



评述

论非平衡态统计物理基本方程——兼论非平衡熵演化方程和熵产生率公式

邢修三*

北京理工大学物理系, 北京 100081

*E-mail: xingxiusan@gmail.com

收稿日期: 2010-03-09; 接受日期: 2010-09-20

摘要 该文综述了作者的研究成果. 十多年前, 作者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 $6N$ 维相空间的随机速度型 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, 统计热力学运动规律是由动力学规律和随机性速度二者叠加而成的, 既有确定性又有随机性, 因而有别于动力学系统内的粒子运动规律. 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、Boltzmann 碰撞扩散方程和流体力学方程, 如质量漂移扩散方程、Navier-Stokes 方程和热导方程等. 更重要的, 首次建立了 $6N$ 维、6 维和 3 维相空间的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. 这个熵演化方程在非平衡熵理论中起着核心作用. 它指明, 非平衡熵密度随时间的变化率是由其在空间的漂移、扩散和产生三者引起的. 进而由这个演化方程, 求得了 $6N$ 维和 6 维相空间的熵产生率公式、即熵增加定律公式, 论证了非平衡系统内部吸引力能导致熵减少而排斥力则引起另一种熵增加, 导出了熵减少率或另一种熵增加率的共同表达式, 给出了统一热力学退化和自组织进化的理论表达式, 阐明了趋向平衡的熵扩散机理. 作为应用, 还将这些熵公式用于计算和讨论了一些实际非平衡态和定态物理课题. 所有这些结果都是严格统一从新的基本方程推导出的, 未增补任何其他新假设.

关键词 $6N$ 维相空间随机速度型 Langevin 方程, 漂移扩散二重性, 非平衡熵演化方程, 熵扩散, 熵产生率公式, 内部引力引起熵减少, 趋向平衡, 流体力学方程

PACS: 05.10.Gg, 05.20.-y, 05.40.-a, 05.70.Ln

统计物理包含平衡态和非平衡态两部分. 平衡态统计物理, 经过一百多年的研究和完善, 迄今其概念和方法已臻成熟. 非平衡态统计物理, 其目的是想从大量微观粒子的运动规律出发研究和理解非平衡态宏观系统的运动性质和演化规律, 它作为一个独立活跃的学科广受重视, 仅是近四五十年之事, 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谬^[1-3]: 为何微观动力学是可逆的而宏观统计热力学过程却是不可

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、正则和巨正则三个统计系综分布函数是协调的, 可用它来计算平衡态的熵. 然而, 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^[1-9], 甚至根本不可能简洁统一严格地给出各种正确结果. 不可逆性佯谬的起源究竟是什么? 是否因为统计热力学规律本质上有别于动力学规律? 若是, 两者究竟有何差别? 非平衡态统计物理是否有基本方程? 若有, 它是什么形式? 可否由它提供一个包括非平衡态和平衡态统一的理论框架? 流体力学方程如何从微观严格统一推导出? 非平衡熵是否遵守什么演化方程? 若是, 它又是什么形式? 熵产生率、即熵增加定律的微观物理基础是什么? 可否由一个简明公式描述之? 孤立系统的熵是否永远只增不减? 自然界是否会存在抵抗熵增加定律的某种熵减少力量? 若是, 它的微观动力学机理是什么? 数学表达式又是什么? 热力学退化和自组织进化可否统一? 如何统一? 趋向平衡过程是由什么机理引发完成的? 如何定量描述? 所有这些问题, 能否从一个新的基本方程出发统一解答之? 近十多年, 作者^[10-18]围绕这些问题进行了新探索, 得到了摘要中列举的所有重要成果. 本文就是作者这些研究成果的综述, 文中最后结论部分的方块图则是这个综述的图解法概括.

1 新的基本方程—— $6N$ 维相空间随机速度型 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, 是人们从实验出发经过假设得来的, 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; 二是其主导性, 即它们主宰整个领域, 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. 基本方程是理论物理的灵魂、核心和框架. 作者相信, 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, 则是我们在建立严格统一的非平衡态统计物理时待解决的核心课题. 如上所述, Liouville 方程, 长期被认为是统计物理基本方程, 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, 无论就其基本性或主导性来说, Liouville 方程作为统计物理基本方程, 都是不完美的. 为此作者认为, 与其在现有的基本方程的基础上再增补各种假设, 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主导性了. 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, 是自然界宏观系统整体演化的一种基本规律. 正因此, 它就不可能还原成另一种基本规律——动力学规律或从它推导出, 更不应是动力学规律的近似结果. 动力学可逆性与热力学不可逆性的矛盾正是粒子个体运动规律与大量粒子群体宏观系统整体运动规律这两种基本规律本质上不同的表现. 正是根据基本方程应反映非平衡态统计热力学基本规律——时间方向性的思路, 十多年前, 邢修三^[10-14]提出了一个时间反演不对称的新方程, 以取代现有的时间反演对称的 Liouville 方程, 作为非平衡态统计物理基本方程. 这就是说: 我们假定: 统计热力学系统内粒子的运动规律遵守下述的 $6N$ 维相空间的随机速度型 Langevin 方程

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

其中

$$\begin{cases} \langle \eta_i(\mathbf{q}_i, t) \rangle = 0, \\ \langle \eta_i(\mathbf{q}_i, t) \eta_j(\mathbf{q}_j, t') \rangle = 2D_{q_i, q_j}(\mathbf{q}_i) \delta_{q_i, q_j} \delta(t-t'), \end{cases} \quad (2)$$

$H = H(\mathbf{X}) = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = H(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ 为系统的 Hamilton 函数, $\mathbf{X} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ 为 $6N$ 维相空间的状态向量, \mathbf{q} 和 \mathbf{p} 为向量组, $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ 和 $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$; \mathbf{q}_i 和 \mathbf{p}_i 为第 i 个粒子的广义坐标和动量, $D = \{D_{q_i, q_j}\} = \{D_{q_i, q_i}(\mathbf{q}_i) \delta_{q_i, q_j}\} = \{D(\mathbf{q}_i) \delta_{q_i, q_j}\}$ 为相空间坐标子空间的扩散矩阵, $D_{q_i, q_i} = D(\mathbf{q}_i) = D(\mathbf{q}_1) = D(\mathbf{q}_2) = \dots = D(\mathbf{q}_N)$ 是三维坐标空间的粒子扩散矩阵, 其矩阵元素 $D_{ij} = D_{ji}$ 有 6 个. 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, 尽管作用于单个粒子的力是确定性的, 但粒子的广义速度却不再是确定性的, 而需额外增加一个随机项 $\eta_i(\mathbf{q}_i, t)$. 换言之, 描述统计热力学系统内粒子运动规律的方程是由 $6N$ 维相空间的 Hamilton 方程和随机性速度二者叠加而成的, 包含着确定性和随机性两方面, 因而有别于 Hamilton 方程. 为何特别把方程(1)叫速度随机型 Langevin 方程, 乃是因为它与物理学中通常的表达式不同^[7,19], Langevin 方程中的随机项不是随机力, 而是随机速度. 后文将会看到, 若方程(1)不是随机速度型 Langevin 方程, 而是通常的随机力型 Langevin 方程, 即方程(1)中的随机速度由随机力取代, 则 Liouville 扩散方程(3)和(6)右边中的算符 ∇_q^2 应由 ∇_p^2 取代. 结果, 后文所有方程和公式、特别是方程(35), (44), (49), 方程(55), (58)和(19), (21), (26)等右边有扩散系数 D 的项中的算符 ∇_q 和 ∇_q^2 都应由 ∇_p 和 ∇_p^2 取代. 这就意味着熵产生、熵扩散、质量扩散、热导和黏滞流等都将发生于动量空间, 而不是坐标空间. 显然, 这是与实验不符的.

正如 Liouville 方程等价于 $6N$ 维相空间的 Hamilton 方程, 容易证明^[20], 根据 Fokker-Planck 规则, 与 $6N$ 维相空间随机速度型 Langevin 方程(1)等价的几率密度演化方程为^[10-14]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\dot{\mathbf{X}} \cdot \nabla_{\mathbf{X}} \rho + \nabla_{\mathbf{q}} \cdot \left[\nabla_{\mathbf{q}} \cdot (D\rho) - \frac{1}{2}(\nabla_{\mathbf{q}} \cdot D)\rho \right] \\ &= -\nabla_{\mathbf{X}} \cdot (\dot{\mathbf{X}}_t \rho) \end{aligned}$$

$$= [H, \rho] + \nabla_{\mathbf{q}} \cdot \left[\nabla_{\mathbf{q}} \cdot (D\rho) - \frac{1}{2}(\nabla_{\mathbf{q}} \cdot D)\rho \right], \quad (3)$$

其中

$$\dot{\mathbf{X}} = (\nabla_{\mathbf{p}} H, -\nabla_{\mathbf{q}} H), \quad (4)$$

$$-\nabla_{\mathbf{X}} \cdot (\dot{\mathbf{X}} \rho) = -\dot{\mathbf{X}} \cdot \nabla_{\mathbf{X}} \rho = [H, \rho],$$

$$\dot{\mathbf{X}}_t = \dot{\mathbf{X}} + \frac{1}{2}(\nabla_{\mathbf{q}} \cdot D) - \frac{\nabla_{\mathbf{q}} \cdot (D\rho)}{\rho}, \quad (5)$$

当 $\nabla_{\mathbf{q}} \cdot D = 0$ 时, 则方程(3)变为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] + D : \nabla_{\mathbf{q}} \nabla_{\mathbf{q}} \rho, \quad (6)$$

其中

$\rho = \rho(\mathbf{X}, t) = \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N; t)$ 为系综几率密度. 方程(3)可叫 Liouville 扩散方程. 我们就假定方程(1)或(3)为非平衡态统计物理基本方程. 与 Liouville 方程相比, 这个方程在坐标子空间多了个随机扩散项, 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; 随机扩散运动, 则是宏观时间方向性的微观起源. 即是说, 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: 统计热力学运动规律既受动力学规律制约, 同时又具有随机过程特性. 动力学和随机性, 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, 将速度随机性引入统计物理基本规律、提出把 $6N$ 维相空间的随机速度型 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. 本文下面就会看到, 正是仅仅因为有了这个基本假设, 它既克服了 Liouville 方程的不完美, 又避免了从通常的 Langevin 方程出发^[7,19]而无法直接导出动力学方程和流体力学方程的缺点. 我们不仅导出了流体力学方程, 进而还首次得到了 $6N$ 维、6 维和 3 维非平衡熵演化方程, 预言了熵扩散的存在, 给出了熵增加定律公式和熵减少率公式, 阐明了趋向平衡的熵扩散机理, 统一了热力学退化和自组织进化. 到目前为止, 尚未见本领域任何其他理论仅仅从一个基本假设出发就能严格统一得到这么多重要结果. 至于为何要用白噪声, 理由是简化计算.

顺便指出, 从数学上看, Liouville 扩散方程(3)和

(6)实际上就是 $6N$ 维相空间的一种特殊的 Fokker-Planck 方程, 而当粒子的相互作用和外力可略去时, 方程(12)则变成三维空间的 Smoluchowski 型的 Fokker-Planck 方程. 它正是下面 5 节熵产生率公式中各例题的一个理论基础.

还需指出, 提出统计热力学系统内粒子的运动规律遵守随机速度型 Langevin 方程(1), 并不排斥通常的 Brown 粒子的运动规律遵守随机力型 Langevin 方程, 因为这两者的物理意义并不相同.

为了肯定方程(1)的现实意义, 我们来看一个实际模型: 醉汉实际行走模型. 一个醉汉沿城市街道行走, 他从一个路口进入某条路走一段路程, 到另一个路口再进入另一条路走另一段路程. 如此不断重复. 因为每一个路口都有多条路可进入, 醉汉进入某条路的速度是随机性的; 但一旦进入了某条路, 醉汉在这条路中的速度就是确定性的. 这样, 醉汉实际行走模型揭示了醉汉的空间运动形式是由确定性速度和随机性速度二者叠加而成. 方程(1)描写的正是这种运动形式. 当方程(1)中的确定性速度为零时, 它就变成典型的随机行走模型的表达式^[1,2]. 这里的速度随机性来自同一路口可能进入多条路, 使得醉汉的速度在行走过程中于某点(路口)突发随机性变化. 这里再次指出, 通常的随机行走模型, 当它作为非平衡态统计物理过程由动力学变量的方程描述时, 这个方程正是方程(1)中确定性部分为零的随机速度型 Langevin 方程. 统计热力学系统中的粒子为何出现类似的速度随机性? 目前并不完全清楚. 实际上, 一个玻璃杯跌碎成很多块、一个重原子核裂变成两块等, 都存在类似的随机性. 我们既不知这些随机性的各自起因, 更不知它们是否有共同的更本质的起因. 然而, 可以肯定: 所有上述统计热力学过程、醉汉实际行走过程、玻璃杯跌碎过程、原子核裂变过程的不可逆性都是由随机性引起的. 随机性是所有这些过程的不可逆性的共同起源.

