《中国工程物理研究院科技丛书》第059号

非平衡统计力学

Non-equilibrium Statistical Mechanics

陈式刚　编著

科学出版社
www.sciencep.com

《中国工程物理研究院科技丛书》 第059号

非平衡统计力学

Non-equilibrium Statistical Mechanics

陈式刚　编著

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书是为理论物理专业的研究生编写的教学参考书，并曾作为研究生课程讲义使用多年. 全书共分 10 章，包括：非平衡统计力学概述、趋向平衡理论、线性响应与线性输运过程、经典系统的动理学方程、量子系统的动理学方程、宏观变量与开放系统的动理学理论、流体力学描述、非平衡相变、少自由度保守系统的混沌运动以及少自由度耗散系统的混沌运动. 本书重点介绍基本概念，也包含了必要的数学推演，并在书后列出了主要的文献供读者查阅.

本书可供从事理论物理，特别是非平衡统计力学教学和应用的科技人员及相关专业的研究生参考.

图书在版编目(CIP)数据

非平衡统计力学=Non-equilibrium Statistical Mechanics/陈式刚编著. —北京：科学出版社，2010

(中国工程物理研究院科技丛书)

ISBN 978-7-03-026437-4

Ⅰ.非… Ⅱ.陈… Ⅲ.统计力学-研究生-教材 Ⅳ.O414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 009925 号

责任编辑：胡 凯 刘凤娟／责任校对：朱光光

责任印制：钱玉芬／封面设计：王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

http://www.sciencep.com

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 2 月第 一 版 开本：787×1092 1/16

2010 年 2 月第一次印刷 印张：17

印数：1—3 000 字数：382 000

定价：58.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

#《中国工程物理研究院科技丛书》

出 版 说 明

中国工程物理研究院建院 40 多年来，坚持理论研究、科学实验和工程设计密切结合的科研方向，完成了国家下达的各项国防科研任务。通过完成任务，在许多专业学科领域里，不论在基础理论方面，还是在实验测试技术和工程应用技术方面，都有重要发展和创新，积累了丰富的知识经验，造就了一大批优秀科技人才。

为了扩大科技交流与合作，促进我院事业的继承与发展，系统地总结我院 40 多年来各个专业领域里集体积累起来的经验，吸收国内外最新科技成果，形成一套系列科技丛书，无疑是一件十分有意义的事情。

这套丛书将部分地反映中国工程物理研究院科技工作的成果，内容涉及本院过去开设过的 20 几个主要学科。现在和今后开设的新学科，也将编著出书，续入本丛书中。

这套丛书将在今后几年里陆续编辑出版。我院早些年零散编著出版的专业书籍，经编委会审定后，也纳入本丛书系列。

谨以这套丛书献给 40 多年来为我国国防现代化而献身的人们!

