非平衡态统计力学

〔美〕I. 普里戈金著　　陆全康译

上海科学技术出版社

非平衡态统计力学

[美] I. 普里戈金 著

陆全康 译

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书是诺贝尔奖金获得者普里戈金教授的著作，既是一本系统叙述从纯粹力学体系建立非平衡态统计力学原理的专著，又因具有循序渐进和推导比较详细的特点，故也是一本系统学习非平衡态统计力学的入门书。

本书内容除引言和四篇附录外，共分十四章，包括刘维方程、非谐固体、布朗运动、弱耦合气体、弱耦合气体的趋向平衡、散射理论和短程力、分布函数——图形表示、与时间有关的图形、电离气体的趋向平衡态、统计流体动力学、一般的动力学方程、一般的H定理、量子力学以及不可逆性和运动不变量。

普里戈金教授为本书中译本的出版专门写了序言，介绍非平衡态统计力学的最近发展和本书的作用。

本书适合于物理、化学、生物等有关学科和工程方面的科技工作者以及大专师生阅读。

Non-Equilibrium Statistical Mechanics

I. Prigogine

Interscience Publishers, 1962

非平衡态统计力学

[美] I. 普里戈金 著

陆 全 康 译

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 9.5 字数 246,000

1984 年 7 月第 1 版 1984 年 7 月第 1 次印刷

印数：1—7,000

统一书号：13119·1147 定价：1.75 元

中译本序

为我的专著“非平衡态统计力学”的中译本写序是一件极其愉快的事。这本专著中所讨论的一些问题，今天对我来说与二十年前这本书初次出版时是同样令人感兴趣的，甚至是更有兴趣了，确实，整个说来，对非平衡态问题的兴趣已大大增加了。这是有多种原因的。正如在耗散结构中显示出的自组织与不可逆过程之间的紧密联系的发现，促使在物理、化学和生物方面作了许多工作。但是，除此以外，当前还确信在今天仍在继续进行观察的早期宇宙和球状模型的真实结构中，非平衡态过程起着重要的作用。不可逆过程的研究依照三个相互联系的层次进行。我们可以从宏观物理，特别是热力学和分支理论的观点来探讨它们。我们也可从涨落理论观点来研究它们，这种观点在可能会有某些新的结构出现的情况下显然是重要的。但是对我来说，最有挑战性的问题可能是第三方面，它与在经典或量子物理的一般定律中嵌入不可逆性有关。这方面的探索研究是非平衡态统计力学的基本核心。

这个问题显然已经历了很长的历史。自从热力学第二定律完全建立以来，它曾被反复讨论过，但是这种讨论通常基于采取近似处理方法，或者借助与动力学领域完全无关的概念作为基础。正如我在本书的引言中已经阐明，这本专著的目的是在纯粹力学的基础上建立起非平衡态统计力学。为了这个目标，我曾进行过二十多年的研究，随着就出版了这本专著，显然，从那个时期以来，不断取得了很多的进展。现今，动力体系理论中所引起的巨大兴趣已成为当前发展的一个重要因素。我希望这本专著中所采用的一些概念，对于所述及的某些基本问题，仍然保持成为原始的出发点。

最重要的唯一问题或许是如何理解对称破裂的确切机理，对称破裂使动力体系的群性质变成表征不可逆过程的半群性质。根据现阶段的知识状态，我们没有理由认为经典或量子力学在其适用范围上存在“错误”，也不必去怀疑热力学第二定律。因而在这些基本的，但是十分不同的理论物理结构之间必须找到某种联系。有关这方面已得到的更多现代进展的简短评价可以在我的专著“From Being to Becoming” (W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980)中找到。

从我与中华人民共和国的大学生、教师和研究工作者们的个人接触中，使我感受到他们对非平衡态问题具有深厚兴趣。我希望这本书对他们在这一领域保持兴趣，并鼓励他们为推进这一领域作出积极贡献有所帮助。对于自身参与这个领域的探索者来说，具备一个概括性观点是有困难的，但是据我看来，正确讲法似乎应当是：我们自然观的主要变化为从静态不变的世界转变成历史演变着的世界。我们还需要进一步精心研究促成这个转变的必要方法。非平衡态统计力学无疑是其中的一种方法。