根据随机理论^[21], 可定义系综几率密度随时间的总变化率为

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \dot{\mathbf{X}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \rho \\ &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \left(\dot{\mathbf{X}} + \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{q}} \cdot D \right) \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \rho - \frac{1}{\rho} [(\nabla_{\mathbf{q}} \rho) \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \cdot (D\rho)], \end{aligned} \quad (7)$$

将方程(3)代入方程(7), 则有

$$\frac{d\rho}{dt} = \nabla_{\mathbf{q}} \nabla_{\mathbf{q}} : (D\rho) - \frac{(\nabla_{\mathbf{q}} \rho) \cdot [\nabla_{\mathbf{q}} \cdot (D\rho)]}{\rho}. \quad (8)$$

由方程(8)可知, 在非平衡态, $(d\rho/dt) \neq 0$, 即系综几率密度在运动中不稳定, 它将要相空间的坐标子空间扩散, 直至达到平衡态 $(d\rho/dt) = 0$ 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.

2 BBGKY 扩散方程链

如所周知, 由 Liouville 方程可导出 BBGKY 方程链^[2,3], 同样, 由 Liouville 扩散方程(6)亦可导出 BBGKY 扩散方程链^[11,13]. 实际上, 这仅需将方程(6)中的扩散项 $D : \nabla_{\mathbf{q}} \nabla_{\mathbf{q}} \rho$ 变成约化项加于 BBGKY 方程链就成.

此后, 我们假设 $\nabla_{\mathbf{q}} \cdot D = 0$, 即粒子的扩散矩阵 D 与坐标 \mathbf{q} 无关. 引入 S 个粒子的约化几率密度

$$\begin{aligned} f_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_s, t) &= \int \dots \int \rho(\mathbf{X}, t) d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{x}_N, \\ \int f_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_s, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_s &= 1, \end{aligned}$$

其中 $\mathbf{x}_i = (q_i, p_i)$, q_i 和 p_i 为粒子 i 的广义坐标和动量. 可以证明:

$$\begin{aligned} \int (D : \nabla_{\mathbf{q}} \nabla_{\mathbf{q}}) \rho(\mathbf{X}, t) d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{x}_N \\ = \sum_{i=1}^S (D : \nabla_{q_i} \nabla_{q_i}) f_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_s, t), \end{aligned} \quad (9)$$

将(9)式加于 BBGKY 方程链, 即得约化几率密度 $f_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_s, t)$ 的约化方程链如下:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_s}{\partial t} + H_s f_s &= (N-S) \sum_{i=1}^S \int (\nabla_{q_i} \phi_{i, S+1}) \\ &\quad \cdot [\nabla_{p_i} f_{s+1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{s+1}, t)] d\mathbf{x}_{s+1} \\ &\quad + \sum_{i=1}^S (D : \nabla_{q_i} \nabla_{q_i}) f_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_s, t), \end{aligned} \quad (10)$$

其中

$$H_s = - \sum_{i=1}^S \left[\left(-\mathbf{F}_i + \sum_{k=1}^S \nabla_{q_i} \phi_{ik} \right) \cdot \nabla_{p_i} - \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \nabla_{q_i} \right]. \quad (11)$$

\mathbf{F}_i 为系统的外力, $\phi_{ik} = \phi_{q_i q_k} = \phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_k|)$ 为两个粒子间的相互作用位能.

在方程链(10)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 $f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = f_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2; t)$ 的方程:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_q + \mathbf{F} \cdot \nabla_p \right] f_1(\mathbf{x}, t) = N \int (\nabla_q \phi_{qq_1}) \cdot \nabla_p f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 + (D : \nabla_q \nabla_q) f_1(\mathbf{x}, t), \quad (12)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{q_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{q_2} + (\mathbf{F}_1 - \nabla_{q_1} \phi_{q_1 q_2}) \cdot \nabla_{p_1} + (\mathbf{F}_2 - \nabla_{q_2} \phi_{q_1 q_2}) \cdot \nabla_{p_2} \right] f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = N \int \left[(\nabla_{q_1} \phi_{q_1 q_3}) \cdot \nabla_{p_1} + (\nabla_{q_2} \phi_{q_2 q_3}) \cdot \nabla_{p_2} \right] \times f_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3 + D : (\nabla_{q_1} \nabla_{q_1} + \nabla_{q_2} \nabla_{q_2}) f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t), \quad (13)$$

其中 $D = D_{qq}$ 为粒子在三维空间的扩散矩阵.

与 BBGKY 方程链相比, 方程链(10), (12)和(13)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(12)可约化为动理学方程.

对于稀薄气体, 利用分子混沌假设^[2,3]

$$f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = f_1(\mathbf{x}_1, t) f_1(\mathbf{x}_2, t). \quad (14)$$

由于方程(12)左边和右边第一项变为 Boltzmann 方程, 故方程(12)可变为

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_q + \mathbf{F} \cdot \nabla_p \right] f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = D \nabla_q^2 f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) + \int g \sigma(g, \theta) [f(\mathbf{q}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}', t) - f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)] d\mathbf{p}' d\Omega, \quad (15)$$

方程(15)可称为 Boltzmann 碰撞扩散方程. 碰撞是在动量空间, 扩散是在坐标空间, 故它描述了粒子分布在动量空间和坐标空间的演化(从此假设扩散系数 D 为纯量).

若气体处于空间均匀态, 即 $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = f(\mathbf{p}, t)$ 与粒子坐标 \mathbf{q} 无关, 则由于 $D \nabla_q^2 f(\mathbf{p}, t) = 0$, 方程(15)就还原为 Boltzmann 碰撞方程. 这种情况下, 由其平衡态解就可得 Maxwell 分布.

应该指出, 因为方程(15)描述的运动规律中具有随机性, 故由它得不到通常的碰撞不变量. 当任何一个粒子与另外某个粒子发生漂移碰撞时, 它同时亦会与粒子系统发生扩散碰撞. 后者是耗散动量和能量的耗散过程, 因而这个方程通常的碰撞不变量受到破坏. 然而, 包括漂移和扩散的总质量、动量和能量守恒定律仍是有效的. 若对于稀薄气体一开始就考虑可将扩散项略去, 则方程(15)就是 Boltzmann 碰

撞方程而非 Boltzmann 碰撞扩散方程. 这样, 上述讨论就多余了.

3 流体力学方程

如何从微观动理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 方程的近似结果可求得 Navier-Stokes 方程, 但流体并不都是稀薄气体, Boltzmann 方程并不适用. 我们现在就从 BBGKY 扩散方程(12)和(13)来简洁地推导出流体力学方程.

我们知道, 从 BBGKY 方程已推导出质量衡算方程为^[2,3]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{C}) = 0, \quad (16)$$

这里 $\nabla = \nabla_q$, $\rho = \rho(\mathbf{q}, t)$ 为流体质量密度, $\mathbf{C} = \mathbf{C}(\mathbf{q}, t)$ 为流体平均速度. 已推导出流体动量衡算方程为^[2,3]

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{C})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{C} \mathbf{C} + \mathbf{P}) = \rho \mathbf{F}, \quad (17)$$

其中 \mathbf{P} 为压力张量. 已推导出流体内能衡算方程为^[3,4]

$$\frac{\partial (\rho u)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u \mathbf{C} + \mathbf{J}_q) = -\mathbf{P} : \nabla \mathbf{C}, \quad (18)$$

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

为了推导出流体力学方程, 仅需将方程(12)和(13)右边的扩散项化成流体项加于相应的方程(16)~(18), 就得^[11,13].

3.1 流体质量演化方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{C}) = D \nabla^2 \rho, \quad (19)$$

这个方程描述了流体质量密度的变化率是由漂移(流动)和扩散两项引起的, 可叫质量漂移扩散方程. 它可写成质量密度连续方程.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{C} - D \nabla \rho), \quad (19a)$$

其中 \mathbf{j} 为质量密度流.

当扩散项可略去时, 方程(19)就变为方程(16). 当漂移项可略去时, 方程(19)就变为通常的扩散方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho, \quad (20)$$

3.2 流体动量演化方程

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{C})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{C}\mathbf{C} + \mathbf{P}) = \rho\mathbf{F} + D\nabla^2(\rho\mathbf{C}). \quad (21)$$

由方程(21)减去 C 乘方程(19)两边, 得

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} + \rho(\mathbf{C} \cdot \nabla)\mathbf{C} + \nabla \cdot \mathbf{P} \\ = \rho\mathbf{F} + \eta\nabla^2\mathbf{C} + \rho(2\nu\nabla \ln \rho) \cdot \nabla\mathbf{C} \end{aligned} \quad (22)$$

或

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} + (\mathbf{C} \cdot \nabla)\mathbf{C} + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{P} \\ = \nu\nabla^2\mathbf{C} + [(2\nu\nabla \ln \rho) \cdot \nabla]\mathbf{C}, \end{aligned} \quad (23)$$

其中黏滞系数

$$\eta = \rho D, \quad (24)$$

运动黏滞系数

$$\nu = D = \eta / \rho, \quad (25)$$

方程(23)为广义 Navier-Stokes 方程($\mathbf{F} = 0$). 它与通常的 Navier-Stokes 方程相比, 多了个附加项 $[(2\nu\nabla \ln \rho) \cdot \nabla]\mathbf{C}$, 它是由质量密度梯度 $\nabla\rho$ 引起的. 当 $\nabla\rho = 0$, 方程(23)就变为通常的 Navier-Stokes 方程. (24)式给出了黏滞系数 η 与扩散系数 D 的关系式. (25)式则说明运动黏滞系数 ν 与扩散系数 D 相等.

3.3 流体内能演化方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u\mathbf{C} + \mathbf{J}_q) \\ = -P : \nabla\mathbf{C} + D\nabla^2(\rho u) + \rho D(\nabla\mathbf{C}) : (\nabla\mathbf{C})^T, \end{aligned} \quad (26)$$

由方程(26)减去 u 乘方程(19)两边, 得

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(\mathbf{C} \cdot \nabla)u + \nabla \cdot \mathbf{J}_q \\ = -P : \nabla\mathbf{C} + \rho D\nabla^2 u + \rho D(\nabla\mathbf{C}) : (\nabla\mathbf{C})^T \\ + (2D\nabla\rho) \cdot \nabla u \end{aligned} \quad (27)$$

或

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + (\mathbf{C} \cdot \nabla)u + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{J}_q = -\frac{1}{\rho} P : \nabla\mathbf{C} + D\nabla^2 u \\ + D(\nabla\mathbf{C}) : (\nabla\mathbf{C})^T + (2D\nabla \ln \rho) \cdot (\nabla u). \end{aligned} \quad (28)$$

引入局域温度 $T = T(\mathbf{q}, t)$ 与变换式 $\partial u / \partial t = C_v(\partial T / \partial t)$ 及 $\nabla u = C_v \nabla T$, 代入方程(28), 得流体局域温度演化方程

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{C} \cdot \nabla)T + \frac{1}{\rho C_v} \nabla \cdot \mathbf{J}_q = \frac{\lambda}{\rho C_v} \nabla^2 T$$

$$+ \frac{D}{C_v} (\nabla\mathbf{C}) : (\nabla\mathbf{C})^T + (2D\nabla \ln \rho) \cdot (\nabla T), \quad (29)$$

其中 C_v 为单位质量的定容比热, 而

$$\lambda = \rho C_v D \quad (30)$$

为热导系数.

将方程(19),(21),(26)与方程(16)~(18)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 $\nabla \cdot (\rho\mathbf{C})$, 动量流动项 $\nabla \cdot (\rho\mathbf{C}\mathbf{C})$ 和内能流动项 $\nabla \cdot (\rho u\mathbf{C})$, 同时还存在质量扩散项 $D\nabla^2\rho$, 动量扩散项 $D\nabla^2(\rho\mathbf{C})$ 和内能扩散项 $D\nabla^2(\rho u) + \rho D(\nabla\mathbf{C}) : (\nabla\mathbf{C})^T$. 由方程(21)和(23)可见, 流体黏滞性是由动量扩散引起的, 从而简洁严格地导出了广义 Navier-Stokes 方程. 质量扩散、黏滞流和热传导都是不可逆的耗散过程, 它们都与随机性密切相关. 流体力学方程组(19), (23), (28)和(29)的时间反演不对称性正反映了这些过程的不可逆性.