《中国工程物理研究院科技丛书》
编审委员会
1999 年 6 月 4 日修改

《中国工程物理研究院科技丛书》

第五届编审委员会

《中国工程物理研究院科技丛书》

已出版书目

001 高能炸药及相关物性能
董海山　周芬芬　主编　科学出版社 1989 年 11 月

002 光学高速摄影测试技术
谭显祥　编著　科学出版社 1990 年 02 月

003 凝聚炸药起爆动力学
章冠人　等编著　国防工业出版社 1991 年 09 月

004 线性代数方程组的迭代解法
胡家赣　编著　科学出版社 1991 年 12 月

005 映象与混沌
陈式刚　编著　国防工业出版社 1992 年 06 月

006 再入遥测技术(上册)
谢铭勋　编著　国防工业出版社 1992 年 06 月

007 再入遥测技术(下册)
谢铭勋　编著　国防工业出版社 1992 年 12 月

008 高温辐射物理与量子辐射理论
李世昌　编著　国防工业出版社 1992 年 10 月

009 粘性消去法和差分格式粘性
郭柏灵　著　科学出版社 1993 年 03 月

010 无损检测技术及其应用
张俊哲　等著　科学出版社 1993 年 05 月

011 半导体材料辐射效应
曹建中　著　科学出版社 1993 年 05 月

012 炸药热分析
楚士晋　编著　科学出版社 1994 年 12 月

013 脉冲辐射场诊断技术
刘庆兆　主编　科学出版社 1994 年 12 月

014 放射性核素活度的测量方法和技术
古当长　编著　科学出版社 1994 年 12 月

015 二维非定常流和激波
王继海　编著　科学出版社 1994 年 12 月

016 抛物型方程差分方法引论
李德元　陈光南　著　科学出版社 1995 年 12 月

017 特种结构分析

刘新民　韦日演 主编　　国防工业出版社 1995 年 12 月

018　理论爆轰物理

孙锦山　朱建士 著　　国防工业出版社 1995 年 12 月

019　可靠性维修性可用性评估手册

潘吉安 编著　　国防工业出版社 1995 年 12 月

020　脉冲辐射场测量数据处理与误差分析

陈元金 编著　　国防工业出版社 1997 年 01 月

021　近代成像技术与图像处理

吴世法 著　　国防工业出版社 1997 年 03 月

022　一维流体力学差分方法

水鸿寿 著　　国防工业出版社 1998 年 02 月

023　抗辐射电子学—辐射效应及加固原理

赖祖武 等著　　国防工业出版社 1998 年 07 月

024　金属的环境氢脆及其试验技术

周德惠　谭云 编著　　国防工业出版社 1998 年 12 月

025　试验核物理测量中的粒子分辨

段绍节 编著　　国防工业出版社 1999 年 06 月

026　实验物态方程导引(第二版)

