或激发; 此外, 不仅有二体相互作用, 还有三体、四体等非线性多体关联相互作用. 这样, 统计热力学系统内粒子间的实际相互作用就比(1)式中的理想相互作用远为复杂. 它们在大量碰撞过程中将会不断遇到不稳定因素, 从而引起不规则的随机性运动和混沌运动^[10,11]. 现已证明^[12,13], 混沌运动所诱发的空间扩散可由标准的空间扩散方程描述之. 第二, 实际容器表面的微观结构不均匀效应. 已经证明^[11], 从负曲率表面反射的粒子将产生随机性. 流体的容器总是由实际固体材料构成的, 因而它的微观结构总是不均匀的, 其微观曲率既有正亦有负, 故从实际容器表面反射的部分粒子将不断产生随机性. 通常, 这两种效应总是被略去^[4,9]. 实际上, 在方程(1)的 Hamilton 函数中也无法计算它们. 模拟这些效应的简单方法^[13]就是给(1)式的第一个方程增加一个随机速度项. 这就是目前对统计热力学内反常 Langevin 力的起源的可能理解.

正如 Liouville 方程等价于 Liouville 空间的 Hamilton 方程, 容易证明^[14], 根据 Stratonovich-Fokker-Planck 规则, 与 Liouville 空间反常 Langevin 方程(1)等价的几率密度演化方程为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\dot{X} \cdot \nabla_x \rho + \nabla_q \cdot [\nabla_q \cdot (D\rho) - \frac{1}{2} (\nabla_q \cdot D)\rho] = [H, \rho] + \nabla_q \cdot \left[\nabla_q \cdot (D\rho) - \frac{1}{2} (\nabla_q \cdot D)\rho \right], \quad (3)$$

其中 $\rho = \rho(X, t)$ 为系综几率密度. 方程(3)可叫广义 Liouville 方程或 Liouville 扩散方程. 与 Liouville 方程相比, 广义 Liouville 方程多了个扩散项 $\nabla_q \cdot \left[\nabla_q \cdot (D\rho) - \frac{1}{2} (\nabla_q \cdot D)\rho \right]$, 它表示 Liouville 空间的几率流不仅有漂移的, 且在坐标子空间有扩散的, 因而是时间反演不对称的, 反映了统计热力学过程的基本特性——不可逆性. 由(1),(3)两式等价可见, 统计热力学不可逆性是与随机性密切相关的. 统计物理为何一定要用统计方法, 其原因正在于其运动规律是随机性的.

应该指出, Prigogine^[3]早就提出把热力学第二定律作为一个基本原理的假定, 并由此研究其对时空和动力学的影响. 但是他一直仍把 Liouville 方程作为基本方程, 因而本文的思路、方法和结果与他的是不同的.

根据随机理论^[15], 可求得系综几率密度对时间的总变化率为

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \left(\dot{X} + \frac{1}{2} \nabla_q \cdot D \right) \cdot \nabla_x \rho - \frac{(\nabla_q \rho) \cdot \nabla_q \cdot (D\rho)}{\rho}, \quad (4)$$

代入(3)式, 则有

$$\frac{d\rho}{dt} = \nabla_q \cdot \nabla_q \cdot (D\rho) - \frac{(\nabla_q \rho) \cdot \nabla_q \cdot (D\rho)}{\rho}. \quad (5)$$

由(5)式可知, 在非平衡态, $\frac{d\rho}{dt} \neq 0$, 即系综几率密度在运动中不稳定, 它将要在相空间的坐标子空间扩散, 直至其达到平衡态 $\frac{d\rho}{dt} = 0$ 为止, 因而反映了不可逆性是非平衡过程所普遍固有的基本特性.

经典统计理论指出,若已知系综几率密度 $\rho(X,t)$,即可求得任一动力学变量 $A(X,t)$ 的平均值

$$\langle A \rangle = \int A(X,t) \rho(X,t) d\Gamma, \quad (6)$$

$$\text{其中 } \int \rho(X,t) \rho(X,t) d\Gamma = \int \rho(X,t) dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N} = 1.$$

将(6)式两边对时间求导数,代入广义 Liouville 方程(3)并作部分积分,则得

$$\begin{aligned} \frac{d\langle A \rangle}{dt} &= \int \left(\frac{\partial A}{\partial t} \rho + A \frac{\partial \rho}{\partial t} \right) d\Gamma = \\ &= \int \left[\frac{\partial A}{\partial t} + \left(\dot{X} + \frac{1}{2} \nabla_q \cdot D \right) \cdot \nabla_x A - \frac{(\nabla_q A) \cdot \nabla_q \cdot (D\rho)}{\rho} \right] \rho d\Gamma. \end{aligned}$$

