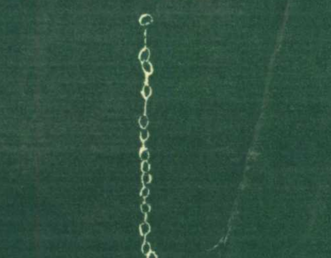
FEIPINGHENGTAITONGJIWULIXUE

非平衡态统计物理学

欧阳容百 编著



南京大学出版社

非平衡态统计物理学

欧阳容百　编著

南京大学出版社

1989·南京

内　容　提　要

非平衡态统计物理学是一门前沿科学。在各门类自然科学和社会科学中都有着广阔的应用前景。

本书是在多次讲授物理系研究生课程"高等统计物理学"和"非平衡态统计物理学"的教学实践中写成的。其内容主要阐述非平衡态统计物理的基本概念、基本原理、基本方法及其在某些方面和领域中的应用，并重点介绍一些近期研究成果。全书既重视阐明基本概念和基本原理，又注意理论联系实际。叙述力求简明清晰，说理透彻。可用作物理专业及其它有关专业研究生教材，也可供讲授大学基础课程热力学与统计物理的教师参考。

责任编辑：李曾沛

非平衡态统计物理学
欧阳容百　编著

*

南京大学出版社出版
（南京大学校内）
江苏省新华书店发行　江苏阜宁印刷厂印刷
开本850×1168　1/32　印张 13.625　字数 35.2千
1989年4月第1版　1989年4月第1次印刷
印数：1—1500
ISBN 7—350—00099—x

O・8　　定价：3.30元

绪　　论

统计物理学研究的对象是由大数微观粒子组成的宏观物体或宏观系统。它是气体理论、液体理论、固体理论、等离子体理论和激光理论的基础之一。它的概念、原理及方法不仅在物理学的各个领域有着许多的应用，而且日益广泛地渗透到生物、化学、地学以及社会科学等方面，涉及面之广在科学史上是少见的。

宏观系统的状态可分为两大类：平衡态和非平衡态，而非平衡态又可区分为近平衡态和远离平衡态。

自然界中的平衡态只是相对的、局部的和特殊的，非平衡态才是绝对的、全局的和普遍的。可逆过程只是理想化了的，不可逆过程才是实际存在的。非平衡现象极其丰富，花样繁多，十分复杂，是平衡态无可比拟的，因此，不可能建立像平衡态统计物理那样包罗万象的、非常系统的非平衡态统计物理。然而，由于平衡态附近的非平衡态自发的演化趋势是趋于平衡，因此，它们的性质与平衡态的相似，描述近平衡态的线性热力学和近平衡态统计物理已发展成熟。

关于远离平衡的宏观系统内不可逆过程研究，本世纪60年代以来已广泛开展，主要内容是非平衡突变、有序与结构的出现，特别值得指出的是I. Prigogine在1969年就这类现象提出了“耗散结构”这个名词，以他为首的Brussels学派认为“非平衡可成为有序之源，不可逆过程可导致所谓耗散结构这一类新型的物态”。他们20多年的富于创造性的工作有力地推动着非平衡统计物理的发展。近几年来，另一类远离平衡的现象即混沌(chaos)现象的研究已成为一个十分活跃的分支领域。此外，关于在外场驱动下的耗散系统的非线性动力学问题和非线性弛豫过程的研究也是

值得重视的方面。这门学科从宏观和微观两个方面研究宏观系统的非平衡过程基本规律，并广泛应用于物理学、化学、生物学、天文学、大气科学、地学、医学以及社会学等许多学科领域，是当代科学的前沿。

由于非平衡态特别是远离平衡态统计物理研究的课题和内容远比平衡态统计物理广泛、丰富得多，因此可以说，虽然人们把平衡态现象和可逆过程的研究拓宽到非平衡态，非平衡态统计物理继承了经典的热力学和平衡态统计物理，但须要提出许多新的概念，采取许多新的方法和数学工具。对于某些类型的非平衡现象，虽然已有了相当普遍的宏观和半宏观描述，建立了相应的统计理论，然而，非平衡态统计物理作为一门系统的科学还不成熟，所提出的新的概念和方法大多属于近似、简化的处理，不够理想，总之，还存在许多问题，它作为一门新兴的、有生命力的学科，还有待人们去深入研究、扶植和发展。