经福谦 著　　科学出版社 1999 年 09 月

027　无穷维动力系统

郭柏灵 著　　国防工业出版社 2000 年 01 月

028　真空吸取器设计及应用技术

单景德 编著　　国防工业出版社 2000 年 01 月

029　再入飞行器天线

金显盛 编著　　国防工业出版社 2000 年 03 月

030　应用爆轰物理

孙承纬 著　　国防工业出版社 2000 年 12 月

031　混沌的控制、同步与利用

陈式刚 等著　　国防工业出版社 2000 年 12 月

032　激光干涉测速技术

胡绍楼 著　　国防工业出版社 2000 年 12 月

033　空气炮理论与实验技术

王金贵 著　　国防工业出版社 2000 年 12 月

034　一维不定常流与激波

李维新 著　　国防工业出版社 2000 年 12 月

035　X 射线与真空紫外辐射源及其计量技术

孙景文 编著　　国防工业出版社 2001 年 03 月

036　含能材料热谱集

董海山 等编著　　国防工业出版社 2001 年 03 月

037　材料中的氦及氚渗透

王佩璇　宋家树 著　　国防工业出版社 2002 年 04 月

038　高温等离子体 X 射线谱学

孙景文 编著　　国防工业出版社 2003 年 01 月

039　激光核聚变靶物理基础

张钧 常铁强 著　　国防工业出版社 2004 年 11 月

040　系统可靠性工程

金碧辉 主编　　国防工业出版社 2004 年 06 月

041　核材料 γ 特征谱的探测和分析技术

田东风 等编著　　国防工业出版社 2004 年 06 月

042　高能激光系统

苏毅　万敏 编著　　国防工业出版社 2004 年 06 月

043　近可积无穷维动力系统

郭柏灵　高平　陈瀚林 著　　国防工业出版社 2004 年 06 月

044　半导体器件和集成电路的辐射效应

陈盘训 著　　国防工业出版社 2005 年 06 月

045　高功率脉冲技术

刘锡三 编著　　国防工业出版社 2005 年 08 月

046　热电池

陆瑞生　刘效疆 编著　　国防工业出版社 2005 年 08 月

047　原子结构、碰撞与光谱理论

方泉玉　颜君 著　　国防工业出版社 2006 年 01 月

048　非牛顿流动力系统

郭柏灵　林国广　尚亚东 著　　国防工业出版社 2006 年 02 月

049　动高压原理与技术

经福谦　陈俊祥 主编　　国防工业出版社 2006 年 03 月

050　直线感应电子加速器

邓建军 主编　　国防工业出版社 2006 年 10 月

051　中子核反应激发函数

田东风　孙伟力 编著　　国防工业出版社 2006 年 11 月

052　实验冲击波物理导引

谭华 著　　国防工业出版社 2007 年 03 月

053　核军备控制核查技术概论

刘成安　伍钧 编著　　国防工业出版社 2007 年 03 月

054　强流粒子束及其应用

刘锡三 著　　国防工业出版社 2007 年 07 月

055　氚和氚的工程技术

蒋国强 等编著　　国防工业出版社 2007 年 11 月

056　中子学宏观实验

段绍节 编著　　国防工业出版社 2008 年 05 月

057　高功率微波发生器原理

丁武 著　　国防工业出版社 2008 年 05 月

058　等离子体中辐射输运和辐射流体力学

彭惠民 编著　　国防工业出版社 2008 年 08 月

059　非平衡统计力学

陈式刚 编著　　科学出版社 2010 年 02 月

目　录

第一章　引论 ——非平衡统计力学概述

§1.1　非平衡统计力学的发展概况与基本内容

非平衡统计力学的发展始于 1872 年, 在这一年 Boltzmann 提出了现在以他的名字命名的方程 ——Boltzmann 方程, Boltzmann 方程是描述稀薄气体非平衡现象的重要方程. 由它导出的 H 定理给热力学第二定律以统计解释. Boltzmann 方程自其提出之日开始就受到了许多物理学家与数学家的攻击, 说它在力学系统中引入了概率的概念, 因而不能被认为是真正的物理理论. 由于引入了概率的概念, Boltzmann 方程的一些基本结构就与力学确定论的描述绝然不同, 在这些攻击中两个主要的异议是 Loschmidt 反论 (1876 年) 与 Zermelo 反论 (1896 年). 这两个反论指出: Hamilton 系统是时间反演不变的, 且具有 Poincaré 循环, 而 Boltzmann 方程破坏了时间反演不变性, 其解是单调变化且趋向平衡的. 尽管 Boltzmann 方程受到众多的攻击, 它仍在解释稀薄气体非平衡性质方面取得了很大成功. 由它导出的有关输运过程的结论不但在定性上, 而且在定量上都与实验一致. 因此, 非平衡统计力学基本上沿着两个方面发展, 一方面是 Boltzmann 方程及相关的其他动理学方程的求解与应用, 另一方面是 Boltzmann 方程及非平衡统计力学基础的研究.

为了使他的方程有坚实的理论基础, Boltzmann 曾求助于遍历性理论. 在相当长的一段时间内, 对遍历性理论的研究主要是数学家的工作, 这些研究推动了动力系统理论的发展, 只是在 20 世纪 70 年代和 80 年代, 由于计算机的广泛应用及孤子理论和混沌理论的发展, 才使物理学家们重新对这个问题感兴趣. 同时物理学家们发现数学家已经在这个领域取得了不少重要的进展, 这些进展对统计物理可能具有根本的意义.

在论证他的方程的基础时, Boltzmann 曾引进了“分子混沌” 的统计假设. Enrenfest(1911 年) 为了把 H 定理推广到任意系统, 对相空间的分布引入了粗粒密度的概念. 这个概念后来在量子统计中被引申为宏观观测与宏观算符的概念. 我们知道, 宏观系统与微观系统的发展规律在时间的方向性上是绝然不同的, 这个差别正是 Boltzmann 方程与力学方程的差别, 也是非平衡统计力学与 Hamilton 力学的差别. 因此, 企图在力学理论的基础上建立非平衡统计力学, 一定要引入某种统计假设. 问题是如何作尽可能少和必需的又符合实际情况的假设, 同时使最后所得的方程包含尽可能完备的统计关联. 宏观观测的概念与粗粒密度的假设是非平衡统计力学中基本的必要的假设.

非平衡统计力学是联系微观运动规律与宏观运动规律的桥梁. 在对宏观非平衡现象的研究中发现, 利用局部平衡分布及对局部平衡作微小偏离的线性输运理论就能对绝大部分的宏观现象作出很好的解释. 这种描述称作流体力学描述, 非平衡统计力学在这种描述中的主要任务是导出宏观方程与研究线性输运过程.

1931 年 Onsager 在微观可逆导致的细致平衡原理的基础上证明了线性输运系数之间存在的倒易关系. 这个关系是非平衡热力学的基础. 1951 年 Callen-Welton 提出的涨

落–耗散定理则进一步把耗散过程的特性与平衡态的涨落联系起来. Kubo 在 1957 年发表线性输运过程理论, 从而使这方面的研究臻于完善. 时至今日, 我们知道在趋向平衡理论、多体问题的 Green 函数方法等工具的基础上, 只要系统具有趋向平衡的性质, 我们就可以如计算平衡态性质 (实际上就是平衡态的涨落) 那样计算线性不可逆过程, 也就是说, 线性不可逆过程的理论几乎是与平衡态理论同样完善. 在平衡态理论的基础上, 考虑到系统趋向平衡的性质, 不需要引入新的统计假设, 就能得到线性不可逆过程的全部结果. 当然, 当我们这样说时, 如何判断一个系统是否会趋向平衡仍是一个大问题, 不过这个问题也是平衡统计的基本问题.