I. 普里戈金

1982 年 9月

译者序

近年来，非平衡态热力学和统计物理取得很大的进展，本书作者长期在这一领域进行开创性工作，由于他在这方面的卓越贡献而于1977年荣获诺贝尔化学奖。

本书的翻译得到作者的热情支持，译者谨向普里戈金教授表示衷心的感谢。

本书既是一本系统叙述非平衡态统计原理的专著，又因具有循序前进和推导比较详细的特点，故也是一本系统学习统计力学的基础著作。

由于最近十几年来，统计物理的研究范围显著扩大，课题成倍增加，为了便于参考起见，译者再向读者介绍一本由普里戈金教授作序的统计物理新著：L. E. Reichl 著的《A Modern Course in Statistical Physics》(University of Texas Press, 1980)。这是一本比较全面的有关统计物理引论性的入门书，它把统计物理的许多现代方法和成果汇编在一起。此外，郝柏林、于渌等编著的《统计物理学进展》(科学出版社，1981)反映了我国统计物理工作者的部分研究成果，其中非平衡态统计物理占全书的三分之二，这与当前统计物理学的发展趋势是一致的。

由于译者水平有限，译文中难免存在错误，尚乞读者指正。

陆全康

1983年1月

目　　录

引　言

1. 不可逆性最早的定量定义出现在热力学第二定律的公式表述中。这里，所引进的熵的概念把自然过程划分成熵保持不变的可逆过程和熵随时间而增长的不可逆过程。然而，这种分类方法纯粹是唯象的，并且显然不足以建立起不可逆性与力学定律之间的联系。

与力学的联系最先是通过气体运动论而显现出来的，气体运动论的基础远在一百多年以前就已由克朗尼格(Krönig, 1856)、克劳修斯(Clausius, 1857)与麦克斯韦(Maxwell, 1860)接二连三地发表的一系列论文所奠定。这些创造性的研究以著名的玻尔兹曼H定理(1872)而达到了顶峰。它的极为重要的性质就在于引进了用分子速度分布函数来定义的物理量H，H的行为完全类同于热力学熵。

这个阶段的理论特征是力学概念与几率概念毫无相关的混合。用克朗尼格自己的话来讲(1856)："每个分子的路径谅必是这样的不规则，以致所有的计算都将无法进行。然而，根据几率理论的规律，我们可以假设一种完全有规律的运动来代替这种完全不规则的运动"。这种看法同样反映在速度分布变化率的玻尔兹曼积分微分方程中。在无外力的情况下，这个十分有名的方程可取如下形式：

$$\partial f/\partial t+\boldsymbol{v}\cdot\partial f/\partial \boldsymbol{x}=(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}。$$

对一个无相互作用的粒子体系来说，"流动"项$\boldsymbol{v}\cdot\partial f/\partial \boldsymbol{x}$可以从力学定律导出(刘维定理)。另一方面，碰撞项不能单独由力学定律推导。但包含关于碰撞数的几率假设[即所谓"随机性(Stosszahlansatz)"]。此外，碰撞项是在似乎没有流动的情况下加

以估算的，同时在流动项中引起碰撞的力是被忽略的。

当然，玻尔兹曼方程具有深刻的物理意义，这一点已被用它来计算的稀薄气体的输运系数与实验间的惊人符合所证实。玻尔兹曼方程的适用范围是在玻尔兹曼的推导中所留下的未弄清楚的问题。这正是洛喜密脱(Loschmidt, 1876)、蔡曼洛(Zermelo, 1896)和其它学者对于玻尔兹曼的工作所提出的争论，这个问题起因于对几率概念的某些未加鉴别的应用。