本书主要阐述非平衡态统计物理的基本原理、方法及其在某些方面的应用，适当介绍部分近期研究成果。但由于非平衡态统计物理是建立在平衡态统计物理基础之上的，所以首先在第一章介绍一下平衡态的系综理论；接着四章主要论述近平衡主要过程及其基本理论与描述方法，其中包括线性非平衡过程热力学，涨落理论，趋向平衡、耗散条件和非么正变换理论，阐述时间反演对称及对称性破缺，线性响应与涨落耗散定理；第六、第七两章阐明非平衡相变、耗散结构的概念以及非线性非平衡过程热力学，随机理论；第八章的内容是开放系统统计物理和广义郎之万(Langevin)方程；第九章介绍适用于远离平衡系统的Robertson理论及其应用，该理论主要描述非线性弛豫、强外场驱动下系统的非线性动力学问题。最后一章阐述混沌问题。

本书可用作物理专业以及其它有关专业研究生教材，也可供讲授大学基础课程——热力学统计物理的教师参考。

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com

目　　录

第一章　系综理论

§1.1 系统微观状态的描述 系综的概念

我们所研究的物理系统包含大数的微观粒子，因而具有巨大数目的自由度。通常用所测量的一些物理量例如温度、粒子数密度与压强给出系统的状态，这样确定的状态称为系统的宏观状态或宏观态，而由给定的系统所有动力学变数精确地确定的系统的每个状态，则称为系统的微观状态或微观态。

在经典统计力学中，系统的一个微观状态由给定的$(p_1, p_2, \cdots, p_f;\ q_1, q_2, \cdots, q_f)=(p, q)$的值所确定，这里$f$是系统的自由度数，$(q_1, q_2, \cdots, q_f)$和$(p_1, p_2, \cdots, p_f)$是系统的广义坐标及其共轭动量，由这$2f$个变数作为坐标构成的相空间称为系统的相空间或$\Gamma$-相空间。相空间中的每一点$(p, q)$，即系统的代表点，对应于系统的一个微观状态。需要指出的是，这里所说的相空间中代表系统微观状态的点(p, q)，实际上应为处于间隔$(p, p+dp)$，$(q, q+dq)$内体积为h^f的每个相格。

系统的运动状态随时间改变，确定t时刻系统运动状态的代表点遵从正则运动方程

$$\dot{p}_i=-\frac{\partial H}{\partial q_i} \qquad \dot{q}_i=\frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (i=1,2,\cdots,f) \qquad (1.1)$$

式中$H=H(p, q)$是系统的哈密顿（Hamilton）量。当系统从不同的初态出发而运动，Γ-相空间中的代表点就将沿着不同的轨道运动，任何两个轨道都是不相交的。对于某一保守系统，能量是一常数，即

$$H(p, q)=E \qquad (1.2)$$

（1.2）式称为能量曲面，它是Γ-相空间中一个$2f-1$维的曲

面，又叫做各态历经曲面。保守系统在Γ-相空间中的代表点的轨道必定处于能量曲面之上。

在量子统计力学中，则是用一组完全集合的力学量的量子数j来表示系统的微观状态，它是由指标j（$j=1$，2，…）所表征的一组分立、可数的量子态的集合。对孤立系统而言，要完全地描述这个系统，必须严格地确定它的量子态，这可以用定态薛定锷（Schrödinger）方程来描述

$$H\varphi_j=E_j\varphi_j \quad (j=1,2,\cdots) \tag{1.3}$$

(1.3)式中H是系统的Hamiltonian，φ_j是本征态矢，E_j是相应的能量本征值。系统处于由波函数φ_j所描述的那些量子态中的一个状态。

经验表明，如果系统处于不变的外界条件下（指恒定的电磁场、其它外力场、决定系统体积的外物位置等），那么系统经过一定的时间，必将达到其任何的宏观性质都不随时间变化的状态，并将长时间地保持着这样的状态——稳恒态。若到达稳恒态之后，媒质的状态也不再变化，这个稳恒态又称为平衡态。现考虑处于一定的宏观条件下达到平衡的系统。宏观上看来，它处于一个确定的平衡态，但从微观的角度来说，描述大数粒子系统的微观状态的一套量子数j或Γ-相空间中一套坐标（p，q）还可以取许许多多不同的值，也就是说，对于一个确定的宏观状态，它还包含了许许多多的微观状态。如果我们观察系统的某一物理量B，从微观上讲，B是一动力学量，它是微观状态的函数，B的微观值在经典力学中可表示为B（p，q）；而在量子力学中，可用其在量子态的期待值表示为