在 Boltzmann 方程的基础方面, Bogoliubov(1946 年) 作出了重要贡献, 他把体系随时间的变化分成三个阶段或三个标度. 在力学标度上, 分布函数随时间有急剧的变化, 系统需要有多粒子的分布函数来描述. 在动理学标度上, 系统的分布函数迅速地开始"同步"化, 这时多粒子分布函数可表为单粒子分布函数的泛函, 只用单粒子分布函数就能描述系统的行为, 最后在流体力学标度上, 则只需要分布函数的若干个矩就可以描述系统的行为. 这些矩量与局部守恒量有关. 现今, 因 Born, Green, Kirkwood 及 Yvon 的共同贡献, 及所得方程的级联形式, 沿上述思路所得的方程就被称为 BBGKY 级联 (hierarchy). 在 BBGKY 级联中也须作类似分子混沌的假设. Zubarev 进一步 (1961~1965) 发挥了 Bogoliubov 的标度思想, 在流体力学标度上提出了建立在局部守恒律基础上的适用于任意系统的非平衡统计算符. 非平衡统计算符在流体力学阶段的理论基础与适用性与 Gibbs 密度算符对平衡态的理论基础与适用性相同, 它对高密度与强作用系统也具有普遍性.

关于多体系统趋向平衡的认真讨论始于 Van Hove(1955), 他把系统能够趋向平衡归结于系统本身的性质, 即系统的自由度趋向无穷 ($N \to \infty$, $V \to \infty$, $N/V =$ 常数), 且矩阵元具有 (对中间态求和引起的) 对角奇异性. 对这样的系统只要作初态与终态的粗粒化, 就能获得趋向平衡的结果, 这方面的工作因 Prigogine 学派长期的工作与 Zwanzig(1960, 1964) 引入的投形算符方法, 而日趋完善. 根据这些研究, Prigogine 学派提出了耗散条件, 满足耗散条件的系统能够趋向平衡.

20 世纪 60 年代末期以来, 由于激光、流体不稳定性、催化反应等的研究及 Prigogine 学派耗散结构理论和 Haken 学派协同学原理的倡导与工作, 对宏观系统的非平衡相变 (或突变) 开展了全面的研究. 非平衡相变发生于对平衡偏离的非线性区域, 因此属于远离平衡的情况. 在这种情况下系统可能会通过自组织形成新的非平衡结构. 因此, 这个领域的研究对生命的本质和社会的演化也具有重要的意义, 非平衡相变在许多地方类似于平衡相变. 在相变点的邻域, 由于旧模式将变成不稳定与新模式将要产生, 临界涨落是很重要的, 这是另一类很有意思的不同于近平衡区输运过程的非平衡统计物理问题.

20 世纪 60 年代以来随着多体问题中 Green 函数方法的发展, 同时也形成了处理非平衡系统的 Green 函数方法, 其中具有代表性的是 Kadanoff-Baym 的时间延拓法与 Schwinger-Keldysh- 周 - 苏 - 郝 - 于的闭路 Green 函数方法. 这些方法不便于讨论趋向平衡这样的根本问题, 但有利于在所需的任意近似程度内讨论各种实际问题.

整个故事到这里似乎应该结束了, 科学的发展却表明情况远不是那么简单. Fermi-Pasta-Ulam 在 1950 年通过数值实验发现一些非线性晶格并不表现出趋向平衡的现象.

现在人们认为这是由于存在孤子解的缘故. 数学家们发现的 KAM(Kolmogorov-Arnold-Moser) 定理也表明：对于弱的非简谐作用, 振子系统的运动仍相似于简谐系统. Toda 晶格的研究表明：甚至对某些特殊类型的强非线性作用, 晶格系统也不会趋向平衡, 但是这样的系统如用微扰来处理, 显然具有对角奇异性, 因而用 Van Hove-Prigogine 理论来讨论, 它一定会趋向平衡. 孤子解的存在与 KAM 定理表明, Van Hove-Prigogine 理论只是提出了由主方程推导中总结出来的某种形式, 只利用这种形式不一定会得到正确的结果, 于是问题又变得一团糟了.