另一方面,当 X 为随机变量时, $A(X,t)$ 对时间的全导数为^[19]

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \left(\dot{X} + \frac{1}{2} \nabla_q \cdot D \right) \cdot \nabla_x A - \frac{(\nabla_q A) \cdot \nabla_q \cdot (D\rho)}{\rho}, \quad (7)$$

故

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle. \quad (8)$$

由此证明了动力学变量 $A(X,t)$ 的系综平均值的时间全导数等于其时间全导数的系综平均值. 即是说,与 Liouville 方程同样,广义 Liouville 方程(3)亦满足时间全导数 $\frac{d}{dt}$ 与系综平均 $\langle \cdots \rangle$ 可对易的运算.

2 非平衡熵

在平衡态统计热力学中,熵是宏观系统的一个态函数. 在非平衡态中,如何定义和计算宏观系统的非平衡熵? 在 $6N$ 维相空间,非平衡系统的 Gibbs 熵可定义为^[19]

$$S(t) = -k \int \rho(X,t) \ln \frac{\rho(X,t)}{\rho_0(X)} d\Gamma + S_0, \quad (9)$$

其中 k 为 Boltzmann 常数, ρ_0 和 S_0 各为平衡态的系综几率密度和熵. 由于 $\nabla_q \cdot D_0 = 0$ (D_0 为平衡态的自扩散矩阵),故由(3)式知 ρ_0 满足

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial t} = [H, \rho_0] + \nabla_q \cdot \nabla_q \cdot (D_0 \rho_0). \quad (3a)$$

将(9)式两边对时间 t 求偏导数,并代入 Liouville 扩散方程(3)和(3a),可推算出系统的熵变化率为

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= -k \int \frac{\partial \rho}{\partial t} \left(\ln \frac{\rho}{\rho_0} + 1 \right) d\Gamma = k \int \nabla_x \cdot \left(\dot{X} \rho \ln \frac{\rho}{\rho_0} \right) d\Gamma - \\ &= k \int \nabla_q \cdot \left\{ \rho \left[D \cdot \nabla_q \ln(D\rho) - \frac{1}{2} \nabla_q \cdot D \right] \ln \frac{\rho}{\rho_0} + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \rho \left[D \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln(D\rho) - D_0 \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln \rho_0 - \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{q}} \cdot D \right] \} d\Gamma + \\ & k \int \rho \left[\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{q}} \cdot D + D \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln \rho - D_0 \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln \rho_0 \right] \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln \frac{\rho}{\rho_0} d\Gamma = \\ & - \int \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{J}_s d\Gamma + \int \sigma d\Gamma = \frac{\partial_e S}{\partial t} + \frac{\partial_i S}{\partial t}, \end{aligned} \quad (10)$$

或写成相空间的熵密度形式

$$\frac{\partial S_x}{\partial t} = -\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{J}_s + \sigma, \quad (11)$$

(10),(11) 式中的各量为:

熵密度

$$S_x = -k\rho \ln \frac{\rho}{\rho_0}. \quad (12)$$

熵流密度

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_s = \mathbf{J}_{st} + \mathbf{J}_{sd} = k\rho \left[D \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln(D\rho) - \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{q}} \cdot D - \dot{X} \right] \ln \frac{\rho}{\rho_0} + \\ k\rho \left[D \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln(D\rho) - D_0 \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln \rho_0 - \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{q}} \cdot D \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

漂移熵流密度

$$\mathbf{J}_{st} = -k\dot{X} \rho \ln \frac{\rho}{\rho_0}. \quad (14)$$

扩散熵流密度

$$\mathbf{J}_{sd} = k\rho \left[D \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln(D\rho) - \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{q}} \cdot D \right] \ln \frac{\rho}{\rho_0} + k\rho \left[D \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln(D\rho) - D_0 \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln \rho_0 - \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{q}} \cdot D \right]. \quad (15)$$

熵产生密度

$$\sigma = k\rho \left[\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{q}} \cdot D + D \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln \rho - D_0 \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln \rho_0 \right] \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln \frac{\rho}{\rho_0}. \quad (16)$$

引入广义力

$$\mathbf{X}_g = -\nabla_{\mathbf{q}} \ln \frac{\rho}{\rho_0}. \quad (17)$$

广义流密度

$$\mathbf{J}_g = -k\rho \left[\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{q}} \cdot D + D \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln \rho - D_0 \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \ln \rho_0 \right] = k\rho \mathbf{Z}. \quad (18)$$

于是

$$\sigma = \mathbf{J}_g \cdot \mathbf{X}_g = k\rho \mathbf{Z} \cdot \mathbf{X}_g. \quad (19)$$

从(17), (18)式消去 ρ , 得

$$J_g = k\rho_0 \left[D \cdot X_g - (D - D_0) \cdot \nabla_q \ln \rho_0 - \frac{1}{2} \nabla_q \cdot D \right] \exp(-\nabla_q^{-1} \cdot X_g). \quad (20)$$

可见广义流 J_g 是广义力 X_g 的非线性函数.