$$B_j=\int\varphi_j^*B\varphi_j d\tau\equiv\langle j|B|j\rangle \tag{1.4}$$

式中φ_j是量子态j的波函数。客观上，B的观测值应是B对一定宏观条件下所有可能的微观态的平均值，即

$$B_{obs}=\overline{B} \tag{1.5}$$

由于系统所有可能的微观态都是带有几率性的，所以可用微观态的几率来表示B的平均。微观状态的几率可定义为

$$P(\Delta\Gamma)=\int_{\Delta\Gamma}\rho(p,q)dpdq \qquad (\Delta\Gamma\in\Phi) \qquad (1.6a)$$

$$P(j)=W_j \qquad (j\in\Phi) \qquad (1.6b)$$

（1.6a）式代表相空间的体元$\Delta\Gamma$内任一微观状态出现的几率，（1.6b）式代表量子态j出现的几率、式中的几率密度$\rho=\rho(p,q)$和W_j均叫做分布函数。Φ表示系统在一定的宏观条件下，所有可能出现的微观状态的集合。对于经典系统，它是Γ-相空间中的一个子空间；对于量子系统，则是一组量子态。显然，（1.5）式可以分别写成

$$B_{obs}=\overline{B}=\int B(p,q)\rho(p,q)dpdq \qquad (1.7a)$$

$$\overline{B}=\sum_j B_j W_j \qquad (1.7b)$$

为了清楚地了解系统微观状态的几率概念，让我们设想由大数的独立而全同的系统组成的统计系综，用它来描述大数粒子系统在宏观长时间内的平均行为。从系综中任选一个系统，该系统处于某个特殊的微观状态的几率由（1.6a）或（1.6b）式给出，因此对系统求某物理量的平均值就等于对系综求该物理量的平均值，于是(1.5）式可以写成

$$B_{obs}=B_{\text{系综平均值}}\equiv\langle B\rangle \qquad (1.8)$$

一个统计系综由描述它的分布函数所规定，按研究的系统所处的的宏观物理条件不同，而采用各种不同的统计系综，最基本的一种是所谓微正则系综。

§1.2 等几率原理和微正则系综

当一个孤立系统处于某个状态时，似乎就应停留在这个状

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com

态。其实，任何与外界完全隔离的系统是不存在的。例如，包围系统的容器器壁分子的不规则运动往往不能完全屏蔽系统周围的电磁场对系统的扰动；同时为了得到有关系统的宏观信息，需要进行观测，而这种观测势必给予系统以不能预期的影响，因此，与外界相互作用有关的扰动不可能完全为零。另外，在任何情况下，我们都不可能得到有关系统结构的完全知识。当研究一个系统时，总是考虑一个模型，按照它写出系统的Hamiltonian，然而，并不能知道系统完全的 Hamiltonian，而只不过是了解近似的 Hamiltonian而已。例如，在理想气体中，完全忽略了分子间的相互作用；对顺磁性物质忽略了其中自旋的相互作用；晶格振动中则不考虑非调谐项；在处理非理想气体和液体时，只能得到分子间相互作用力的近似信息；关于离子晶体中离子间的相互作用力也是采用了简化的模型得到的。要想严格地考虑一切相互作用，实际上是不可能的。由此可见，描述系统的量子态，严格地讲都是近似的量子态。即使假设系统是完全孤立的，它也不可能永远停留在这些近似的量子状态中的一个状态，而由于忽略了的相互作用的存在，系统将从一个状态过渡到另一个状态，再从那个状态不停顿地过渡到其它状态。何况系统本来就不可能是完全孤立的，系统与其它物体之间多少总会存在一些相互作用，即使它微小到一点也不影响系统的其它性质，但这种相互作用使系统在属于同一能量的许多状态之间反复跃迁，系统的能量也总是在某一幅度内变动。当系统处于一定的宏观条件下，所经历的各微观状态还可能受到某些限制。譬如，当系统的能量和动量都一定时，则系统的各个微观状态不仅处于同一能量的能级上，而且还有相同的动量；如果系统的角动量也一定时，那么系统的各个微观状态还应有相同的角动量。像容器器壁是一理想的光滑的球壳的情况，系统的角动量就是不变的。但是，能量具有特殊的作用，在统计力学中，一般地认为能量以外的不变量或运动积分是不存在的。设想系统放入一个刚性的盒子里，采用与盒子相对静止的坐标