4 非平衡熵演化方程

熵是物理学中极为重要的概念和物理量. 熵变化指明宏观非平衡物理系统的演化方向. 虽然人们对熵和熵增加定律已有广泛研究^[5,22-28], 但对于非平衡熵的一些主要性质, 迄今并不太了解. 从微观统计理论角度看, 在整个熵领域, 长期以来, 我们仅有一个给总熵做出微观统计解释的 Boltzmann 熵公式, 却没有什么描述非平衡熵变化的统计方程和公式. 这正是有待探索解决的. 如前所述, 非平衡态统计热力学系统中的质量、能量和动量不仅有其衡算方程, 而且都遵守随时空变化的演化方程, 如扩散方程、热导方程和 Navier-Stokes 方程. 非平衡熵, 我们早知其衡算方程^[3,27], 因而自然会问: 它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? 十多年前, 作者^[12-16]首次推导出了 6N 维、6 维和 3 维相空间的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.

4.1 6N 维非平衡熵演化方程

6N 维相空间的非平衡熵可定义为^[7,11-16,27]

$$S_G(t) = -k \int \rho(\mathbf{X}, t) \ln \frac{\rho(\mathbf{X}, t)}{\rho_0(\mathbf{X})} d\Gamma + S_{G0}$$

$$= \int S_x d\Gamma + S_{G0}, \quad (31)$$

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, ρ_0 满足

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial t} = [H, \rho_0] + D\nabla_q^2 \rho_0 = 0. \quad (6a)$$

6N 维相空间的熵密度

$$S_x = -k\rho \ln \frac{\rho}{\rho_0} \quad (32)$$

或

$$S_G(t) = -k \int \rho(X, t) \ln \rho(X, t) d\Gamma = \int S_x d\Gamma, \quad (31a)$$

$$S_x = -k\rho(X, t) \ln \rho(X, t). \quad (32a)$$

本文所以采用(31)和(40)式而非(31a)和(40a)式作为非平衡熵的定义, 其理由将见后面章节(58a)和(96a)式的说明.

将(31)式两边对时间 t 求偏导数并代入 Liouville 扩散方程(6)和(6a), 得 6N 维相空间的非平衡熵的变化率为

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_G}{\partial t} &= \int \frac{\partial S_x}{\partial t} d\Gamma \\ &= -k \int \left\{ \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} \left(\ln \frac{\rho}{\rho_0} + 1 \right) \right] - \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\partial \rho_0}{\partial t} \right\} d\Gamma \\ &= - \int [\nabla_x \cdot (\mathbf{J}_{st} + \mathbf{J}_{sd}) - \sigma_G] d\Gamma, \end{aligned} \quad (33)$$

6N 维相空间的熵密度衡算方程为

$$\frac{\partial S_x}{\partial t} = -\nabla_x \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_G = -\nabla_x \cdot (\mathbf{J}_{st} + \mathbf{J}_{sd}) + \sigma_G. \quad (34)$$

于是可得 6N 维相空间的非平衡熵密度演化方程为^[12-16]

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_x}{\partial t} &= -\nabla_x \cdot (\dot{\mathbf{X}} S_x) + D\nabla_q^2 S_x \\ &\quad + \frac{D}{k\rho} [(\nabla_q \ln \rho) S_x - \nabla_q S_x]^2, \end{aligned} \quad (35)$$

其中 $-\nabla_x \cdot (\dot{\mathbf{X}} S_x) = [H, S_x]$.

熵流密度

$$\mathbf{J}_s = \mathbf{J}_{st} + \mathbf{J}_{sd} = \dot{\mathbf{X}} S_x - D\nabla_q S_x, \quad (36)$$

漂移熵流密度

$$\mathbf{J}_{st} = \dot{\mathbf{X}} S_x, \quad (37)$$

扩散熵流密度

$$\mathbf{J}_{sd} = -D\nabla_q S_x, \quad (38)$$

熵产生密度^[10-13]

$$\begin{aligned} \sigma_G &= kD\rho \left(\nabla_q \ln \frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 \\ &= \frac{D}{k\rho} [(\nabla_q \ln \rho) S_x - \nabla_q S_x]^2. \end{aligned} \quad (39)$$

4.2 6 维和 3 维非平衡熵演化方程

同样, 6 维相空间的非平衡熵可定义为

$$\begin{aligned} S_B(t) &= -k \int f_1(\mathbf{x}, t) \ln \frac{f_1(\mathbf{x}, t)}{f_{10}(\mathbf{x})} d\mathbf{x} + S_{B0} \\ &= \int S_{vp} d\mathbf{x} + S_{B0}, \end{aligned} \quad (40)$$

其中 $f_{10}(\mathbf{x})$ 和 S_{B0} 各为平衡态的单粒子约化几率密度和熵.

6 维相空间的熵密度

$$S_{vp} = -k f_1(\mathbf{x}, t) \ln \frac{f_1(\mathbf{x}, t)}{f_{10}(\mathbf{x})} \quad (41)$$

或

$$S_B(t) = -k \int f_1(\mathbf{x}, t) \ln f_1(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} = \int S_{vp} d\mathbf{x}, \quad (40a)$$

$$S_{vp} = -k f_1(\mathbf{x}, t) \ln f_1(\mathbf{x}, t). \quad (41a)$$

将(40)式两边对时间 t 求偏导数并代入单粒子约化几率密度方程(12)及其平衡态方程, 得 6N 维相空间的非平衡熵的变化率为

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_B}{\partial t} &= \int \frac{\partial S_{vp}}{\partial t} d\mathbf{x} \\ &= -k \int \left\{ \left[\frac{\partial f_1}{\partial t} \left(\ln \frac{f_1}{f_{10}} + 1 \right) \right] - \frac{f_1}{f_{10}} \frac{\partial f_{10}}{\partial t} \right\} d\mathbf{x} \\ &= - \int [\nabla_{q_1} \cdot (\mathbf{J}_{st} + \mathbf{J}_{sd} + \mathbf{J}_{vp}) - \sigma_B] d\mathbf{x}. \end{aligned} \quad (42)$$

6 维相空间的熵密度衡算方程为

$$\frac{\partial S_{vp}}{\partial t} = -\nabla_{q_1} \cdot (\mathbf{J}_{st} + \mathbf{J}_{sd} + \mathbf{J}_{vp}) + \sigma_B, \quad (43)$$

于是可得 6 维相空间的非平衡熵密度演化方程为^[12-16]

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{vp}}{\partial t} &= -\nabla_{q_1} \cdot (\mathbf{v} S_{vp} + \mathbf{J}_{vp}) + D\nabla_{q_1}^2 S_{vp} \\ &\quad + \frac{D}{k f_1} [(\nabla_{q_1} \ln f_1) S_{vp} - \nabla_{q_1} S_{vp}]^2, \end{aligned} \quad (44)$$

其中 $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ 为粒子速度, ∇_{q_1} 中的 q_1 为粒子的 3 维坐标向量 q , 即 $\nabla_{q_1} = \nabla_q$.

漂移熵流密度

$$\mathbf{J}_{st} = vS_{vp}, \quad (45)$$

扩散熵流密度

$$\mathbf{J}_{sd} = -D\nabla_{q_1} S_{vp}. \quad (46)$$

两粒子相互作用位能引发的 6 维相空间的熵流密度 \mathbf{J}_{vp} 满足

$$-\nabla_{q_1} \cdot \mathbf{J}_{vp} = Nk \int (\nabla_q \phi) \cdot \left\{ \frac{f_1(\mathbf{x}, t)}{f_{10}(\mathbf{x})} \nabla_p f_{20}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1) - \nabla_p f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t) \left[1 + \ln \frac{f_1(\mathbf{x}, t)}{f_{10}(\mathbf{x})} \right] \right\} d\mathbf{x}_1, \quad (47)$$

熵产生密度为^[12,13]

$$\begin{aligned} \sigma_B &= kDf_1 \left(\nabla_{q_1} \ln \frac{f_1}{f_{10}} \right)^2 \\ &= \frac{D}{kf_1} [(\nabla_{q_1} \ln f_1) S_{vp} - \nabla_{q_1} S_{vp}]^2. \end{aligned} \quad (48)$$

将方程(44)两边对 3 维动量空间积分, 得 3 维空间的非平衡熵密度演化方程为^[12-16]

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_V}{\partial t} &= -\nabla_{q_1} \cdot (\mathbf{C}S_V + \mathbf{J}_V) + D\nabla_{q_1}^2 S_V \\ &+ \frac{D}{k} \int \frac{1}{f_1} [(\nabla_{q_1} \ln f_1) S_{vp} - \nabla_{q_1} S_{vp}]^2 d\mathbf{p}, \end{aligned} \quad (49)$$

其中 $S_V = \int S_{vp} d\mathbf{p}$ 为 3 维空间熵密度, $\mathbf{J}_V = \int \mathbf{J}_{vp} d\mathbf{p}$ 为两粒子相互作用位能引发的 3 维空间的熵流密度, \mathbf{C} 为熵流平均漂移速度.

这里应该指出, 方程(35)中的 ∇_q 有别于方程(49)和(44)中的 ∇_{q_1} , 因 $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ 是一组向量, 而 \mathbf{q}_1 仅是一个向量 \mathbf{q} .

方程(35), (44)和(49)就是作者首次从理论上推导出的 $6N$ 维、6 维和 3 维相空间的非平衡熵演化方程. 它们的形式相同, 揭示了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)(右边第一项)、扩散(右边第二项)和产生(右边第三项)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, 非平衡系统的熵总要从高密度区向低密度区扩散. 因为熵表示系统的无序度, 非平衡熵演化方程(35), (44)

和(49)就表示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、黏滞流和热传导, 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.

非平衡熵演化方程(35), (44)和(49)描述了非平衡熵的演化规律和非平衡系统的演化过程, 在非平衡熵理论中起着核心作用, 其重要性将见于本文后面的 5~8 节. 这里先给予它一个简要概述. 等式右边第三项的熵增加, 给出了传统的熵增加定律一个简明统计公式, 即(55)和(58)式. 等式右边第二项的熵扩散的出现, 使人们认识到系统趋向平衡的过程就是由熵从其高密度区向低密度区扩散并最后导致整个系统熵密度达到均匀分布、总熵达到极大而完成的. 方程(44a)等式右边第四项的相互作用位能引发的熵变化, 揭示了内部相互吸引作用可能会引起熵减少, 其定量表达式就是(96)式. 这三项每一项都有其重要的物理意义. 至于等式右边第一项的漂移, 即开放系统的熵流, 它是现有理论所熟知的.

原则上讲, 我们可由非平衡熵演化方程解得熵密度在时空的分布, 但由于方程(35), (44)和(49)是个非封闭的非线性偏微分方程, 严格的求解是较为困难的.

5 熵产生率公式

熵增加定律, 即熵表述的热力学第二定律, 是自然界一个基本定律. 它不仅在物理学, 而且在宇宙学、化学和生物学等领域都起着重要作用. 自建立以来, 虽经一百多年的研究, 迄今人们对它仍然很少了解. 它的微观物理基础是什么? 由哪几个物理量决定的? 可否如 Boltzmann 熵公式 $S = k \ln W$ 一样由一个简明公式表示之? 这一直是非平衡态统计物理中待解决的一个中心课题. 近些年, 作者^[15,16]导出了 $6N$ 维和 6 维相空间的一个熵产生率统计公式、即熵增加定律统计公式. 作为其应用, 我们利用此公式计算和讨论了一些实际非平衡态和定态物理课题.

根据(39)和(48)式, 非平衡系统在 $6N$ 维和 6 维相空间的熵产生率, 即单位时间产生的熵的表达式为

$$P_G \equiv \frac{d_i S_G}{dt} = \int \sigma_G d\Gamma = kD \int \rho \left(\nabla_q \ln \frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 d\Gamma, \quad (50)$$

$$P_B \equiv \frac{d_i S_B}{dt} = \int \sigma_B d\mathbf{x}_1 = kD \int f \left(\nabla_{\mathbf{q}} \ln \frac{f}{f_0} \right)^2 d\mathbf{x}_1, \quad (51)$$

(50)和(51)式实际上就是非平衡熵演化方程(35)和(44)右边的熵产生项. 注意: (51)式中的 $f = f_1$, 下同.