(10), (11), (19), (20) 式正是非平衡态热力学的基本方程, 它表示系统的熵变化率是由外部熵流率 $\frac{\partial_e S}{\partial t}$ 和内部熵产生率 $\frac{\partial_i S}{\partial t}$ 两部分组成的, 而熵产生率则是由系统内部的广义力与由其引起的广义流的标量积决定的. 由于熵流可正可负, 由(10), (11)式知系统的总熵变化率亦可正可负可为零.

由(15), (16)式可见, 自扩散矩阵 D 是决定熵产生(密度)和扩散熵流(密度)的重要物理参量. 自扩散矩阵愈大, 则熵产生(密度)和扩散熵流(密度)亦愈大; 反之亦然.

当系统处于近平衡态或那些 $D \simeq D_0$ 的远离平衡态时, (15), (16), (20)式变为

$$J_{sd} = k\rho D_0 \cdot \left[(\nabla_q \ln \rho) \ln \frac{\rho}{\rho_0} + \nabla_q \ln \frac{\rho}{\rho_0} \right], \quad (15a)$$

$$\sigma = k\rho \left(\nabla_q \ln \frac{\rho}{\rho_0} \right) \cdot D_0 \cdot \nabla_q \ln \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (16a)$$

$$J_g = -k\rho_0 D_0 \cdot \nabla_q \ln \frac{\rho}{\rho_0} = L \cdot X_g. \quad (20a)$$

其中 $L = k\rho_0 D_0$ 是 Onsager 矩阵. 因 $D_{ij} = D_{ji}$, 由此即得 Onsager 倒易定理 $L_{ij} = L_{ji}$.

(16a) 式表明, 熵产生的特性满足

$$\sigma \geq 0 \quad \text{或} \quad \frac{\partial_i S}{\partial t} = \int \sigma d\Gamma \geq 0. \quad (21)$$

这正是孤立系统的熵增加原理.

当系统处于某些不均匀的远离平衡态时, 它的 D 与 D_0 相差很大, 即 $D \gg D_0$ 或 $D \ll D_0$. 且 $|\nabla_q \cdot D|$ 充分大, 则 $\left[\frac{1}{2} \nabla_q \cdot D + D \cdot \nabla_q \ln \rho - D_0 \cdot \nabla_q \ln \rho_0 \right]$ 的代数符号可能与 $\nabla_q \ln \frac{\rho}{\rho_0}$ 的不同, 因而由(16)式难以普遍证明熵产生的特性仍满足 $\sigma \geq 0$. 这表明, 在某些不均匀的远离平衡态的系统内, 各处的熵产生是不均匀的. 虽然系统整体遵守热力学第二定律, 熵产生在增加 (即 $\int \sigma d\Gamma > 0$), 但系统内的熵产生密度不是各处都同时在增加或不变 (即 $\sigma \geq 0$), 而是某些局部可能在减少 (即 $\sigma < 0$). 显然, 这结果与我们目前熟知的熵产生密度普遍满足 $\sigma \geq 0$ 的结论^[49] 是不一致的. 这儿应该指出, 认为任何系统内各处都满足 $\sigma \geq 0$ 的看法实际上仅是一种推论, 既无理论证明, 又无实验验证.

将熵产生密度(19)式两边对时间 t 求导数并代入广义 Liouville 方程(3), (3a), 即可推算熵产生密度的变化率为^[17]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} (k\rho \mathbf{Z} \cdot \mathbf{X}_g) = k\rho \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{Z} \cdot \mathbf{X}_g) + k(\mathbf{Z} \cdot \mathbf{X}_g) \frac{\partial \rho}{\partial t} = \\ &= -\nabla_x \cdot [k\rho(\dot{\mathbf{X}} - D \cdot \nabla_q \ln \rho)(\mathbf{Z} \cdot \mathbf{X}_g) - 2k\rho(\mathbf{Z} \cdot \nabla_q) \mathbf{Z}] - \\ &= 2k\rho[\mathbf{Z} \cdot G \cdot \mathbf{Z} + \nabla_q \cdot (\mathbf{Z} \cdot \nabla_q) \mathbf{Z}]. \end{aligned} \quad (22)$$