系，这样，动量和动量矩的运动积分，一般说来已不存在，而剩下来的只有能量是可加性运动积分。前面讲过，系统不可能完全孤立，系统与媒质相互作用对系统内部的影响极其复杂，同时系统内部粒子之间的相互作用也是极其复杂的，以致一般除能量一定外，其余的力学量都是任意的，各种可能的值均可出现，因而，系统在属于能量E和$E+\Delta E$范围内的许许多多微观状态之间反复地跃迁。就出现的几率而言，E和$E+\Delta E$间隔的一切微观状态都是相同的。譬如说，媒质与系统通过表面相互作用，对系统的能量不产生影响，或只有极小的影响，但是对这种相互作用，其它的细节并无任何限制，也没有任何守恒律或选择定则的约束，因而这种相互作用给系统内部的微观运动状态带来非常复杂的影响，使得初始给定的Γ-相空间中的轨道常数或一套量子数失去了原来的意义。在属于系统的同一能量E（严格说在E和$E+\Delta E$的很小的能量间隔内）的许许多多的微观状态之间通过这种相互作用发生过渡，因而它们都可以出现，并且彼此之间的差异消失了，任何一个微观状态都不比其它的特殊，或者说对于E和$E+\Delta E$内的各个微观状态的出现均赋予相同的资格。可以这样认为：在观测处于统计平衡的系统时，如果除能量一定、体积一定和粒子数一定的条件外，没有任何其它的限制，则系统处在各微观状态的几率都是相等的。我们把它作为统计物理的一个重要的基本假定，并称之为等几率原理。

考虑一具有一定体积V、一定粒子数N、能量在E和$E+\Delta E$（$\Delta E \ll E$）之间的系统，即孤立系统。设在此条件下，微观状态的集合为$\Phi(E, \Delta E)$，它就是：能量本征值在间隔$E<E_i<E+\Delta E$内的量子态的集合，或者是Γ-相空间中介于两个固定的能量曲面$H=E$和$H=E+\Delta E$之间的类壳层的子空间。当此系统达到平衡时，属于集合$\Phi(E, \Delta E)$的每个微观状态都以相等的几率出现，也就是说

$$\rho(Q)=\rho(p,q)=\text{Constant}=\left[\int_{E<H<E+\Delta E}d\Gamma\right]^{-1}$$

$$Q\in\Phi(E,\Delta E) \tag{1.9a}$$

$$W_j=\text{Constant}=\left[\sum_{E<E_j<E+\Delta E}1\right]$$

$$j\in\Phi(E,\Delta E) \tag{1.9b}$$

我们也可将（1.9b）式简单地写作

$$W_j=\frac{1}{\Omega(E,\Delta E)} \qquad (j=1,2,\cdots) \tag{1.9c}$$

（1.9c）式中的Ω（E，ΔE）为孤立系统能量在E和$E+\Delta E$之间的微观状态数。我们把由等几率原理或由（1.9a)、(1.9b）(或（1.9c))式给出的几率分布所规定的统计系综叫做微正则系综，这种分布称为微正则分布。

我们知道，在经典力学中，一孤立系统的动力学状态是由代表点在相空间中的运动来表示的，那么，作为系统微观状态的函数的动力学量B应表示成依赖于时间的量$B(t)=B(Q_t)$，它依照代表点的运动而随时间变化，故可认为B的观测值B_{obs}是B的时间平均值。对于系统的平衡态而言，B_{obs}应是不变的，于是可取足够长时间的平均。这样，似乎可能证明等几率原理是正确的：

$$B_{obs}=B(t)\text{的长时间平均}=B\text{的微正则系综的平均} \tag{1.10}$$

式中的第二个等式

$$B\text{的时间平均}=B\text{的微正则系综的平均}=B\text{的相平均} \tag{1.11}$$

又称为各态历经假说。必须指出，各态历经假说并不能解决统计物理的根本问题，它不能作为统计物理的基础，而且，它本身还是有争议的。统计物理学主要讨论大数粒子系统的性质和行为及其所遵从的统计规律性，它以微正则系综或等几率原理作为基本假设，但这个假设是不能从力学定律推导出来的，统计规律性不

能还原为力学规律性。

关于微正则系综的概念有必要再作一些说明。上面所说的粒子数固定、体积固定、能量不变（能量处于E和$E+\Delta E$的间隔内）这样的孤立系统，应该理解为：系统和媒质的相互作用（即媒质的微扰作用）是如此之小，以致系统不可能在属于不同能级（或一微小能量间隔ΔE之外）的量子态之间发生跃迁，而只能在属于同一能级（或间隔ΔE以内）的各量子态之间进行过渡。按照§1.1中所阐明的系综的概念，这里，也可以这样来看，同时考虑大数M个完全相同的孤立系统，而微正则系综就是这M个系统的集合，即微正则系综包含了M个系统，它们相互接触，而每一个系统都处于其余$M-1$个系统所组成的媒质之中，但它们之间的相互作用应满足上面所述的孤立系统的条件。这样，不管开始这M个系统的状态如何，在达到统计平衡后，则出现Ω个量子态中的任何一个态的系统数M_j（$j=1,2,\cdots,\Omega$）都是相同的。显然有

$$W_j=M_j/M=\frac{1}{\Omega} \tag{1.12}$$

此即与（1.9c）式相同的、微正则系综的分布函数公式。可见，单个孤立系统的长时间的行为等同于微正则系综在同一时刻的行为。现在，提出这样一个问题：等几率原理和系统与媒质相互作用这个假定之间的关系如何？