这里再次指出, (50)和(51)式右边的算符 $\nabla_{\mathbf{q}}$ 与方程(35)和(44)右边的算符 $\nabla_{\mathbf{q}}^2$ 的下角标是位置 \mathbf{q} 、而不是动量 \mathbf{p} 或其他物理参量. 它正确反映了熵产生、熵扩散和质量扩散等都发生在坐标空间、而非动量空间或其他参量空间.

现在我们就从(50)和(51)式出发导出熵产生率、即熵增加定律的简明统计公式. 我们先从(50)式开始. 类似于固体材料在复杂应力条件下的应变或延伸率^[29]的定义 $\varepsilon = \ln(l/l_0)$, 我们可定义非平衡系统一个新的物理参量、即非平衡系统在 $6N$ 维相空间的系综几率密度的离开平衡率为

$$\theta = \ln \frac{\rho}{\rho_0} \approx \frac{\Delta\rho}{\rho_0}, \quad (52)$$

引入 $6N$ 维相空间的平衡态和非平衡态的微观状态数密度 ω_0 和 ω , 各满足 $\omega_0 \Gamma = 1/\rho_0 d\Gamma$ 和 $\omega \Gamma = 1/\rho d\Gamma$, 则(52)式中 θ 变为

$$\theta = -\ln \frac{\omega}{\omega_0} \approx -\frac{\Delta\omega}{\omega_0}, \quad (53)$$

它又可定义为非平衡系统在 $6N$ 维相空间的微观状态数密度的离开平衡率. 由于微观状态数可表示系统的无序度, 故 θ 又可理解为非平衡系统的无序度密度的离开平衡率. 为简化起见, 以下都简称 θ 为离开平衡率. 注意, (52)和(53)式中后一等式仅当 $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \ll 1$

和 $\frac{\Delta\omega}{\omega_0} \ll 1$ 时才成立. 离开平衡率的空间(即坐标空间, 下同)梯度为

$$\nabla_{\mathbf{q}} \theta = \nabla_{\mathbf{q}} \ln \frac{\rho}{\rho_0} = -\nabla_{\mathbf{q}} \ln \frac{\omega}{\omega_0}. \quad (54)$$

将(54)式代入(50)式, 则得系统在 $6N$ 维相空间的熵产生率为^[15,16]

$$\begin{aligned} P_G &= kD \int \rho \left(\nabla_{\mathbf{q}} \ln \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 d\Gamma \\ &= kD \int \rho (\nabla_{\mathbf{q}} \theta)^2 d\Gamma = kD \overline{(\nabla_{\mathbf{q}} \theta)^2}, \end{aligned}$$

即

$$P_G = kD \overline{(\nabla_{\mathbf{q}} \theta)^2} \geq 0, \quad (55)$$

其中 $\overline{(\nabla_{\mathbf{q}} \theta)^2} = \int \rho (\nabla_{\mathbf{q}} \theta)^2 d\Gamma$ 为系统离开平衡率的空间梯度平方的平均值.

同样, 可定义非平衡系统在 6 维相空间的离开平衡率为

$$\theta_b = \ln \frac{f}{f_0} = -\ln \frac{\omega_b}{\omega_{b0}}, \quad (56)$$

其中 ω_{b0} 和 ω_b 为 6 维相空间的平衡态和非平衡态的微观状态数密度. 离开平衡率的空间梯度为

$$\nabla_{\mathbf{q}_1} \theta_b = \nabla_{\mathbf{q}_1} \ln \frac{f}{f_0} = -\nabla_{\mathbf{q}_1} \ln \frac{\omega_b}{\omega_{b0}}, \quad (57)$$

将(57)式代入(51)式, 则得系统在 6 维相空间的熵产生率为^[15,16]

$$\begin{aligned} P_B &= kD \int f (\nabla_{\mathbf{q}_1} \ln \frac{\omega_b}{\omega_{b0}})^2 d\mathbf{x}_1 \\ &= kD \int f (\nabla_{\mathbf{q}_1} \theta_b)^2 d\mathbf{x}_1 \\ &= kD \overline{(\nabla_{\mathbf{q}_1} \theta_b)^2} \end{aligned}$$

即

$$P_B = kD \overline{(\nabla_{\mathbf{q}_1} \theta_b)^2} \geq 0, \quad (58)$$

其中 $\overline{(\nabla_{\mathbf{q}_1} \theta_b)^2} = \int f (\nabla_{\mathbf{q}_1} \theta_b)^2 d\mathbf{x}_1$ 为系统离开平衡率的空间梯度平方的平均值.

当系统处于统计独立态, 即

$$\rho(X, t) = f(x_1, t) f(x_2, t) \dots f(x_N, t),$$

则

$$P_G = NkD \overline{(\nabla_{\mathbf{q}_1} \theta_b)^2} = NP_B \geq 0, \quad (59)$$

(55)和(58)式就是我们从非平衡熵演化方程(35)和(44)求得的 $6N$ 维和 6 维相空间的熵产生率的简明统计公式、亦即是孤立系统的熵只增不减的熵增加定律的简明统计公式. 它指明, 熵产生率 P 等于扩散系数 D 、离开平衡率的空间梯度平方的平均值 $\overline{(\nabla_{\mathbf{q}} \theta)^2}$ 与 Boltzmann 常数 k 三者之乘积. 可见, 具有随机扩散运动($D \neq 0$)且在空间非均匀离开平衡($\nabla_{\mathbf{q}} \theta \neq 0$)的非平衡($\theta \neq 0$)物理系统, 熵总是在产生($P > 0$). 反之, 系统或处于平衡态($\theta = 0$)、或虽是非平衡态但却是空间均匀的($\nabla_{\mathbf{q}} \theta = 0$)、或只有确定性而无随机性运动($D = 0$)时, 它都没有熵产生($P = 0$). 这里需要强调, 根据(55)和(58)式, 仅当内部粒子具有随机扩散运动时, 统计

热力学系统的熵才可能增加; 粒子只有确定性而无随机性运动的系统, 其熵是不随时间增加的. 即是说, 粒子的随机扩散运动是熵产生的微观起源, 显示了熵产生的耗散特性. 容易看出, 系统在空间非均匀离开平衡, 即微观状态数密度离开平衡率的空间梯度, 在决定熵产生时, 比离开平衡率更为重要, 它是熵产生的微观基础. 结合这两者, 就会理解到: 系统的微观状态数密度在空间随机地不均匀地离开平衡是其宏观熵产生的微观物理基础.

(55)和(58)式明确告知我们一个非平衡物理系统的熵产生率仅由扩散系数 D 和离开平衡率 θ 两个物理参量(不包括已知常数 k)决定的. 只要知道了 D 和 θ , 就可用来定量地计算系统的熵产生率. 扩散系数 D 是既可由理论计算出又可由实验测量出的物理量. 离开平衡率 θ , 这个新定义的物理参量, 它的引入不仅使熵产生率公式显得简单明了, 而且期望它类似描述变形固体的应变, 能起到一个定量地描述非平衡系统离开平衡多远的物理参量的作用. 比较一下 Boltzmann 熵公式和熵产生率公式(55)和(58), 则前者表示系统的宏观熵是由微观状态数决定的, 后者指明非平衡系统的宏观熵产生是由其微观状态数密度在空间随机地不均匀地离开平衡引起的. 两种有关宏观熵的简明统计公式, 都与微观状态数有关, 都在宏观和微观间建立了一座桥梁.

还需指出, 从(55)和(58)式表述的熵增加定律可知, 孤立系统的时间箭头(方向性)总是指向熵增加的方向, 箭头的速率则是由熵增加率决定的. 最后, 顺便指出, 由公式(50)还可得到最小熵产生定理^[12,13].

5.1 非平衡态熵产生率

现在我们利用熵产生率统计公式(58)计算和讨论下列几个非平衡物理课题. 为简化计算, 我们仅讨论一维课题. 若略去两个粒子间的相互作用, 包含两个粒子几率密度的项就为零, 则单粒子几率密度的动力学方程(12)就变为标准的 Fokker-Planck 方程. 本节和下节的讨论都基于此方程.

5.1.1 理想气体绝热自由膨胀

这个课题的熵变化在平衡态热力学中已是一个经典例题, 但平衡态热力学方法仅有达到平衡态终点的结果, 不能给出非平衡变化过程中瞬态的熵产生率和熵产生.

根据非平衡态统计物理的观点, 理想气体的绝热自由膨胀过程可看成是个气体自扩散过程. 为便于计算, 我们假定气体的容器是个圆柱体, 其长度和截面相比足够大, 以致可近似把它看成是一个无限长的单位截面积的圆柱体. 这样, 气体在圆柱体中的扩散膨胀就可简化成一维问题^[30]. 气体开始时用隔板限制在圆柱体的左半部(坐标 $q < 0$), 右半部($q > 0$)是空的; 迅速抽去隔板后, 气体即向右半部自由膨胀扩散. 若用 $C(q, t)$ 表示扩散 t 时在 q 处的气体浓度, 则由解一维扩散方程可得^[30]

$$C(q, t) = \frac{C_0}{2} [1 - \text{erf}(q/2\sqrt{Dt})]. \quad (60)$$

显然, 此式满足起始条件 $t = 0$ 时

$$C = \begin{cases} C_0, & \text{当 } q < 0, \\ 0, & \text{当 } q > 0, \end{cases}$$

$t \rightarrow \infty$ 时, 任何 q 处的 $C = \frac{C_0}{2}$, 气体达到均匀平衡态, 其中 C_0 为起始时的气体在圆柱体左半部的浓度, $\text{erf}(q/2\sqrt{Dt})$ 为误差函数.

由(60)式得 t 时在 q 处找到气体粒子的几率为

$$w(q, t) = 1 - \text{erf}(q/2\sqrt{Dt}),$$

几率密度

$$f(q, t) = \frac{dw}{dq} = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{q^2}{4Dt}\right), \quad (61)$$

显然, $f(q, t)$ 满足归一化条件 $\int_0^\infty f(q, t) dq = 1$.

平衡态的几率密度

$$f_0(q) = \text{常数}. \quad (62)$$

将(61)和(62)式代入(56)和(58)式即得气体膨胀扩散系统 t 时的 θ_b 和熵产生率

$$\begin{aligned} P_B &= kD \int_0^\infty f \left(\frac{\partial \theta_b}{\partial q} \right)^2 dq \\ &= kD \int_0^\infty f(q, t) \left[\frac{\partial}{\partial q} \ln \frac{f(q, t)}{f_0(q)} \right]^2 dq = \frac{k}{t}, \end{aligned} \quad (63)$$

t 时的熵产生

$$\Delta_i S = \int_0^t P_B dt = k \int_0^t \frac{dt}{t}. \quad (64)$$

由(63)和(64)式可见, 当 $t = 0$ 时, P_B 和 $\Delta_i S$ 都变成无限大. 它们起因于(60)式表示的浓度于 $t = 0$ 时 $q = 0$

处取值无限大的缘故. 实际情况是 $t=0$ 时系统未发生变化, 熵产生 $\Delta_i S = 0$ 、熵产生率 P_B 是个有限值. 要满足此起始条件, (63)和(64)式应修改成

$$P_B = \frac{k}{t_0 + t}, \quad (65)$$

$$\Delta_i S = k \ln \frac{t_0 + t}{t_0}. \quad (66)$$

常数 t_0 可想象为气体在 $t=0$ 以前已在左半部膨胀扩散的时间. 由平衡态统计热力学知, $t=0$ 时气体在左半部体积 V_1 中的熵^[4] $S_1 \sim k \ln V_1 = k \ln \gamma t_0$, γ 为另一常数, 其物理意义相当于气体在圆柱体内单位时间平均膨胀扩散的体积. 可见 $t_0 = V_1 / \gamma$, 代入(65)和(66)式, 则得气体膨胀扩散 t 时单个粒子的熵产生率、它的时间变化率和熵产生为

$$P_B = \frac{\gamma k}{V_1 + \gamma t}, \quad (67)$$

$$\frac{\partial P_B}{\partial t} = -\frac{\gamma^2 t}{(V_1 + \gamma t)^2} \leq 0, \quad (68)$$

$$\Delta_i S = k \ln \frac{V_1 + \gamma t}{V_1}, \quad (69)$$

设 t_f 为系统达到平衡态所需的时间, 则这时 N 个粒子的熵产生率、它的时间变化率和熵产生为

$$P_B^N = \frac{N\gamma k}{V_1 + \gamma t_f} \approx 0, \quad (70)$$

$$\frac{\partial P_B}{\partial t} = -\frac{N\gamma^2 k}{(V_1 + \gamma t_f)^2} \approx 0, \quad (71)$$

$$\Delta_i S^N = Nk \ln \frac{V_1 + \gamma t_f}{V_1} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1} = Nk \ln 2, \quad (72)$$

其中 $V_2 = V_1 + \gamma t_f = 2V_1$ 为圆柱体左右两半部的总体积. (70)和(71)式后一等式所以有效是因 t_f 可看成很大. (72)式正是平衡态统计热力学的结果^[4]. 然而, (70)式的平衡态熵产生率公式与(67), (68), (69)式给出任何 t 时的非平衡态的熵产生及其一次和二次的时间变化率, 却是平衡态统计热力学所没有的. (68)式则是本课题最小熵产生定理的表达式.