近年来，系统地建立起不可逆过程一般理论的任务更为迫切。其原因不仅在于当时留下的与不可逆性有着密切关系的问题是物理学的基本问题之一，而且还由于目前正在进行研究的输运或弛豫现象具有极其广泛的实验条件。从液氦或半导体中的低温输运过程起，直到完全电离的等离子体中的高温过程，能量范围遍及十的十次幂！并且到目前为止，所有将玻尔兹曼的最初推导推广到不同于原有推导的情况的企图都以失败告终。

对我们来说，为了得到非平衡态过程的一般理论，唯一的希望似乎只有在纯力学的基础上用更为系统的方式把整个问题重新加以阐述。这正是本书的主要目标。

2. 这个理论的主要目标之一是要达到可与平衡态统计力学相比拟的那种普遍性。

虽然平衡态统计力学的形式结构已经清楚地出现在吉布斯的原始研究论文中(参看吉布斯论文集, 1928)，但它的威力只是在1930年左右伍赛尔(Ursell, 1928)与梅耶(Mayer, 1937)把它成功地应用于状态问题连同许多其它的进展以后才被认识到(参看Fowler与Guggenheim, 1939)。因而很自然地试图对非平衡态过程也采用一种类似的普遍观点，并且还试图研究象玻尔兹曼方程那样的各种输运方程与系综理论的基本方程(即刘维方程)之间的关系。这一方面的开创工作是由叶冯(Yvon, 1935)、玻恩与格林(Born与Green, 1946与1947)和柯克伍德(Kirkwood, 1946)作出的。这些初步的尝试在许多论文中曾讨论过(例如，参阅de Boer,

1948 与 1949; Prigogine, 1958; 最近关于柯克伍德与其同事的理论的讨论，特别可以参阅 Rice 与 Frisch, 1960)，因而在这里就不再进行详细的论述。这些文献的重要性在于它们的出发点的普遍性，而就柯克伍德理论的情况而言，在于它们可适用于稠密介质。但是这些理论的很多方面还未弄清楚，因而不得不引进一些补充假设，同时还表明了没有超过经典玻尔兹曼方程的系统方法。

在玻恩、格林、柯克伍德工作的那个时期，博格留鲍夫(Bogoliubov, 1946)提出一种与众不同而有独特见解的方法。博格留鲍夫理论的一个重要特征是把涉及到的各种时间尺度清楚地区分开来。我们至少有两个有关的特征时间，即相互作用的持续时间 t_{int}(10^{-12}～10^{-13} 秒)与弛豫时间，对于稀薄气体，弛豫时间具有碰撞之间时间的数量级(10^{-8}～10^{-9} 秒)。当时，博格留鲍夫假定在数量级为 t_{int} 的时间后，对体系的描述就会大大简化：单粒子分布函数 f_1 满足一个独立的方程，而多粒子分布函数变成 f_1 的泛函。利用这些假设，博格留鲍夫用了一种巧妙的方法重新导出玻尔兹曼方程，并且至少在原则上指明了如何能够求得由于高密度而引起的修正。我们在本书中所提出的普遍理论，使我们对于一些完全确定的初始条件，确实有可能证明博格留博夫的假定，这是十分引人注意的。

也许第一个清楚地给出不可逆过程的纯力学理论的可能性的事例是简谐固体中相互作用粒子的情况。由于它们的线性特征，因而运动方程可以精确地求解，并且还可以证明，根据运动不变量的存在所"容许"的接近程度，体系趋近于平衡态(Klein 与 Prigogine, 1953; 关于这个课题的一些最近的文献是 Hemmer; Maximon 与 Wergeland, 1958; Mazur 与 Montroll, 1960)。

然而在简谐体系中，每个简正模式的能量是一个不变量，并且从通常意义上来说，如果体系受到非谐力作用的话，这些不变量遭到破坏，体系才有可能趋向于热力学平衡态。这里，关于量子力学情况中的基本过程是由范霍夫(Van Hove, 1955)作出的。范霍