其中矩阵 G 的表达式为

$$G = -\nabla_q (\nabla_q \ln \rho_0) + D \nabla_q \cdot (\dot{\mathbf{X}} - D \cdot \nabla_q \ln \rho_0) + \frac{1}{2} [(\dot{\mathbf{X}} - D \cdot \nabla_q \ln \rho) \cdot \nabla_q] D^{-1}. \quad (23)$$

在得到 (22) 式时利用了近平衡态求得的下列方程,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{Z} \cdot \mathbf{X}_g) = 2 \left\{ \frac{\partial \mathbf{X}_g}{\partial t} + [(\dot{\mathbf{X}} - D \cdot \nabla_q \ln \rho) \cdot \nabla_q] \mathbf{X}_g \right\} \cdot \mathbf{Z} - [(\dot{\mathbf{X}} - D \cdot \nabla_q \ln \rho) \cdot \nabla_q] (\mathbf{Z} \cdot \mathbf{X}_g), \quad (24)$$

(22) 式表明系统的熵产生密度的变化率同样是由流项(右式第一项)和源项(右式第二项)两部分组成的. 对 (22) 式两边积分即得系统的总熵产生率为

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt} \int \sigma d\Gamma = -2k \int \rho [\mathbf{Z} \cdot G \cdot \mathbf{Z} + \nabla_q \cdot (\mathbf{Z} \cdot \nabla_q) \mathbf{Z}] d\Gamma. \quad (25)$$

在得到 (25) 式时实际上略去了 (22) 式右方流项的贡献. 当

$$\mathbf{Z} \cdot G \cdot \mathbf{Z} + \nabla_q \cdot (\mathbf{Z} \cdot \nabla_q) \mathbf{Z} \geq 0 \quad (26)$$

时, (25) 式正是最小熵产生定理. 应该指出, 由于利用了 (24) 式, 最小熵产生定理仅在近平衡态成立. 这正是熟知的结果^[4].

3 BBGKY 扩散方程链

如所周知, 由 Liouville 方程可导出 BBGKY 方程链^[4,10], 同样, 由广义 Liouville 方程 (3) 亦可导出约化动力学方程链. 实际上, 这仅需将 (3) 式中的扩散项 $\nabla_q \cdot \left[\nabla_q \cdot (D\rho) - \frac{1}{2} (\nabla_q \cdot D)\rho \right]$

变成约化项加于 BBGKY 方程链就成.

引入 S 个粒子的约化几率密度

$$f_S(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_S, t) \equiv V^S \rho_S(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_S, t) \equiv V^S \int \dots \int \rho(\mathbf{X}, t) d\mathbf{X}_{S+1} \dots d\mathbf{X}_N$$

其中 \mathbf{X}_i 为第 i 个粒子的广义坐标 q_i 和广义动量 p_i , V 为系统的体积. 可以证明

$$\begin{aligned} V^S \int \dots \int \left[\nabla_q \cdot \nabla_q \cdot D - \frac{1}{2} \nabla_q \cdot (\nabla_q \cdot D) \right] \rho(\mathbf{X}, t) d\mathbf{X}_{S+1} \dots d\mathbf{X}_N = \\ \sum_{i=1}^S \left[\nabla_{q_i} \cdot \nabla_{q_i} \cdot D_{q_i q_i} - \frac{1}{2} \nabla_{q_i} \cdot (\nabla_{q_i} \cdot D_{q_i q_i}) \right] f_S(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_S, t). \end{aligned} \quad (27)$$

将 (27) 式加于 BBGKY 方程链即得约化几率密度 $f_S(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_S, t)$ 的动力学方程链如下,

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} + H_s f_s = \frac{(N-S)}{V} \sum_{i=1}^s \int (\nabla_{q_i} V_{i,S+1}) \cdot \left[\nabla_{p_i} f_{S+1}(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_{S+1}, t) \right] d\mathbf{X}_{S+1} +$$

$$\sum_{i=1}^s \left[\nabla_{q_i} \cdot \nabla_{q_i} \cdot D_{q_i q_i} - \frac{1}{2} \nabla_{q_i} \cdot (\nabla_{q_i} \cdot D_{q_i q_i}) \right] f_s(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_s, t), \quad (28)$$

其中

$$H_s = - \sum_{i=1}^s \left[\nabla_{q_i} (\Phi + \sum_{k=1}^s V_{ik}) \cdot \nabla_{p_i} - \frac{p_i}{m} \cdot \nabla_{q_i} \right], \quad (29)$$

Φ 为系统的外加位函数, $V_{ik} = V(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_k|)$ 为两个粒子间的相互作用位能.