5.1.2 布朗运动

布朗运动是非平衡统计物理中一个典型课题. 若 $f(q, t)$ 为 t 时在位置 q 和 $q+dq$ 间找到一维布朗粒子

的几率密度, 则由解一维 Fokker-Planck 方程可得^[31]

$$f(q, t) = [\pi a(t)]^{-1/2} \exp\left\{-[q - b(t)]^2 / a(t)\right\}, \quad (73)$$

其中

$$a(t) = a_m(1 - e^{-2\beta t}) + a_0 e^{-2\beta t},$$

$$a_m = \frac{2D}{\beta}, \quad b(t) = b_0 e^{-\beta t},$$

β 是阻力系数, a_0 和 b_0 是两个起始常数.

平衡态几率密度

$$f_0(q) = (\pi a_m)^{-1/2} \exp\left(-\frac{q^2}{a_m}\right), \quad (74)$$

显然, $f(q, t)$ 满足归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty} f(q, t) dq = 1$.

将(73)和(74)式代入(56)和(58)式, 则得布朗运动系统 t 时的 θ_b 和熵产生率

$$P_B = kD \int_{-\infty}^{\infty} f \left(\frac{\partial \theta_b}{\partial q} \right)^2 dq = k\beta \left[\frac{2b^2(t)}{a_m} + \frac{a(t)}{a_m} + \frac{a_m}{a(t)} - 2 \right] \geq 0, \quad (75)$$

t 时熵产生率的时间变化率

$$\frac{\partial P_B}{\partial t} = -2k\beta^2 \left[\frac{2b^2(t)}{a_m} + \frac{a(t)}{a_m} + \frac{a_m^2}{a^2(t)} - \frac{a_m}{a(t)} - 1 \right] \leq 0, \quad (76)$$

其中

$$\frac{a(t)}{a_m} + \frac{a_m^2}{a^2(t)} - \frac{a_m}{a(t)} - 1 = \left[\sqrt{\frac{a(t)}{a_m}} - \sqrt{\frac{a_m}{a(t)}} \right]^2 + \left[\frac{a_m}{a(t)} - 1 \right]^2,$$

布朗运动系统于 t 时的熵产生

$$\Delta_i S = \int_0^t P_B dt = \frac{kb_0^2}{a_m} (1 - e^{-2\beta t}) + \frac{k}{2} (e^{-2\beta t} - 1) + \frac{ka_0}{2a_m} (1 - e^{-2\beta t}) + \frac{k}{2} \ln \frac{a_m + (a_0 - a_m)e^{-2\beta t}}{a_0} \geq 0. \quad (77)$$

由(75), (76)和(77)式得布朗运动系统于起始态 $t=0$ 时的熵产生率, 它的时间变化率及熵产生

$$\begin{cases} P_B = k\beta \left(\frac{2b_0^2}{a_m} + \frac{a_0}{a_m} + \frac{a_m}{a_0} - 2 \right) > 0, \\ \frac{\partial P_B}{\partial t} = -2k\beta^2 \left(\frac{2b_0^2}{a_m} + \frac{a_0}{a_m} + \frac{a_m^2}{a_0^2} - \frac{a_m}{a_0} - 1 \right) < 0, \\ \Delta_i S = 0, \end{cases} \quad (78)$$

布朗运动系统于最后平衡态 $t = t_f \geq \beta^{-1}$ 的熵产生率,

它的时间变化率及熵产生

$$\begin{cases} P_B = 0, \\ \frac{\partial P_B}{\partial t} = 0, \\ \Delta_i S = \frac{kb_0^2}{a_m} + \frac{k}{2} \left(\frac{a_0}{a_m} - \ln \frac{ea_0}{a_m} \right) > 0. \end{cases} \quad (79)$$

由(75)~(79)式可见: 始态熵产生率 $P_B > 0$, 它的时间变化率 $\frac{\partial P_B}{\partial t} < 0$ 和熵产生 $\Delta_i S = 0$; 终态的 $P_B = 0$,

$\frac{\partial P_B}{\partial t} = 0$ 和 $\Delta_i S > 0$; 其他任何时间 ($0 < t < \infty$) 的 $P_B > 0$,

$\frac{\partial P_B}{\partial t} < 0$ 和 $\Delta_i S > 0$. (76)式正是布朗运动系统最小熵

产生定理的表达式. 这些结果在物理上是合理的.

从上列气体自由膨胀和布朗运动两课题可以看出, 将(50)式(51)式简化成(55)式(58)式, 实际计算并未变得简单. 这就似乎认为这种简化并无优点. 然而, 根据下列课题的定量讨论, 引入 θ 不仅使熵产生率公式显得简单明了, 且可直接导致新的理解和推论.

5.1.3 固体变形和断裂

固体受外应力作用时即发生弹性和范性变形. 前者是可逆的, 后者是不可逆的. 这两个过程、特别是后一过程的熵变化, 至今了解很少. 作者亦难在此给出定量的理论结果, 只准备从公式(55)和(58)出发, 看能否得出什么新的定性的推论.

根据(55)和(58)式, 微观状态数密度离开平衡率的空间梯度 $\nabla_q \theta$, 即对应的微观结构在空间非均匀离开平衡, 是非平衡不可逆过程熵产生的微观基础. 由此可得出推论: 不可逆过程的系统内对应的微观结构变化是不均匀的. 以此推论来看弹性变形, 由于它是可逆的、均匀变形的, 应不产生熵. 实验果真肯定: 纯弹性切变的固体(无体积变化), 其熵不变化. 以此推论来看范性变形, 由于它是不可逆过程, 有熵产生, 因而其微观结构变化是不均匀的. 实验确实证明^[32]: 即使高纯的单晶体经过范性变形, 其表面滑移线总集中成滑移带, 而其内部滑移位错的分布亦总不均匀. 这一滑移不均匀实验现象, 曾长期难于理解, 而从本文熵产生率公式(55)和(58)的新推论出发却变得一目了然.

实际上, 不仅固体的范维变形, 而且与它同时或

稍晚发生的断裂过程, 作为不可逆过程, 它的微观结构变化亦是不均匀的, 其典型表现是直接导致断裂的微裂纹成核、长大和传播总是不均匀的^[29,32]. 这种微裂纹演化的不均匀性亦正确证了由(55)和(58)式所得的推论.

由此可见, 所有更复杂的演化系统, 若问它们的微观结构变化为何是不均匀的, 我们亦可根据此新推论给予定性的统一解释.

5.2 定态熵产生率

宏观系统的定态和平衡态的共性是它们的宏观态都不随时间变化, 而其差别则是定态存在宏观流, 平衡态则无. 若用熵语言描述, 则它们的特性为: 定态存在熵产生和熵流, 平衡态则无. 两种系统的总熵都不随时变化.

5.2.1 定态公式

现在由一维 Fokker-Planck 方程出发推导出定态熵产生率统计公式. 按照定态和平衡态的定义,

$$\frac{\partial f(q)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial q} = 0,$$

其中几率流^[33]

$$J = K(q)f(q) - D \frac{\partial f(q)}{\partial q} \quad (80)$$

为常数. 在平衡态 $J=0$, 系统的几率密度

$$f_0(q) = n_0 \exp \left[\frac{1}{D} \int_0^q K(q') dq' \right] = n_0 \exp[-\varphi(q)], \quad (81)$$

其中

$$\varphi(q) = -\frac{1}{D} \int_0^q K(q') dq'.$$

在定态, $J \neq 0$, 系统的几率密度

$$\begin{aligned} f_{st}(q) &= n \exp[-\varphi(q)] \\ &\quad - \frac{J}{D} \exp[-\varphi(q)] \int_0^q \exp[\varphi(q')] dq' \\ &= n(q) \exp[-\varphi(q)], \end{aligned} \quad (82)$$

其中 n_0 和 n 为归一化常数. 当 $J=0$, 系统由定态(82)回到平衡态(81).

将(81)和(82)式代入(56)和(58)式, 则得定态的 θ_0 和熵产生率

$$P_B = kD \int_0^L f_{st}(q) \left(\frac{\partial \theta_0}{\partial q} \right)^2 dq$$

$$\begin{aligned}
 &= kD \int_0^L f_{st}(q) \left[\frac{\partial}{\partial q} \ln \frac{f_{st}(q)}{f_0(q)} \right]^2 dq \\
 &= \frac{kJ^2}{D} \int_0^L \frac{dq}{f_{st}(q)} = kJ \left[-\varphi(L) + \ln \frac{f_{st}(0)}{f_{st}(L)} \right],
 \end{aligned}$$

即

$$P_B = kJ \left[-\varphi(L) + \ln \frac{f_{st}(0)}{f_{st}(L)} \right] \geq 0. \quad (83)$$

在得到(83)式最后等式时, 利用了下列积分结果:

$$\begin{aligned}
 \int_0^L \frac{dq}{f_{st}(q)} &= \int_0^L \frac{\exp[\varphi(q)] dq}{n - \frac{J}{D} \int_0^q \exp[\varphi(q')] dq'} = -\frac{D}{J} \\
 &\times \left[\varphi(L) + \ln \frac{n \exp[-\varphi(L)] - \frac{J}{D} \exp[-\varphi(L)] \int_0^L \exp[\varphi(q)] dq}{n} \right],
 \end{aligned}$$

其中 L 为几率流 J 流过的空间长度 $[0, L]$, $f_{st}(L)$ 和 $f_{st}(0)$ 为边界 $q=L$ 和 $q=0$ 处的几率密度.

(83)式正是本文从 Fokker-Planck 方程出发导出的一维定态系统的熵产生率的特殊的统计公式. 它指明定态系统的熵产生率正比于其几率流. 当 $J=0$, 则 $P_B=0$. 这正证明只有几率流不为零的定态系统, 其熵产生率才为正; 那些几率流为零的定态, 实际上是平衡态, 它们的熵产生率只能为零. 这里应指出, 虽然公式(83)是一维的, 不难将其推广至二维和三维定态系统. 如何计算 J, f_{st} 和 P_B 的实际表达式? 请看下面讨论的有无宏观外力作用的两个定态系统.

5.2.2 原子定向扩散

在常外力作用下的原子定向扩散系统是个典型的定态系统. 当系统无外力作用时, 原子扩散过程遵守扩散方程, 不存在定向运动. 然而, 当原子系统受到常外力 F 作用时, 就产生了定向扩散, 这时原子平均定向扩散速度为^[34]

$$K = V = \frac{DF}{kT}. \quad (84)$$

原子系统的这种迁移过程则由 Fokker-Planck 方程描述之^[34]. 将(84)式代入(82)式并利用归一化条件

$$\int_0^L f_{st}(q) dq = 1, \text{ 则得几率密度}$$

$$f_{st}(q) = \left(n - \frac{J}{V} \right) \exp\left(\frac{qV}{D} \right) + \frac{J}{V}, \quad (85)$$

归一化常数

$$n = \left(\frac{V - JL}{D} \right) \left[\exp\left(\frac{VL}{D} \right) - 1 \right]^{-1} + \frac{J}{V}, \quad (86)$$

几率流

$$J = \bar{n}V, \quad (87)$$

其中 \bar{n} 为单位长度的平均原子数, 它可定义为

$$\bar{n} = \int_0^L n(q) f_{st}(q) dq. \quad (88)$$

将(82)和(85)式代入(88)式, 并与(86)式联解, 则得几率流的表达式

$$J \approx \frac{V}{\mu L} = \frac{DF}{\mu LKT}. \quad (89)$$

将(89)式代入(85)和(86)式, 再将其结果代入(83)式并利用(84)式, 则得原子定向扩散系统的熵产生率

$$P_B = kJ \left[\frac{FL}{kT} - \ln \frac{f_{st}(L)}{f_{st}(0)} \right] > 0, \quad (90)$$

其中

$$\ln \frac{f_{st}(L)}{f_{st}(0)} = \ln \left\{ \frac{\frac{\lambda F}{kT} \exp\left(\frac{FL}{kT} \right) + \frac{1}{L} \left[\exp\left(\frac{FL}{kT} \right) - 1 \right]}{\frac{\lambda F}{kT} + \frac{1}{L} \left[\exp\left(\frac{FL}{kT} \right) - 1 \right]} \right\}.$$

上列两个常数 $\mu=1.61$; $\lambda=0.38$. 由(89)和(90)式可见: 原子定向扩散系统的熵产生率随外力和扩散系数变化. 当外力 $F=0$ 或扩散系数 $D=0$, 则几率流 $J=0$, 因而熵产生率 $P_B=0$.