"山穷水尽疑无路, 柳暗花明又一村". 在这疑难的关头, 20 世纪六七十年代发展起来的动力系统理论与混沌理论给我们提供了新的线索. 分析与数值实验表明：即使一个少自由度的 Hamilton 系统, 由于非线性作用, 也会表现某种程度的遍历性, 甚至更强的混合性. 孤子系统的非线性不同于混沌系统的非线性, 孤子系统是完全可积的, 而混沌系统是不可积的. 混沌系统的特点是相空间轨道高度不稳定, 长时间的行为具有混沌性, 因而在作粗粒描述时就具有趋向平衡的性质. 它给我们提供的清晰的趋向平衡图像, 正是人们长期以来所预言与期望的. 系统的趋向平衡性质与守恒量有关, 守恒量在演化过程中保持不变. 如果系统只有能量一个守恒量, KAM 定理 (包括 Arnold 扩散) 给我们提供的图像是：随系统能量或自由度数目的增大, 演化的结果会趋向微正则系综或正则系综. 但是至今还没有人能够根据这种图像做出普适的趋向平衡的理论来. 困难在于, 一般情况下, 我们不知道一个给定的系统有多少隐藏的守恒量. 如果知道守恒量, 通常的做法是, 对有明确物理意义的守恒量写出它们的守恒方程, 而对其他自由度用统计处理, 使其在演化的过程中不断地跟随守恒方程所描述的变化趋向与其相应的平衡. 由于现在还没找到判定一个系统是否不可积的一般的方法, 我们也就不可能得到系统趋向平衡的图像.

回顾历史我们发现, 一百多年来, 科学家们前赴后继的努力使非平衡统计力学得到很大的发展与广泛的应用, 但是与其他学科不同, 即使经过长时间的几代人的努力, 它仍然是不成熟的. 主要原因当然在于其基本问题 —— 趋向平衡问题没有得到解决, 这个基本理论问题不是学院式的问题, 而是关系到对所遇到的越来越多的实际问题是否能够与如何给出正确解答的问题.

由于非平衡统计力学作为一门学科目前所处的情况, 作为教材, 本书不打算用一种理论形式作完美的讨论, 而着重于介绍这门学科中的实质性进展, 特别是其基本概念, 以及在不同性质问题上的广泛应用. 这样讲法很可能会使讲义的结构显得松散, 使学生学习感到困难, 并且所论的内容也受作者的知识面与理解深度所限制, 但愿通过使用本书努力学习的学生能更好地了解出击阵地的概貌, 为新的出击作好准备.

§1.2 Liouville 方程及其基本性质

非平衡统计力学是建立在力学和必要的统计假设基础之上的, 因此 Liouville 方程是我们的基本方程. 不同的作者采用不同的方法都只是在这个方程上加上不同的统计假设与作不同的近似而已. 因此本节首先讨论 Liouville 方程及其基本性质.

考虑一个 n 自由度系统, 它由坐标 q_i 与动量 $p_i(i = 1, 2, \cdots, n)$ 描述, 集合 (q_i, p_i)

定义了 $2n$ 维相空间 Γ 中的一个点 P, 称为代表点. 这个点的运动由 Hamilton 方程描述

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \{q_i, H\}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = \{p_i, H\} \tag{1.1}$$

其中 H 是系统的 Hamiltonian, $\{,\}$为 Poisson 括号. 如果所考虑的是保守系统 (即 H 与 t 无关) 且无奇异性, 则 (1.1) 式定义了单参数 t 的变换群之无穷小变换, 如以 T_t 表示这个群的变换, 则

$$P_t = T_t P_0, \quad T_{s+t} = T_s T_t = T_t T_s, \quad T_0 = 1 \tag{1.2}$$

$H(=$ 常数$)$ 定义了 $2n$ 维相空间 Γ 中的一个 $(2n-1)$ 维的超曲面 Σ. 由于系统边界条件的限制, 通常情况下 Σ 是有界的, 因此 Σ 的测度 $\mu(\Sigma)$ 有限.