设在时刻t，系综中处于量子态i的系统数为M_i，经过时间dt，离开这个态的系统数是

$$(dM_i)_-=-\sum_{i\neq j}M_iP_{i\to j}dt \tag{1.13}$$

式中$P_{i\to j}$表示在媒质的微扰下，dt时间内系统从量子态i跃迁到量子态j的跃迁几率，注意这里的量子态均属于同一能级。类似地，dt时间内由其它量子态跃迁到量子态的i的系统数为

$$(dW_i)_+ = \sum_{i \neq j} M_j P_{j \to i} dt \qquad (1.14)$$

从量子力学知道，$P_{i\to j}$和微扰 Hamiltonian 算符V的距阵元V_{ij}的模的平方$|V_{ij}|^2$成正比，而V的选择定则仅要求任意两个量子态i,j满足能量相同，或由于V很小，所有状态的能量仅差一微量ΔE，算符V是厄米的，$V_{ij}=V_{ji}^*$，因而$P_{i\to j}=P_{j\to i}$，于是，dt时间内，量子态i上系统数的净增量是

$$dM_i = \sum_{j \neq i} (M_j - M_i) P_{i \to j} dt \qquad (1.15)$$

若令$\frac{M_i}{M}=W_i$，则有

$$\frac{dW_i}{dt} \equiv \dot{W}_i = \sum_{j \neq i} (W_j - W_i) P_{i \to j} \qquad (1.16)$$

（1.16）式就是系统处于各量子态的几率随时间变化率的方程式。现考虑一个与W_i有关的量S

$$S = -k \sum_i W_i \ln W_i \qquad (1.17)$$

式中k是Boltzmann常数，W_i随时间变化，因而S也是t的函数。当系统达到统计平衡时，W_i与时间无关，则S也不随时间变化。为了具体考察S的性质，将（1.17）式对t求微商

$$\dot{S} = -k \sum_i \dot{W}_i \ln W_i$$

$$= -k \sum_i \sum_j (W_j - W_i) \ln W_i P_{i \to j} \qquad (1.18)$$

其中运用了归一化条件$\sum_i W_i = 1$。。若交换（1.18）式的求和指标，立即可得

$$\dot{S} = -k \sum_i \sum_j (W_i - W_j) \ln W_j P_{i \to j} \qquad (1.19)$$

将（1.18）和（1.19）式相加，就有

$$\dot{S}=\frac{k}{2}\sum_{i}\sum_{j}(W_i-W_j)(\ln W_i-\ln W_j)P_{i\to j} \qquad (1.20)$$

式中$P_{i\to j}$恒正。对于任意一对量子态i,j，只要$W_i\neq W_j$，那么（1.20）式右边恒大于零，即S是一个恒增的量

$$\dot{S}>0 \qquad (1.21)$$

若$\dot{S}=0$时，系统处于统计平衡，则由（1.20）式，对任何一对量子态，只要$P_{i\to j}\neq 0$。就有下式成立

$$W_i=W_j \quad (i, j\text{是任意的}) \qquad (1.22)$$

这就是统计平衡的充要条件。再根据（1.9c）式，则有

$$W_i=W_j=\cdots=\frac{1}{\Omega} \qquad (1.23)$$

式中Ω是系统的能量在E和$E+\Delta E$间隔内的总量子态数，此式正是等几率原理。由此可见，等几率原理是系统达到统计平衡的充要条件，这个结论正是对媒质的微扰作用算符V所作的统计性假设：在Ω个状态中，任何两个态i,j的矩阵元$V_{ij}\neq 0$，即$P_{i\to j}\neq 0$之下的必然结果。

根据（1.21）式，当系统从非统计平衡向统计平衡演变时，S总是增大的，这与热力学中的熵函数具有同样的性质。其实，把（1.23）式代入（1.17）式，即得S的最大值，也即系统处于平衡态时的S值：

$$S=-k\sum_{i}W_i\ln W_i=k\ln\Omega \qquad (1.24)$$

可见，（1.17）式中的S就是热力学中的熵函数，而（1.24）式正是Boltzmann的熵公式。可以清楚地看到，宏观上熵增加原理和微观上平衡态到达后出现的等几率分布是密切相关的。

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com