5.2.3 分子马达

分子马达在生命过程中起着重要作用, 它可高效直接将化学能转换成机械能. 与上节由外力引起的原子定向扩散相比, 分子马达的定向运动是在没有宏观外力作用的条件下进行的. 定向运动的机理是什么? 它引起了好多生物学家和物理学家的兴趣, 提出了各种模型. 我们这里利用布朗马达的周期摇摆力模型^[35,36]计算分子马达的熵产生率. 在这种模型中, 分子马达看成受三种力驱动的布朗粒子. 这三种力是: 空间不对称的周期势、时间周期力和高斯白噪声. 前二种力起源于马达系统本身, 第三种力来自环境. 若 q 表示分子马达的状态, 则得

$$\dot{q} = -\frac{\partial}{\partial q} [U(q) - qV(t)] + \eta(t) = K(q) + \eta(t), \quad (91)$$

我们取空间不对称的周期势^[36]

$$U(q) = -\frac{1}{2\pi} \left[\sin(2\pi q) + \frac{1}{4} \sin(4\pi q) \right],$$

时间周期力 $V(t) = A \sin(\omega t)$, $\eta(t)$ 为高斯白噪声. 正如所希望的, $\frac{\partial}{\partial q} U(q)$ 的空间平均与 $V(t)$ 的时间平均为零. 因 $V(t)$ 随时间变化, 与 Langevin 方程(91)等价的 Fokker-Planck 方程不存在定态解. 为此令 $\omega \ll 1$, 则 $V(t)$ 随 t 变化很慢. 这样, 系统存在准定态解, 其几率流可由(80)式近似求出. 将

$$K(q) = \cos(2\pi q) + \frac{1}{2} \cos(4\pi q) + A \sin(\omega t)$$

代入(80)和(82)式, 并利用边界条件 $f_{st}(L) = f_{st}(0)$ 和归一化条件 $\int_0^L f_{st}(q) dq = 1$, 则得准定态系统的几率流^[36]

$$\begin{aligned} J &= D \left\{ \left[1 - \exp\left(-\frac{LA}{D} \sin(\omega t)\right) \right]^{-1} \right. \\ &\quad \times \int_0^L dq \int_0^L dq' \exp[\varphi(q,t) - \varphi(q',t)] \\ &\quad \left. - \int_0^L dq \int_0^q dq' \exp[\varphi(q',t) - \varphi(q,t)] \right\}^{-1} \\ &= DJ_d, \end{aligned} \quad (92)$$

其中 $\varphi(q,t) = [U(q) - qA \sin(\omega t)] / D$, 空间周期 $L=1$. 准定态系统的几率密度

$$\begin{aligned} f_{st}(q) &= \frac{J}{D} \exp[-\varphi(q,t)] \left\{ \left[1 - \exp\left(-\frac{LA}{D} \sin(\omega t)\right) \right]^{-1} \right. \\ &\quad \left. \times \int_0^L \exp[\varphi(q,t)] dq - \int_0^q \exp[\varphi(q',t)] dq' \right\}, \end{aligned} \quad (93)$$

将 $V(t)$, $\varphi(L)$, J 和 $f_{st}(L) = f_{st}(0)$ 代入(83)式, 则得准定态的分子马达的熵产生率

$$P_B = \frac{kJLA \sin(\omega t)}{D} = kJ_d LV(t), \quad (94)$$

(94)式指明熵产生率 P_B 正比于 $J/D = J_d$ 和 $V(t) = A \sin(\omega t)$. 因 J_d 随 $V(t)$ 和 D 的变化较为复杂, 故 P_B 是 $V(t)$ 和 D 的复杂非线性函数. 熵产生率 P_B 随振幅 A 和扩散系数 D 变化的数值显示 P_B 开始随 A 增大, 经过一个极大后又随 A 减小; P_B 随 D 单调增大, 而后达到饱和值. 当 $A=0$ 或 $D=0$ 时, $P_B=0$.

从熵产生率 $P_B > 0$ 的结果可见, 分子马达效率虽很高, 但仍然小于 100%. 换言之, 热力学第二定律对于分子马达亦是普适的.

这里应该指出, 虽然本文所计算的实际课题都是一维的, 但统计公式(58)和(55)实际上可用来计算 2 维、3 维、6 维和 $6N$ 维空间的熵产生率. 差别仅在于这种计算更为复杂.

5.3 简短结论和讨论

从非平衡熵演化方程出发, 我们首先定义了一个新的物理参量, 即离开平衡率, 它可定量地描述非平衡系统离开平衡多远, 继而导出了 $6N$ 维和 6 维相空间熵产生率、即熵增加定律的一个简明统计公式. 它表明, 微观状态数密度在空间随机地不均地离开平衡是非平衡系统宏观熵产生的微观物理基础. 利用此公式, 导出了熵产生率正比于其概率流的特殊定态公式. 进而给出了非平衡态的熵产生率和其一次和二次时间变化率以及定态熵产生率的几个实际课题的表达式.

6 内部相互作用引起熵变化

熵增加定律^[1-3,28]表明, 若一个孤立系统不处于统计热平衡态, 它的宏观熵将随时间增加, 直至系统最后达到熵极大的热平衡态. 按照这个定律的推论, 就难以理解现实世界为何到处在产生有序结构: 星球、银河系、植物、动物等. 它们总是在不停地演化. 在熵增加定律占统治地位的情况下, 为何孤立系统能产生有序结构? 孤立系统的熵是否永远只增不减? 生命为何能从无到有地用简单的原子分子把自己组成一个整体? 它们为何都能抵抗熵增加定律而涌现自组织结构? 是否因受某种未知的系统固有的熵减少力量支配的结果? 若是, 它的动力学机理是什么? 数学表达式又是什么? 与熵增加定律公式及其微观物理基础有何不同?

20 世纪后半期, 耗散结构理论^[37]、协同学^[31]及超循环理论^[38]的相继问世, 标志着定量的自组织理论的重要进展. 然而, 这些理论、包括将系统的总熵变化分解为熵产生和熵流两项之和的形式理论^[37]的研究对象主要都属于开放系统, 不涉及孤立系统. 从探索何种孤立系统能出现一种熵减少以抵抗熵增加定律的角度看, 它们都与之无关.

本节主要结果如下^[18].

为了研究内部相互作用引起的熵变化(现设 $F=0$), 我们把 6 维相空间的非平衡熵演化方程(44)重写为

$$\frac{\partial S_{vp}}{\partial t} = -\nabla_{q_i} \cdot (\mathbf{v} S_{vp}) + D \nabla_{q_i}^2 S_{vp} + \frac{D}{k f_1} [(\nabla_{q_i} \ln f_1) S_{vp} - \nabla_{q_i} S_{vp}]^2 + \lambda(\phi), \quad (44a)$$

熵密度变化率 $\lambda(\phi) = -\nabla_{q_i} \cdot \mathbf{J}_{vp}$ 是由 BBGKY 扩散方程(12)右边第一项中两粒子相互作用位能 ϕ 引发的.

正是这个 $\lambda(\phi)$ 引起了熵减少. 换言之, 非平衡系统内部的相互吸引作用会引起熵减少. 为了论证此命题, 我们先来看看熟知的动理学方程—— Boltzmann 方程与 BBGKY 扩散方程(12)之间的关系. 实际上, 前者就是后者(不存在扩散项)变来用于描述内部具有短程排斥力或碰撞的稀薄气体粒子系统的运动的. 具体地说, 就是将方程(12)等式右边含有 $f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t)$ 的第一项、即两粒子相互作用项变成只含有 $f_1(\mathbf{x}, t)$ 的碰撞项, 其他各项都不变. 结果, 因为短程排斥力或碰撞的存在, 这种非平衡气体系统的熵就增加. 简言之, Boltzmann 方程描述的系统的熵增加来自其内部粒子间的短程排斥力或碰撞. 这就自然启发了我们: 当内部粒子间的相互作用力是吸引力而非排斥力时, 系统就应出现熵减少. 鉴于所有封闭的动理学方程都应由非封闭的 BBGKY 扩散方程(12)变来的, 而迄今人们仍不知内部有吸引力作用的非平衡统计物理系统应该由什么封闭的动理学方程描述, 故描述星系动力学的演化方程仍用 BBGKY 方程(12)^[39]. 这亦就是本文的研究为何基于 BBGKY 扩散方程(12)的缘故. 我们的论证亦就归结为: 当系统内部粒子间相互作用位能 $\phi < 0$ 时, 它所引发的并由非平衡熵演化方程(44a)等式右边第四项表述的熵变化率 R 应为负, 即

$$R(t) = \int \lambda(\phi) d\mathbf{x} < 0.$$

根据(47)式, 它的数学表达式为

$$R(t) = \int \lambda(\phi) d\mathbf{x} = Nk \int (\nabla_{q_i} \phi) \cdot \left\{ \frac{f_1(\mathbf{x}, t)}{f_{10}(\mathbf{x})} \nabla_p f_{20}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1) - \nabla_p f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t) \left[\ln \frac{f_1(\mathbf{x}, t)}{f_{10}(\mathbf{x})} \right] \right\} \times d\mathbf{x} d\mathbf{x}_1$$

$$= Nk \int f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t) (\nabla_{q_i} \phi) \cdot \left\{ \nabla_p \left[\ln \frac{f_1(\mathbf{x}, t)}{f_{10}(\mathbf{x})} \right] - \frac{f_{20}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1)}{f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t)} \nabla_p \left[\frac{f_1(\mathbf{x}, t)}{f_{10}(\mathbf{x})} \right] \right\} d\mathbf{x} d\mathbf{x}_1, \quad (95)$$

现在来将(95)式简化并研究其物理意义. 正如公式(58)中引入了 θ_1 , 这里再引入 $\theta_2 = \ln \frac{f_2}{f_{20}} = -\ln \frac{\omega_2}{\omega_{20}}$ 为

非平衡统计物理系统在 12 维相空间的离开平衡率, 将 θ_1 和 θ_2 代入(95)式最后一行并稍加运算就得

$$R(t) = Nk \int f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t) (\nabla_{q_i} \phi) \cdot (\nabla_p \theta_1) [1 - e^{-(\theta_2 - \theta_1)}] d\mathbf{x} d\mathbf{x}_1 = Nk (\nabla_{q_i} \phi) \cdot (\nabla_p \theta_1) [1 - e^{-(\theta_2 - \theta_1)}], \quad (96)$$

这就是本文给出的内部相互作用使非平衡系统产生熵变化率的统计表达式. 它表明, 非平衡系统的宏观熵变化率 $R(t)$ 等于相互作用力 $-\nabla_{q_i} \phi$ 、离开平衡率的动量空间梯度 $\nabla_p \theta_1$ 和系统在 12 维和 6 维两个相空间离开平衡率之差 $[1 - e^{-(\theta_2 - \theta_1)}] = \theta_2 - \theta_1$ 三者之积的平均值再乘以 Nk 倍(k 为 Boltzmann 常数). R 的数值是负还是正, 即位能引发的是熵减少还是熵增加, 要由位能是负还是正而定. 因 $f_1(\mathbf{x}, t)$ 和 $f_{10}(\mathbf{x})$ 是概率密度, 都大于零, 且两者量级相等, 故 $f_1(\mathbf{x}, t)/f_{10}(\mathbf{x})$ 比 $\ln[f_1(\mathbf{x}, t)/f_{10}(\mathbf{x})]$ 约大一个量级. 同样, 因 $f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t)$ 是大于零的概率密度, 满足规一化条件

$$\int f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t) dq dp dq_1 dp_1 = 1$$