一个宏观状态可对应于许多不同的微观状态, 因此它由 Γ 空间的一组点来描述. 对这个点集可引入密度的概念. 根据定义, 代表点的数目在运动过程中保持不变, 所以 Γ 空间的分布密度应满足流体力学型的连续方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{n}\left[\frac{\partial}{\partial q_i}(\dot{q}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\dot{p}_i \rho)\right] = 0 \tag{1.3}$$

根据 (1.1) 式有

$$\sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}\right) = 0$$

所以 (1.3) 式成为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{n}\left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\right] = 0 \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{n}\left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial \rho_i}\right] = 0$$

或

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \tag{1.4}$$

(1.4) 式即 Liouville 方程, 它可简写为

$$\mathrm{i}\frac{\partial \rho}{\partial t} = L\rho \tag{1.5}$$

这里 L 为线性算符, 称为 Liouville 算符, 其定义为

$$L\rho = \mathrm{i}\{H, \rho\} = -\mathrm{i}\sum_j \left(\dot{q}_j \frac{\partial}{\partial q_j} + \dot{p}_j \frac{\partial}{\partial p_j}\right)\rho \tag{1.6}$$

显然, 它是一个厄米算符.

Liouville 方程实际上就是 Hamiltonian 力学的系综表述. 如果已知初始分布 $\rho^{(0)} = \rho(q_1^0 \cdots q_n^0, p_1^0 \cdots p_n^0, 0)$ 及正则方程 (1.1) 的解

$$q_i = q_i(q^0, p^0, t), \quad p_i = p_i(q^0, p^0, t)$$

则 (1.4) 式的解可写为

$$\rho(q_1\cdots q_n,p_1\cdots p_n,t)=\int \mathrm{d}q^0\mathrm{d}p^0\rho(q_1^0\cdots q_n^0,p_1^0\cdots p_n^0,0)\times\prod_i\delta\left(q_i-q_i(q^0,p^0,t)\right)\delta\left(p_i-p_i(q^0,p^0,t)\right) \tag{1.7}$$

Liouville 方程具有下述重要性质：

(1) Liouville 定理：因为 ρ 对时间的全微商为

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial\rho}{\partial t}+\{\rho,H\} \tag{1.8}$$

由 (1.4) 式得

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=0 \tag{1.9}$$

这就是 Liouville 定理的微分表述, 即 ρ 是运动不变量. 因为代表点数目守恒, 所以相空间 Γ 的体积元 $\mathrm{d}\Gamma$ 也是运动不变量 (这也可用正则方程直接证明). 这样, 可用 $\mathrm{d}\Gamma$ 构造 Γ 空间相对于 T_t 的不变测度.

(2) 时间反演不变性：与微观方程一样, Liouville 方程对时间反演是保持不变的. 在时间反演下

$$t\to -t,\quad q\to q,\quad p\to -p,\quad L\to -L \tag{1.10}$$

所以 (1.5) 式对时间反演不变. 时间反演不变性的另一含义是: 如果只作变换 $p\to -p$, 则据 (1.6) 式有 $L\to -L$, 这也相当于 $t\to -t$, 也就是说, 对一时间反演不变系统, 如把所有广义动量变向, 在正时间方向看到的现象与负时间方向看到的是一样的, 在有外磁场的情况下, 因为动量 $\boldsymbol{p}$ 要代以 $(\boldsymbol{p}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A})$, 所以在 $t\to -t$, $\boldsymbol{p}\to -\boldsymbol{p}$ 时应同时让 $\boldsymbol{A}\to -\boldsymbol{A}$, 也即 $\boldsymbol{H}\to -\boldsymbol{H}$, 才能使 $L(\boldsymbol{H})\to -L(\boldsymbol{H})$, 从而使方程保持不变. 在有磁场的情况下, 让 $\boldsymbol{p}\to -\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{H}\to -\boldsymbol{H}$ 相当于 $t\to -t$.

(3) Gibbs 熵是运动不变量：在平衡态统计力学中, Gibbs 熵

$$S(t)=-\int\rho(p,q,t)\ln\rho(p,q,t)\mathrm{d}p\mathrm{d}q \tag{1.11}$$

给出了热力学熵的正确表达式. 但对 Liouville 方程说来, 由于

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=0\quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\mathrm{d}p\mathrm{d}q)=0$$

所以

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=0\quad S(t)=S(0)=\text{常数} \tag{1.12}$$

这样定义的熵不能给出与热力学第二定律一致的结果.

(4) Liouville 方程所描述的运动具有 Poincaré 循环 (或 Poincaré 再现). Poincaré 循环定理的陈述为：一孤立的有限的保守系统能在充分长的时间内经过其初态的任意领域. 准确地说：设 $t=t_0$ 时代表点位于 P_0, $t=t_0+n\tau$ 时位于 P_n, 如果在 P_0 的任一邻域 δP_0