在方程链(28)式中, 最有用的是单粒子和双粒子约化几率密度 $f_1(\mathbf{X}, t) = f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ 和 $f_2(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, t)$ 的方程

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{q}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right] f_1(\mathbf{X}, t) = \frac{N}{V} \int (\nabla_{q_1} V_{11}) \cdot \nabla_{p_1} f_2(\mathbf{X}, \mathbf{X}_1, t) d\mathbf{X}_1 +$$

$$\left[\nabla_{q_1}^2 \cdot D_{q_1 q_1} - \frac{1}{2} \nabla_{q_1} \cdot (\nabla_{q_1} \cdot D_{q_1 q_1}) \right] f_1(\mathbf{X}, t). \quad (30)$$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{q_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{q_2} - \nabla_{q_1} [\Phi(\mathbf{q}_1) + V_{q_1 q_2}] \cdot \nabla_{p_1} - \right.$$

$$\left. \nabla_{q_2} [\Phi(\mathbf{q}_2) + V_{q_1 q_2}] \cdot \nabla_{p_2} \right\} f_2(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, t) =$$

$$\frac{N}{V} \int [(\nabla_{q_1} V_{q_1 q_2}) \cdot \nabla_{p_1} + (\nabla_{q_2} V_{q_1 q_2}) \cdot \nabla_{p_2}] f_3(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{X}_3, t) d\mathbf{X}_3 +$$

$$\left[\nabla_{q_1}^2 \cdot D_{q_1 q_1} + \nabla_{q_2}^2 \cdot D_{q_2 q_2} - \frac{1}{2} \nabla_{q_1} \cdot (\nabla_{q_1} \cdot D_{q_1 q_1}) - \frac{1}{2} \nabla_{q_2} \cdot (\nabla_{q_2} \cdot D_{q_2 q_2}) \right] f_2(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, t). \quad (31)$$

其中 $\mathbf{F} = -\nabla\Phi$ 为系统的外力.

与 BBGKY 方程链相比, 方程链(28), (30), (31)多了个扩散项, 因而是时间反演不对称的, 可称之为 BBGKY 扩散方程链. 方程(30)可称为动力学方程.

对于稀薄气体, 利用分子混沌假设^[4], 由于(30)式左边和右边第一项变为 Boltzmann 方程, 故(30)式变为

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{q}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right] f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \left[\nabla_{q_1}^2 \cdot D - \frac{1}{2} \nabla_{q_1} \cdot (\nabla_{q_1} \cdot D) \right] f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) +$$

$$\int g\sigma(g, \theta) [f(\mathbf{q}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}'', t) - f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)] dp_1 d\Omega, \quad (32)$$

这可称谓 Boltzmann 碰撞扩散方程, 碰撞是在动量空间, 扩散是在坐标空间. 式中 $D=D_{\mathbf{q}}$.

4 流体力学方程

如何从微观动力学严格导出宏观流体力学方程? 这是迄今未完全解决的重要课题. 虽然从 Boltzmann 方程^[6,7]的近似结果可求得 Navier-Stokes 方程, 但流体特别是液体并不都是稀薄气体, Boltzmann 方程并不适用. 我们现在从 BBGKY 扩散方程 (30), (31) 来简洁地推导出流体力学方程.

我们知道^[9], 从 BBGKY 方程已推导出质量平衡方程为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{C}) = 0, \quad (33)$$

这儿 $\nabla = \nabla_{\mathbf{q}}$, $\rho = \rho(\mathbf{q}, t)$ 为流体质量密度, $\mathbf{C} = \mathbf{C}(\mathbf{q}, t)$ 为流体平均速度. 已推导出流体动量平衡方程为

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{C})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{C} \mathbf{C} + \mathbf{P}) = \rho \mathbf{F}, \quad (34)$$

其中 \mathbf{P} 为压力张量. 已推导出流体内能平衡方程为

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u \mathbf{C} + \mathbf{J}_q) = -\mathbf{P} : \nabla \mathbf{C}, \quad (35)$$

其中 \mathbf{J}_q 为热流, $u = u(\mathbf{q}, t)$ 为流体总内能密度.