夫从对初始时刻的波函数作出意义明确的假设入手，并且只利用薛定谔方程，导出了在自由度间耦合很弱的情况下当 t 很大时成立的输运方程。

围绕非平衡态统计力学，我们在思想上的逐步发展已经远远地离开了范霍夫所采用的方法。然而需要强调指出，范霍夫的工作对我们的理论产生了深刻的影响，尤其是在开始阶段。

3．所有涉及趋向于平衡态的问题基本上是一般称为 N 体问题的实例。N 体问题包含对所有的速率或弛豫过程和所有的输运现象的研究，以及对流体动力学的系统表述——换句话说，包含着大量的物理与化学问题。在所有这些问题中，体系具有很多的自由度，而正是这些自由度之间的相互作用促使体系有可能趋向于平衡态。平衡态统计力学本质上比较简单；在象理想气体或简谐固体这类标准问题中，哈密顿函数 H 可以表示成各个无相互作用组元的 H_j 之和

$$H=\sum H_j$$

(H_j 在气体情况表示分子动能，而在固体情况则表示简正模式)。配分函数因而可以分解成因子，从而使计算一切有关的热力学性质变得容易。但是这类体系在不可逆过程的研究中的意义是极其有限的，因为正如我们曾经指出过，在无相互作用情况下，体系不可能向平衡态演变。因而我们必须把注意力集中到自由度之间的相互作用。目前错综复杂的 N 体问题只能用微扰理论的方法来加以处理。

但是，即使采用微扰理论也是困难重重。让我们列举其中最明显的几点：

(a) 就感兴趣的所有体系而言，自由度数是庞大的，从而促使我们去研究 $N\to\infty$ 与体积$\to\infty$，以及 N 与体积的比值(即浓度)保持常量的极限情况。在平衡态问题中也必须采用这个极限步骤，它在量子统计与核结构问题中的意义已经详细地讨论过(例如，参看 Brueckner, 1958; Hugenholtz, 1958)。由于问题的动力学性

质，我们必须更谨慎地使用这个极限步骤。

(b) 在许多问题中，我们感兴趣的是当时间大于相互作用过程持续时间时的问题。例如，我们将要证明的，当 t 足够大时，相互作用驱使体系趋向于热力学平衡态的问题就属于这种情况(H定理，参看第十二章)。在这种意义上，我们需要一个长时间的理论。

因此很容易理解，为什么仅仅在若干年以前还认为企图解出这类 N 个相互作用物体的辣手问题似乎是毫无希望的。近年来，由于所谓量子场论的重正化方法的出现，这种情况得到了很大的改善。为此，建立起更有成效的微扰方法以便处理相互作用场。现在一个场事实上就是一个具有无限多自由度的体系，因而场论的微扰问题与在 $N\to\infty$ 的极限情况下的多体问题具有很多共同的特征。本书中所描述的微扰方法是受到了量子场论方法的启示，而这相当于从量子力学到经典力学的一种反馈。

4. 我们将从相空间中描述体系密度 ρ 的演变的刘维方程开始。正如第一章中所叙述的，我们可将刘维方程写成形式

$$i\partial\rho/\partial t=L_\rho,$$

这里 L 是相空间中的线性厄密算符。从这个方程出发，并不需要引入那些早在经典或量子力学中未被包含的任何原理，因而非平衡态统计力学就可以继续发展。然而，我们将采用一些新的观点，也可以说，采用一种经典(或量子)力学的新观念。

在力学的通常表示中，基本的物理量是坐标与动量；它们的变化率由哈密顿正则方程(或它们的等价方程)给出。然而，这里的基本物理量是统计分布函数 ρ，从这一函数可以计算出坐标与动量的所有函数的平均值。因而我们可以讲，ρ 的知识包含了体系"状态"的全部知识。当将 ρ 依刘维算符 L 的本征函数展开(这一步骤结果被证明是相当于依坐标的傅里叶展开)，展开式中的系数表示了体系的不均匀性与粒子之间的关联。在这个展开过程中，体系的"状态"由关联与不均匀性给定，而体系的演变成为由刘维