且

$$\int \nabla_p f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t) dp = 0,$$

故 p 大到一定值时, f_2 总会随 p 增加而减小并趋于零. 因而对那些随 p 增加而减小占主导部分的 $f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t)$ 函数而言, $\nabla_p f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t)$ 可看成负号项. 再考虑到 $\int (\nabla_{q_i} \phi) \cdot \nabla_p f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t) dp = 0$ 及系统处于近平衡态时, $\nabla_p f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t)$ 和 $\nabla_p f_{20}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1)$ 量级相等, 即 $\nabla_p f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t) = \nabla_p f_{20}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1)$, 代入(95)式倒数第二行, 即得

$$R(t) \approx Nk \int (\nabla_{q_i} \phi) \cdot \left[\frac{f_1(\mathbf{x}, t)}{f_{10}(\mathbf{x})} - \ln \frac{f_1(\mathbf{x}, t)}{f_{10}(\mathbf{x})} \right] \times \nabla_p f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x} d\mathbf{x}_1,$$

此式积分号下三个连乘的因子中, 两个正负号已定, 即第二个因子 $\left(\frac{f_1}{f_{10}} - \ln \frac{f_1}{f_{10}}\right)$ 为正而第三个因子 $\nabla_p f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t)$ 为负, 故 $R(t)$ 的数值是负还是正就由第一个因子 $\nabla_q \phi$ 是正还是负而定. 当内部的相互作用力是排斥力时 ($\phi > 0, \nabla_q \phi < 0$), 则 $R(t) > 0$, 系统的熵就增加; 反之, 当内部的相互作用力是吸引力时 ($\phi < 0, \nabla_q \phi > 0$), 则 $R(t) < 0$, 系统的熵就减少. 简言之, 内部的相互排斥力会导致熵增加, 相互吸引力则引起熵减少.

现在来从(96)式全面研究系统内部相互作用引起宏观熵变化的物理基础:

(i) 系统处于非平衡态, 即 $\theta_1 \neq 0, \theta_2 \neq 0$. 反之, 当系统处于平衡态, 即 $\theta_1 = 0, \theta_2 = 0$, 则 $R=0$. 应该指出, 处于平衡态系统的熵减少 $R=0$ 和熵增加 $P=0$ 是(96), (55)和(58)式的直接结论, 不需另加条件. 与(55)和(58)式和(96)式相比, 若非平衡熵定义采用(31a)和(40a)式, 非平衡熵演化方程(44a)的形式虽不变, 但第三项和第四项, 即系统的熵增加率和熵减少率的实际表达式却变为

$$P'(t) = kD \int f_1(\mathbf{x}, t) [\nabla_q \ln f_1(\mathbf{x}, t)]^2 dx \geq 0, \quad (58a)$$

$$R'(t) = Nk \int f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t) (\nabla_q \phi) \cdot \nabla_p \ln f_1(\mathbf{x}, t) dx dx_1, \quad (96a)$$

要使平衡态的 $P'=0$ 和 $R'=0$, 则需 $\nabla_q f_1 = 0, \nabla_p f_1 = 0$. 一般言之, 这种要求并不合理. 这就是为何本文的非平衡熵定义采用(31)和(40)式而非(31a)和(40a)式的缘由.

(ii) 系统在动量子空间非均匀地离开平衡, 即 $\nabla_p \theta_1 \neq 0$. 反之, 当系统均匀地离开平衡, 即 $\nabla_p \theta_1 = 0$, 则 $R=0$.

(iii) 系统是非线性的且统计关联的, 即

$$f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t) = f_1(\mathbf{x}, t) f_1(\mathbf{x}_1, t) + g_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t),$$

其中 $g_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t)$ 为两粒子的关联函数. 反之, 当系统是非线性的但却是统计独立的, 即 $f_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, t) = f_1(\mathbf{x}, t) f_1(\mathbf{x}_1, t)$ 时, 则 $R=0$. Vlasov 方程就属于这种既无熵增加又无熵减少的情况^[2,3]. 若 $f_2=0$, 系统没有了非线性, 同样有 $R=0$.

讨论至此, 我们自然要提出一个有关的基本问题: 传统的具有普适意义的熵增加定律, 它的微观物

理机理究竟是什么? 按照 Boltzmann 方程的结果, 系统的宏观熵增加是来自其内部微观粒子间的短程排斥力、即碰撞. 照此推论, 当粒子间的相互作用力是吸引力而非排斥力时, 系统的熵并不增加反而减少, 熵增加定律表述的热力学第二律就不适用了. 然而根据作者得到的熵增加定律(55)和(58)式, 系统内部粒子的随机运动和微观状态数密度不均匀离开平衡是其宏观熵增加的微观物理基础. 换言之, 传统的熵增加定律是粒子的随机热运动引起的, 而与它们间的相互作用力并无直接关系. 因为随机运动是统计热力学系统内的微观粒子所固有的, 故熵增加定律具有普遍意义. 只不过当系统内部粒子间有相互吸引力时, 在熵增加定律起作用的同时, 还会出现另一种形式的熵减少, 两者共存于同一个系统, 互相竞争.

7 热力学退化和自组织进化的统一

自然界演化有两个方向: 一是由热力学第二定律表述的热力学退化, 是系统自发趋向无序度增加方向的衰败性演化; 另一是以生物学进化为典型的自组织进化, 是系统自发趋向有序度增加方向的新生性演化. 如何统一描述热力学退化和自组织进化? 一直是非平衡态统计物理中待解决的一个重要课题. 现在我们来给出非平衡孤立系统和开放系统的总熵变化率, 并由其所得表达式来讨论此课题.

我们先来给出内部有相互吸引作用的孤立系统的总熵变化率表达式. 将非平衡熵演化方程(44a)两边对 6 维相空间积分并代入(58)和(96)式, 即得孤立系统的总熵变化率表达式^[18]

$$\frac{\partial_t S}{\partial t} = kD(\nabla_q \theta_1)^2 + Nk(\nabla_q \phi) \cdot (\nabla_p \theta_1) [1 - e^{-(\theta_2 - \theta_1)}], \quad (97)$$

演化方程(44a)等式右边第一项和第二项从(97)式的总熵变化率中消失的原因, 是由于孤立系统内没有熵流入或流出, 而熵扩散只影响内部局域熵密度的分布, 不影响系统总熵的增减. (97)式表明, 孤立系统的总熵变化率(等式左边)是传统的熵增加定律公式(等式右边第一项)和熵减少率公式(等式右边第二项)两者相加的结果. 前者为正, 起源于系统内部粒子的随机运动; 后者为负, 来自系统内部粒子间的相互吸引作用. 正负两者同时共存, 互相对抗抵消. 熵增加会破坏有序结构, 是热力学退化; 熵减少则产生有序结构, 是自组织进化. 由(97)式可见, 若仅有传

统的第一项的熵增加, 则孤立系统的总熵只增不减, 即 $\partial_i S / \partial t \geq 0$, 系统日益无序化. 然而, 当第二项的熵减少出现且大于第一项的熵增加时, 孤立系统的总熵变化率就小于零, 即 $\partial_i S / \partial t < 0$, 因而就会出现自组织结构. 由此可见, 正是内部相互吸引力所导致的熵减少使孤立系统能抵抗熵增加定律而涌现自组织结构. 由于大量自然系统内部的相互作用力是正负中和的, 即 $\nabla_q \phi = 0$, (97)式就只余下第一项. 这就是传统的熵增加定律普遍有效的又一原因. 若系统内部粒子间只有排斥作用 ($\nabla_q \phi < 0$), 则(97)式等式右边第二项亦是正的熵增加. 换言之, 这种系统将同时具有随机运动和碰撞两种形式的熵增加. 随机运动发生在坐标空间, 碰撞出现在动量空间. Boltzmann 碰撞扩散方程(15)(即 Boltzmann 方程再加扩散项)所描述的就是这样的系统. 这里我们再次看到, 随机运动和排斥力都引起系统的熵增加, 吸引力则导致系统的熵减少.

现在我们将(97)式用来讨论一个实际孤立系统课题:

设有黑白二种体积和质量都相等的气体分子混合在一个绝热容器中. 若气体分子间无相互作用, 根据(97)式第一项的熵增加, 演化的唯一结果是黑白二种分子均匀分布在容器中. 然而, 当黑分子之间或白分子之间有相互吸引力时, 考虑到(97)式第二项熵减少的作用, 经过演化后, 容器中某些区域将会出现富集的黑分子或白分子密度, 从而形成密度非均匀分布的结构.

若系统是开放的, 熵可流入或流出. 由非平衡熵演化方程(44a)两边对 6 维相空间积分即得开放系统的总熵变化率的表达式^[18]

$$\frac{\partial_o S}{\partial t} = - \int (\mathbf{C} \cdot \mathbf{S}_v) \cdot d\mathbf{A} + kD(\nabla_q \theta_1)^2 + Nk(\nabla_q \phi) \cdot (\nabla_p \theta_1) [1 - e^{-(\theta_2 - \theta_1)}], \quad (98)$$

其中 $\mathbf{C} = \mathbf{C}(\mathbf{q}, t)$ 为流体平均速度, A 为系统的面积, $\mathbf{S}_v = \int \mathbf{S}_{vp} d\mathbf{p}$ 为单位体积的熵密度. 与(97)式相比, (98)式多了个熵流项. 它表明, 开放系统的总熵变化率(等式左边)是由熵增加(等式右边第二项)、熵减少(等式右边第三项)和熵流(等式右边第一项)三者共同决定的. 由于熵流项的存在, 熵可从系统流出到环境中

去. 结果, 只要熵流出与熵减少两者之和大于熵增加, 系统就可以涌现自组织结构. 可见, 内部吸引力导致的熵减少, 对于开放系统能够涌现自组织结构, 虽不一定再是支配性力量, 却仍起着促进作用. 这里再次看到熵减少力量能帮助开放系统对抗熵增加定律而涌现自组织结构的作用. 当然, 若内部的相互作用力不是吸引力而是排斥力, 则(98)式等式右边第三项亦是正的熵增加. 这种情况下, 开放系统要能出现自组织结构, 就需更多的熵流出系统, 从而加大了难度. 若熵流出较小以致它与熵减少两者之和都小于熵增加, 则开放系统的总熵仍与时俱增.

从(97)和(98)式可以看出, 一方面, 非平衡系统的熵总是在增加(产生), 显示出热力学退化力量的永恒存在; 另一方面, 当内部存在相互吸引力时, 非平衡系统同时存在另一种形式的熵减少, 再加上系统向外界环境的熵流出, 表明了自组织进化力量在蓄势逞强. 二者同时共存于一个系统和一个理论公式中, 互相对抗抵消. 因此可以认为, (97)和(98)式统一了破坏有序结构的热力学退化和产生有序结构的自组织进化.

8 趋向平衡

为何非平衡系统总要趋向平衡? 这种过程的机理是什么? 如何定量描述? 这同样是非平衡态统计物理中一个长期待解决的重要问题^[3,9]. 因为熵变化代表非平衡系统的演化方向, 我们可以从非平衡系统的熵的自发变化来解答此问题. 从非平衡熵演化方程(35), (44)和(49)中的熵密度扩散项和熵产生率(55)和(58)式, 人们易于认识到: 非平衡系统趋向平衡的过程就是熵从高密度区向低密度区的自发扩散引发完成的. 趋向平衡的速率则是由熵扩散速率决定的. 随着熵扩散过程的持续进行, 系统的熵密度梯度不断减小, 总熵不断增加. 最后, 整个系统的熵密度均匀化, 熵扩散停止, 总熵变成极大值, 系统达到平衡. 这种机理不仅物理意义清楚, 且可用来计算实际非平衡系统趋向平衡的弛豫时间. 我们现在来用此思想方法计算两个实际非平衡系统的熵密度扩散率和弛豫时间.

8.1 气体自由膨胀

在前面 5.1.1 节, 我们已给出气体自由膨胀的熵

产生率. 现将(61)和(62)式代入(41)式, 得气体自由膨胀的熵密度扩散率为

$$P_d = \frac{\partial^2 S_V}{\partial q^2} = \frac{k}{2t} \left[\left(1 - \frac{q^2}{2Dt} \right) \left(1 + \ln \frac{f}{f_0} \right) - \frac{q^2}{2Dt} \right] f, \quad (99)$$

可见熵密度扩散率 P_d 随时间 t 和空间 q 变化.