为了推导出流体力学方程, 仅需将 (30), (31) 式右边的扩散项化成流体项加于相应的方程 (33), (34), (35) 就成. 用 $\frac{Nm}{V}$ 乘 (30) 式中扩散项并对 $d\mathbf{p}$ 积分得

$$\frac{Nm}{V} \int \left[\nabla^2 \cdot D - \frac{1}{2} \nabla \cdot (\nabla \cdot D) \right] f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p} = \left[\nabla^2 \cdot D - \frac{1}{2} \nabla \cdot (\nabla \cdot D) \right] \rho,$$

将此式加于 (33) 式就得流体质量演化方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\left(\mathbf{C} + \frac{1}{2} \nabla \cdot D \right) \rho \right] = \nabla^2 \cdot (D \rho). \quad (36)$$

这个方程描述了流体质量的变化率是由漂移(流动)和扩散两项引起的, 可叫质量漂移扩散方程. 当扩散项可略去时, 流体质量变化仅由流动引起的, (36) 式就变为 (33) 式. 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的, (36) 式就变为通常的扩散方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 \rho. \quad (37)$$

用 $\frac{N}{V} \mathbf{p}$ 乘 (30) 式中扩散项并对 $d\mathbf{p}$ 积分得

$$\frac{N}{V} \int \mathbf{p} \left[\nabla^2 \cdot D - \frac{1}{2} \nabla \cdot (\nabla \cdot D) \right] f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p} = \left[\nabla^2 \cdot D - \frac{1}{2} \nabla \cdot (\nabla \cdot D) \right] (\rho \mathbf{C}),$$

将此式加于 (34) 式得流体动量演化方程

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\left(C + \frac{1}{2} \nabla \cdot D \right) \rho C + P \right] = \rho F + \nabla^2 \cdot (D \rho C). \quad (38)$$

由 (38) 式减去 C 乘 (36) 式两边, 得

$$\rho \frac{\partial C}{\partial t} + \rho (C \cdot \nabla) C + \nabla \cdot P = \rho F + \eta \cdot \nabla^2 C + \rho \left[\left(\frac{3}{2} \nabla \cdot D + 2v \cdot \nabla \ln \rho \right) \cdot \nabla \right] C \quad (39)$$

或

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (C \cdot \nabla) C + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot P = v \cdot \nabla^2 C + \left[\left(\frac{3}{2} \nabla \cdot D + 2v \cdot \nabla \ln \rho \right) \cdot \nabla \right] C, \quad (40)$$

其中粘滞系数

$$\eta = \rho D. \quad (41)$$

运动粘滞系数

$$v = D = \eta / \rho. \quad (42)$$

(40) 式就是广义 Navier-Stokes 方程 ($F=0$), 与通常的 Navier-Stokes 方程相比, 多了扩散项

$\left[\left(\frac{3}{2} \nabla \cdot D + 2v \cdot \nabla \ln \rho \right) \cdot \nabla \right] C$, 它是由于存在密度梯度 $\nabla \rho$ 和扩散系数散度 $\nabla \cdot D$ 引起的.

当 $\nabla \rho$ 与 $\nabla \cdot D$ 都为零时, (40) 式就变为通常的 Navier-Stokes 方程. (41) 式给出了粘滞系数 η 与扩散系数 D 的关系式, (42) 式则说明运动粘滞系数 v 与扩散系数 D 相等.

因 (35) 式中总内能密度^[4]

$$u = \varepsilon^{(k)} + \varepsilon^{(v)}, \quad (43)$$

其中动能内能密度

$$\varepsilon^{(k)}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\rho} \left(\frac{N}{V} \right) \int \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - m\mathbf{C})^2 f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p},$$

位能内能密度

$$\varepsilon^{(v)}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{2\rho} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int V(|\mathbf{q} - \mathbf{q}_1|) f_2(\mathbf{X}, \mathbf{X}_1, t) d\mathbf{X}, d\mathbf{p},$$

故在推导内能演化方程时, 应与推导 (35) 式相同^[4], 需利用 (30) 和 (31) 两方程.

用 $\frac{N}{V} \frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{C})^2}{2m}$ 乘方程 (30) 中扩散项并对 $d\mathbf{p}$ 积分得

$$\begin{aligned} & \frac{N}{V} \int \frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{C})^2}{2m} \left[\nabla^2 \cdot D - \frac{1}{2} \nabla \cdot (\nabla \cdot D) \right] f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p} = \\ & \nabla^2 \cdot (D \rho \varepsilon^{(k)}) - \frac{1}{2} \nabla \cdot [(\nabla \cdot D) \rho \varepsilon^{(k)}] + \rho D \cdot (\nabla C) : (\nabla C)^T. \end{aligned}$$