算符 L 支配的关联动力学。

不妨可以这样讲，我们的力学的"对象"是关联，而不是各个粒子的坐标与动量(参看第七章)。

因此在我们采用的方法中，一个重要的步骤就是把相分布函数用坐标的傅里叶级数展开(或更为普遍地，用角变量展开，参看第一章)。这相当于(量子力学意义上的)表象变换，其中傅里叶指标或"波矢"代替坐标作为独立变量。在新的表象中，与未受微扰的哈密顿函数相应的刘维算符部分是对角化的，而与相互作用对应的部分则是非对角化的。正是这个算符的非对角化特性，使得对时间演变的描述可以用由分子之间的相互作用所产生的关联的变化来表示。

在相分布函数 ρ 起根本作用的意义上，这样建立的理论是一种系综理论。正如在这个引言的§3中已经指出的那样，我们感兴趣的是"大体系"，即在 $N\to\infty$ 与体积 $V\to\infty$ 的极限下，浓度保持常量和有限的体系。对于这种体系在初始时刻 $t=0$ 的分布函数 ρ，我们作下列两个基本假设：

(a) 当粒子之间的距离趋向无限大时，两个粒子之间不存在关联。

(b) 在 $N\to\infty$, $V\to\infty$, 而 N/V 保持有限的极限情况下，所有的强度性质(压强、约化分布函数，…)都存在。

这些限制排除了某些极端"异常"的情况，例如，在 $N\to\infty$, $V\to\infty$ 的极限过程中，压强在某些区域变成无限大，而在其余区域等于零的情况。

正如我们将要证明的，随着时间的流逝，方程的演变将仍使这些条件保持成立。若在 $t=0$ 时满足这些条件，则在 $t>0$ 时，这些条件仍然是被满足的(参看第七章和第十一章)。

这些条件大大的简化了对体系的统计描述。在相分布函数 ρ 的傅里叶展开式中，这些条件使我们能把相应于速度分布且与空间无关的部分 ρ_0 和与空间相关的部分区分开来；这多少有点象在简并的玻色气体中，我们可以把基态和激发态区分开来。事实上，

在我们的理论中，均匀和与空间无关的状态起着基态的作用，而关联和非均匀性起着量子理论中的激发作用。我们所采用的图解法正是强调了这一点，其中关联是用有向直线来表示的。

鉴于系综理论而引起的一个普遍问题是它们对于单个体系的适用范围。这个问题将在第七章中讨论，那里将会证明，我们的理论对于从粗粒意义上来考虑的单个体系来说仍然是适用的。然而这个问题在目前看来只有纯理论上的意义。例如，在量子力学的情况下，可以证明这种理论对系综与纯态(由完全确定的波函数所表征的状态)类都是适用的(还可参看 Philipot, 1961)。

5. 我们从这本专著中将要建立的关联动力学得出了不可逆性机制的清楚而简单的物理图象，而要得到用各个粒子的坐标与动量变化率来表示不可逆性的机制却是极其困难的。

这种机制可以简单地被称作"级联机制"(参看第十二章)。经过一段相互作用持续时间以后，就会出现包含自由度的数目愈来愈大的关联定向流，这些自由度最终将消失在高度多重的不相干的关联"海洋"中。

不可逆性的绝对存在与波矢的连续谱密切相关，也就是说与极限 $V\to\infty$ 密切相关。这种联系将在第六章所讨论的散射理论和第八章所建立的预解形式中详细地加以研究。这里的情况与物理学的象电磁学或量子散射理论之类的其余领域中的情况是一样的。这就是说，我们只有在大体系的极限情况下，才有可能对超前解与推迟解作出明确的区分，因而完全可以应用因果性条件。我们甚至可以讲，不可逆性与输运方程的存在可看作为因果性条件应用于 N 体体系的结果。但是，我们的理论不仅提供了对不可逆性意义的定性理解，还给出了随时间演变的动力学方程，这些方程对相互作用常数或浓度的一切数量级都是成立的(第十一章)。

这些方程的一个值得注意的特征是它们具有非马尔科夫(Markoff)特性。分布函数在给定时刻的变化依赖于分布函数在过去一段时间间隔中的数值。然而，量度体系"记忆"的这个时间