当扩散时间为

$$t = t_f \geq \frac{l^2}{\pi D} \quad (100)$$

时(l 为很长的圆柱体的半长度), 系统达到平衡, 熵扩散停止, $P_d = 0$ 且熵产生 $\Delta_i S$ 变成极大[见(72)式]. 这样, t_f 就是系统的弛豫时间.

8.2 布朗运动

在前面 5.1.2 节, 我们已给出布朗运动的熵产生率. 现将(73)和(74)式代入(41)式, 得布朗运动的熵密度扩散率为

$$\begin{aligned} P_d &= D \frac{\partial^2 S_V}{\partial q^2} \\ &= kDf \left\{ - \left[\frac{2(q-b(t))^2}{a^2(t)} - \frac{1}{a(t)} \right] \left(1 + \ln \frac{f}{f_0} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{2(q-b(t))^2}{a^2(t)} - \frac{1}{a_m} + \frac{4q[q-b(t)]}{a(t)a_m} \right\}, \quad (101) \end{aligned}$$

此式表明熵密度扩散率 P_d 随时间 t 和空间 q 变化.

当扩散时间为

$$t = t_f \geq \beta^{-1} = \frac{a_m}{2D} \quad (102)$$

时, 系统达到平衡, 熵扩散停止, 熵密度扩散率 $P_d = 0$, 熵产生 $\Delta_i S$ 变为极大[见(79)式]. 这样 $t_f = \beta^{-1}$ 就是布朗运动系统的弛豫时间.

由上述两课题可见, 系统趋向平衡的弛豫时间正比于系统线性尺度的平方和反比于扩散系数.

9 平衡态系综

平衡态统计物理应是非平衡态统计物理的一个与时间过程无关的特殊部分. 然而, 现有平衡态统计物理中, 基本概率密度来自一个基本假设——等概率原理^[2,7,9]. 它表明, 处于统计热力学平衡态的孤立系统, 出现于同一能量曲面上的所有微观态的概率相

等. 这样, 根据 Gibbs, 得微正则分布^[2,7,9]

$$\rho_0 = \rho_0(H) = \Omega^{-1}. \quad (103)$$

对应的系综就是微正则系综. 这里能量 H 和微观状态数 Ω 都是常数. (103)式是 Liouville 方程的一个平衡态解, 即

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial t} = [H, \rho_0] = 0, \quad (104)$$

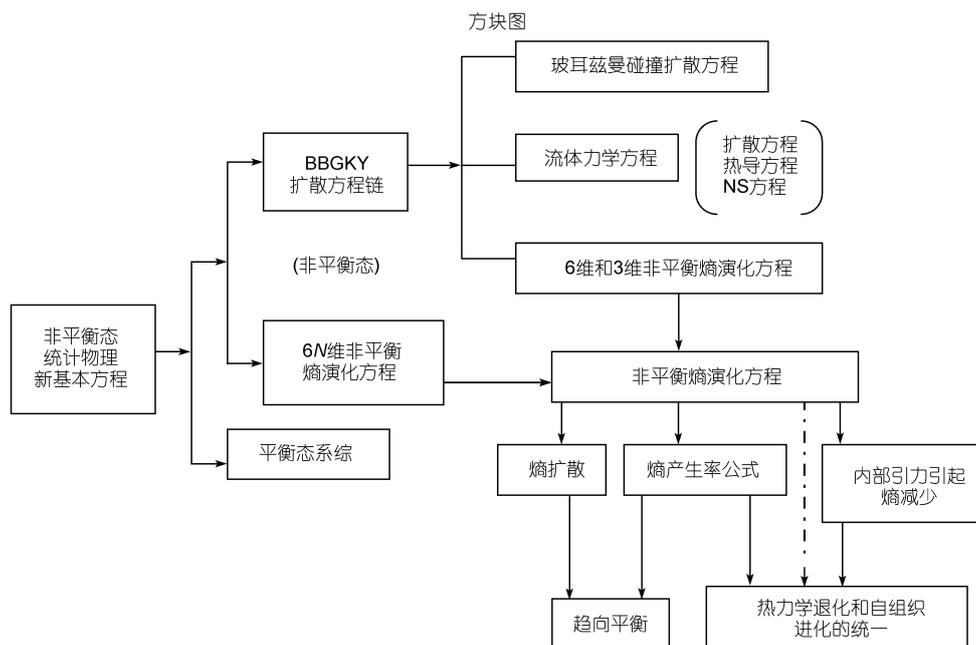
但是反过来, 我们不能从方程(104)解得(103)式.

现在我们仍从等概率原理出发. 当孤立系统处于统计热力学平衡态时, 同一能量曲面上的 ρ_0 为常数, 与空间坐标 q 无关. 因而方程(6)和(6a)中的扩散项为零, 即 $D\nabla_q^2 \rho_0 = 0$. 这种情况下, Liouville 扩散方程(6)和(6a)还原为方程(104). 这就表明, 微正则系综(103)亦是 Liouville 扩散方程(6)和(6a)的一个平衡态解. 当已知微正则系综, 我们就可用类似现有平衡态统计物理的方法^[2,8,9]去求正则系综和巨正则系综. 由此可见, 平衡态系综仍然主要来自假设和统计而不是动力学.

10 结论

非平衡态统计物理, 作为理论物理一个独立的主要分支学科, 能否像理论物理其他主要分支学科一样, 以探寻完满的基本方程为核心来建立起严格统一的理论? 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. 提出 $6N$ 维相空间的随机速度型 Langevin 方程或其等价的 Liouville 扩散方程作为非平衡态统计物理基本方程, 仅是一个基本假设. 然而, 它揭示了统计热力学运动规律是由动力学规律和随机性速度二者叠加而成的, 因而本质上有别于动力学规律. 粒子的随机扩散运动是宏观不可逆性的微观起源.

由这个基本方程出发, 导出了 BBGKY 扩散方程链, Boltzmann 碰撞扩散方程和流体力学方程;进而首次得到了 $6N$ 维、6 维和 3 维相空间的非平衡熵演化方程, 预言了熵扩散的存在. 这个熵演化方程表明: 非平衡熵密度随时间的变化率是由其在空间的漂移、扩散和产生三者共同引起的. 由这个熵演化方程, 给出了 $6N$ 维和 6 维相空间的熵产生率公式、即熵增加定律公式, 熵减少率或另一种熵增加率的共同表达式, 统一热力学退化和自组织进化的表达式, 阐明了



趋向平衡的熵扩散机理.

熵产生率公式、即熵增加定律公式显示非平衡统计物理系统的宏观熵产生是由其微观状态数密度在空间随机地不均匀地离开平衡引起的. 熵减少率或另一种熵增加率的共同表达式表明非平衡系统内部吸引力能导致熵减少而排斥力则引起另一种熵增加. 统一热力学退化和自组织进化的表达式是由熵产生率公式、熵减少率公式(及熵流表达式)之和表示的, 表明熵增加和熵减少共存于一个系统和理论表达式

中, 相互对抗抵消. 趋向平衡的熵扩散机理揭示非平衡系统趋向平衡的过程是由熵从高密度区向低密度区的自发扩散引发完成的.

微正则系综亦是 Liouville 扩散方程的平衡态解. 所有这些从新的基本方程出发推导出的结果都是统一的严格的, 未增补其他新的假设.

最后给出新的基本方程与由它导出和预言的各种结果的相互关系如方块图所示, 其中非平衡熵演化方程则是非平衡熵理论中的主导方程.

参考文献

- 1 Prigogine I. From Being to Becoming. San Francisco: W.H.Freeman, 1980
- 2 Balescu R. Statistical Dynamics: Matter out of Equilibrium. London: Imperial College Press, 1997
- 3 Kreuzer H J. Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations. Oxford: Clarendon Press. 1981
- 4 Holinger H B, Zenzen M J. The Nature of Irreversibility. Dordrecht: D.Reidel Publishing Company, 1985
- 5 de Hemptinne X. Nonequilibrium Statistical Thermodynamics. Singapore: World Scientific, 1992
- 6 Ao P. Emerging of stochastic dynamical equalities and steady state thermodynamics from Darwinian dynamics. Commun Theor Phys, 2008, 49(5): 1073—1090
- 7 Kubo R, Toda M, Hashitsume N. Statistical Physics I and II. Berlin: Springer-Verlag, 1995
- 8 Zubarev D N. Nonequilibrium Statistical Thermodynamics. New York: Consultants Bureau, 1974
- 9 李政道. 统计力学. 上海: 上海科学技术出版社, 2006
- 10 Xing X S. Nonequilibrium statistical physics subject to the anomalous Langevin equation in Liouville space. J Beijing Inst Technol. 1994, 3: 131—134
- 11 邢修三. 试论统计物理基本方程. 中国科学 A 辑: 数学 物理学 天文学, 1996, 26(7): 617—629
- 12 邢修三. 再论统计物理基本方程. 中国科学 A 辑: 数学 物理学 天文学, 1998, 28(1): 62—71

- 13 Xing X S. On the fundamental equation of nonequilibrium statistical physics. *Int J Mod Phys B*, 1998, 12(20): 2005—2029
- 14 邢修三. 非平衡态统计物理原理新进展. *科学通报*, 2000, 45(12): 1235—1242
- 15 邢修三. 熵产生率公式及其应用. *物理学报*, 2003, 52(12): 2969—2976
- 16 邢修三. 物理熵、信息熵及其演化方程. *中国科学 A 辑: 数学 物理学 天文学*, 2001, 31(1): 77—84
- 17 Xing X S. From new fundamental equation of statistical physics to the formula for entropy production rate. *Int J Mod Phys B*, 2004, 18(17-19): 2432—2400
- 18 邢修三. 自发熵减少及其统计公式. *科技导报*, 2008, 26(255): 62—66
- 19 Reichl L E. *A Modern Course in Statistical Physics*. 3rd Edition. Weinheim: Wiley-Vch Verlag, 2009
- 20 Gardiner C W. *Handbook of Stochastic Methods*. Berlin: Springer-Verlag, 1981
- 21 Guerra F. Structural aspects of stochastic mechanics and stochastic field theory. *Phys Rep*, 1981, 77(3): 263—312
- 22 Lieb E H, Yngvason J. The physics and mathematics of the second law of thermodynamics. *Phys Rep*, 1999, 310(1): 1—96
- 23 Greven A, Keller G, Warnecke G. *Entropy*. Princeton: Princeton University Press, 2003
- 24 Garbaczewski P. Differential entropy and dynamics of uncertainty. *J Stat Phys*, 2006, 23(2): 315—355
- 25 Gillbert T, Dorfman J R, Gaspard P. Entropy production, fractals, and relaxation to equilibrium. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(8): 1606—1609
- 26 Maes C, Reding F, Maffaert A V. On the definition of entropy production, via examples. *J Math Phys*, 2000, 41(3): 1528—1554
- 27 de Groot S R, Mazur P. *Nonequilibrium Thermodynamics*. Amsterdam: North-Holland, 1962
- 28 Covey P, Highfield R. *The Arrow of Time*. London: WH Allen, 1990
- 29 Caddell R M. *Deformation and Fracture of Solids*. New Jersey: Prentice-Hall, 1980
- 30 Jost W. *Diffusion in Solids, Liquids, Gase*. New York: Academic Press, 1960
- 31 Haken H. *Synergetics*. Berlin: Springer-Verlag, 1983
- 32 Nabarro F R N. *Dislocations in Solids V4*. Amsterdam: North-Holland Publishing, 1979
- 33 Risken H. *The Fokker-Planck Equation*. Berlin: Springer-Verlag, 1989
- 34 冯端. *金属物理(第一卷)*. 北京: 科学出版社, 1998
- 35 Magnasco M O. Forced thermal ratchets. *Phys Rev Lett*, 1993, 71(10): 1477—1480
- 36 Bartussek R, Hanggi P, Kissler J G. Periodically rocked thermal ratchets. *Europhys Lett*, 1994, 28(7): 459—464
- 37 Nicolis G, Pringogine I. *Self-organization in Nonequilibrium Systems*. New York: John Wiley & Sons, 1997
- 38 Eigen M, Schuster P. *The Hypercycle*. Berlin: Springer-Verlag, 1979
- 39 Binney J, Tremaine S. *Galactic Dynamics*. Princeton: Princeton University Press, 1987