用 $\frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 V(|\mathbf{q}-\mathbf{q}_l|)$ 乘方程 (31) 中扩散项, 并对 $d\mathbf{X}_l d\mathbf{p}$ 积分得

$$\frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int V(|\mathbf{q}-\mathbf{q}_l|) \left\{ [\nabla^2 \cdot D + \nabla_{\mathbf{q}_l}^2 \cdot D_{\mathbf{q}_l \mathbf{q}_l}] - \frac{1}{2} [\nabla \cdot (\nabla \cdot D) + \nabla_{\mathbf{q}_l} \cdot (\nabla_{\mathbf{q}_l} \cdot D_{\mathbf{q}_l \mathbf{q}_l})] \right\} \times \\ f_2(\mathbf{X}, \mathbf{X}_l, t) d\mathbf{X}_l d\mathbf{p} \approx \nabla^2 \cdot (D\rho\varepsilon^{(v)}) - \frac{1}{2} \nabla \cdot [(\nabla \cdot D)\rho\varepsilon^{(v)}].$$

将上列二式加于 (35) 式得流体内能演化方程

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\left(C + \frac{1}{2} \nabla \cdot D \right) \rho u + J_q \right] = -P : \nabla C + \\ \nabla^2 \cdot (D\rho u) + \rho D \cdot (\nabla C) : (\nabla C)^T. \quad (44)$$

由 (44) 式减去 u 乘 (36) 式两边, 得

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (C \cdot \nabla) u + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot J_q = -\frac{1}{\rho} P : \nabla C + D \cdot \nabla^2 u + \\ D \cdot (\nabla C) : (\nabla C)^T + \left(\frac{3}{2} \nabla \cdot D + 2D \cdot \nabla \ln \rho \right) \cdot (\nabla u). \quad (45)$$

引入局域温度 $T = T(\mathbf{q}, t)$ 与变换式 $\frac{\partial u}{\partial t} = C_v \frac{\partial T}{\partial t}$ 及 $\nabla u = C_v \nabla T$, 代入 (45) 式得流体局域

温度演化方程

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (C \cdot \nabla) T + \frac{1}{\rho C_v} \nabla \cdot J_q = \frac{\lambda}{\rho C_v} \nabla^2 T + \frac{D}{C_v} \cdot (\nabla C) : (\nabla C)^T + \\ \left(\frac{3}{2} \nabla \cdot D + 2D \cdot \nabla \ln \rho \right) \cdot (\nabla T), \quad (46)$$

其中 C_v 为单位质量的定容比热, 而

$$\lambda = \rho C_v D \quad (47)$$

为热导张量.

将 (36), (38), (44) 式与 (33), (34), (35) 式相比, 可见本文推导出的流体力学方程组中, 既存在质量流动项 $\nabla \cdot (\rho C)$, 动量流动项 $\nabla \cdot (\rho C C)$, 内能流动项 $\nabla \cdot (\rho u C)$, 同时还存在质量扩散项 $\left[\nabla^2 \cdot D - \frac{1}{2} \nabla \cdot (\nabla \cdot D) \right] \rho$, 动量扩散项 $\left[\nabla^2 \cdot D - \frac{1}{2} \nabla \cdot (\nabla \cdot D) \right] (\rho C)$, 内能扩散项

$$\left[\nabla^2 \cdot D - \frac{1}{2} \nabla \cdot (\nabla \cdot D) \right] (\rho u) + \rho D \cdot (\nabla C) : (\nabla C)^T.$$

质量扩散、粘滞性和热传导都是不可逆的耗散过程, 它们的共同起源都是扩散: 质量扩散、动量扩散和内能扩散. 流体力学方程组 (36), (38), (44) 的时间反演不对称性正反映了这些过程的不可逆性.

5 平衡态系综

平衡态统计物理应是非平衡态统计物理的极限情形. 现在我们就根据这种思路来求平衡态系综. 在经典统计物理中, 平衡态系综几率密度仅是几个守恒量 (运动积分) 的函数^[9], 即

$$\rho_0 = \rho_0(A_1, A_2, \dots, A_n), \quad (48)$$

其中 A_1, A_2, \dots, A_n 为守恒量. 现在我们来证明, 广义 Liouville 方程 (3) 的平衡态解亦满足 (48) 式.

当系统处于平衡态时, $\frac{\partial \rho_0}{\partial t} = \frac{d\rho_0}{dt} = 0$, 由 (5) 式得

$$\nabla \cdot \nabla \cdot (D_0 \rho_0) = \frac{(\nabla \rho_0) \cdot D_0 \cdot (\nabla \rho_0)}{\rho_0}, \quad (49)$$

因在平衡态, 运动积分满足 $\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} = 0$, 故由 (7) 式得

$$\dot{X} \cdot \nabla_X \cdot A = \frac{(\nabla \rho_0) \cdot D_0 \cdot (\nabla A)}{\rho_0}. \quad (50)$$

将 (48), (49) 式代入 (3) 式并利用 (50) 式得

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial t} = - \sum_{i=1}^n \left[\dot{X} \cdot \nabla_X \cdot A_i - \frac{(\nabla \rho_0) \cdot D_0 \cdot (\nabla A_i)}{\rho_0} \right] \frac{d\rho_0}{dA_i} = - \sum_{i=1}^n \frac{dA_i}{dt} \frac{d\rho_0}{dA_i} = 0. \quad (51)$$

这正证明 (48) 式是方程 (3a) 的解, 即广义 Liouville 方程 (3) 的平衡态解. 这样我们就可用类似经典统计物理^[9,10] 的方法求得平衡态的微正则系综和正则系综. 由此可见, 广义 Liouville 方程 (3) 的平衡态解与 Liouville 方程的解的形式相同, 差别仅在于随机性变量代替了确定性变量.

6 结论

统计热力学的运动规律是随机性的而非确定性的, 它所表现出的宏观基本特性就是时间方向性或不可逆性. 熵增加原理和流体力学过程中的质量扩散、粘滞性及热传导等, 都是这种基本特性的具体表现. 粒子的随机扩散运动则是所有时间方向性的共同微观基础, 因而它在统计热力学中起着决定性作用.

我们提出时间反演不对称的 Liouville 空间反常 Langevin 方程或其等价的广义 Liouville 方程, 作为统计物理的基本方程. 由此方程出发, 即可推导出非平衡熵、熵增加原理、BBGKY 扩散方程链, 进而由 BBGKY 扩散方程链可推导出流体力学方程, 如质量漂移扩散方程、广义 Navier-Stokes 方程等. 由这个方程求得的平衡态系综, 其形式与 Liouville 方程的相同. 所有这一切, 都是严格的, 不需增补任何假设. 但是难以普遍证明所有非均匀的远离平衡态的孤立系统内的各处熵产生密度都满足 $\sigma \geq 0$. 这样我们就提供了一个包括非平衡态和平衡态在内的统计物理框架.

参 考 文 献

- 1 Coveney P V. The Second law of thermodynamics: entropy, irreversibility and dynamics. *Nature*. 1988, 333(6172): 409 ~ 415
- 2 Lebowitz J L, Presutti E, Spohn H. Microscopic models of hydrodynamic behavior. *J Stat Phys*. 1988, 51: 841 ~ 862
- 3 Prigogine I. *From Being to Becoming*. San Francisco: W. H. Freeman, 1980
- 4 Kreuzer H J. *Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations*. Qxford: Clarendon Press, 1981
- 5 Holinger H B, Zenzen M J. *The Nature of Irreversibility*. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1985
- 6 Ding E J, Huang Z Q. On the normal solutions of the Boltzmann equation with small Knudsen number. *J Stat Phys*, 1986, 45: 561 ~ 588
- 7 Bardos C, Goles F, Levermore D. Fluid dynamic limits of kinetic equation. *J Stat Phys*, 1991, 63: 323 ~ 344
- 8 Tyrrell H J V, Harris K R. *Diffusion in Liquids — A Theoretical and Experimental Study*. London: Butterworths, 1984
- 9 Balescu R. *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*. New York: John Wiley & Sons, 1975
- 10 Escande D F. Stochasticity in classical Hamiltonian systems. *Phys Rep*, 1985, 121: 167 ~ 259
- 11 Zaslavsky G F. Stochasticity in quantum system. *Phys Rep*, 1981, 80: 159 ~ 247
- 12 Bianucci M, Mannella R, Fan X N *et al.* Standard fluctuation-dissipation process from a deterministic mapping. *Phys Rev E*, 1993, 47: 1510 ~ 1519
- 13 Rechseter A B, White R B. Calculation of turbulent diffusion for the Chirikov-Taylor model. *Phys Rev Lett*, 1980, 44: 1586 ~ 1588
- 14 Gardiner C W. *Handbook of Stochastic Methods*. Berlin: Springer-Verlag, 1983
- 15 Guerra F. Structurel aspects of stochastic mechanics and stochastic field theory. *Phys Rep*, 1981, 77: 263 ~ 312
- 16 Holian B L. Entropy evolution as a guide for replacing the Liouville equation. *Phys Rev A*, 1986, 34: 4238 ~ 4245
- 17 Hasegawa H. Thermodynamic properties of nonequilibrium states subject to Fokker-Planck equation. *Prog Theor Phys*, 1977, 57: 1523 ~ 1537
- 18 Reichl L E. *A Modern Course in Statistical Physics*. Austin: University of Texas Press, 1980