

非平衡统计热力学

〔苏〕Л. Н. 祖巴列夫 著

李沅柏 郑哲洙 译

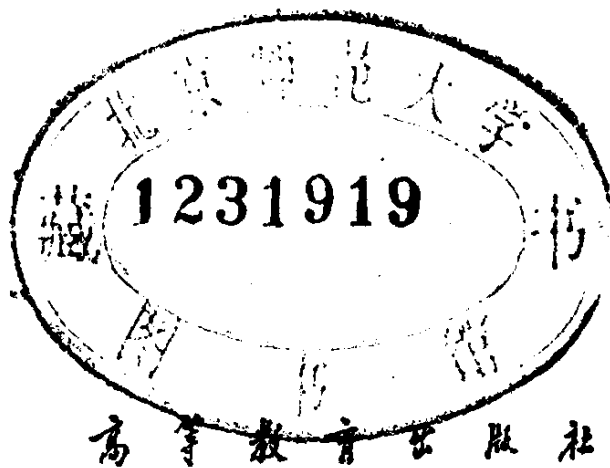
高等教育出版社

非平衡统计热力学

〔苏〕Д. Н. 祖巴列夫 著

李沅柏 郑哲洙 译

JY1/63/20



内 容 简 介

本书着重介绍非平衡统计热力学的基本原理、方法及应用。全书共四章，前两章简要介绍吉布斯统计系综的普遍理论；第三章讨论由外界力学微扰引起的不可逆过程；第四章讨论热微扰，非平衡统计算符及其应用。第四章的绝大部分是根据作者本人的研究工作写成的。全书内容新颖，叙述简明扼要颇具特色。

本书可供大专院校师生阅读，特别适用于理论物理专业的高年级学生和研究生，也可供物理、化学、生物、工程学方面的理论工作者参考。

本书是根据 久保亮五 監訳 鈴木増雄 山崎義武 訳《非平衡统计热力学》上、下翻译的。

Д. Н. ЗУБАРЕВ

НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА. 1971.

非平衡统计热力学

〔苏〕Д. Н. 祖巴列夫 著

李沅柏 郑哲洙 译

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 16 字数 387,000

1982年10月第1版 1984年6月第1次印刷

印数 00,001—7,400

书号 13010·0819 定价 2.45 元

译者前言

目前非平衡统计热力学已经发展成为一门独立的学科。在以往,它只是统计物理中的一小的部分,甚至还没有一本书是将它作为一门独立学科来叙述的。

近年来,非平衡统计力学已经成为统计物理中最活跃的前沿,不仅在凝聚态如固体理论,等离子体物理,而且在越来越多的领域如生命的基本过程、化学反应动力学、天体物理等方面也受到重视。

本书是在非平衡统计物理方面作出较大贡献的 Д. Н. 祖巴列夫(Д. Н. ЗУБАРЕВ)教授在十多年的研究工作的基础上,以统一的观点系统叙述非平衡统计物理的一本专著。其基本特点是内容新颖,物理概念清楚,取材精炼,阐述简明扼要。第一、二章简要介绍平衡态统计热力学的普遍理论,第三章介绍由外界力学微扰引起的不可逆过程,第四章的绝大部分是作者近十多年工作的总结。作者把吉布斯方法推广到非平衡情形,建立了非平衡统计算符,运用此方法求得输运方程,并用相关函数计算了输运系数。作者和 Kalashnikov 还证明当热力学参量不变时,不仅对给定时刻而且对过去任何时刻,只要求得信息熵的极值,就能求得表示不可逆过程的统计算符。

因此,本书不仅对理论物理初学者有益,而且对这领域的研究工作者也有参考价值。

本译本是根据 1971 年莫斯科版的日译本翻译的。由于译者水平有限,错误在所难免,望读者给以批评指正。

译者

一九八二年三月

序 言

本书的目的是把非平衡统计热力学的现状看做平衡统计热力学的自然的推广，由某种统一的观点去论述它。

从逻辑上讲，本来考虑首先论述非平衡过程的统计理论，然后作为其极限情形来论述平衡体系的统计理论。但是，非平衡统计热力学和平衡统计热力学各处在很不相同的发展阶段，所以目前采用这种论述方法，是不适当的。因此，在第一、二章里首先根据推导平衡体系的基本热力学关系所需要的程度，简单说明平衡体系的经典统计力学和量子统计力学的基本概念。

第一、二章的目的是为第三、四章作准备，复习吉布斯统计系综的普遍理论。因为在第三、四章里将论述吉布斯的统计系综概念试用到非平衡统计热力学的问题。

经典统计力学当然可以当作量子修正可以忽略的量子统计力学的极限来论述。但是，这里还是专设一章来讲述经典统计力学。这是因为把它简单看做量子统计的极限时，经典统计力学本身就很重要，并在考虑许多问题时，都是有效的。

经典统计力学和量子统计力学的方法，对问题的基本表述方式，具有许多共同点而在其基础理论上往往遇到同样的困难。在第二章的末尾将要涉及关于从量子论到经典论的极限过渡问题。

在第三章中，将开始讨论非平衡过程，并研究统计系综对于外界力学微扰的响应。力学微扰是指在因附加外场而产生的微扰中，微扰能量表现为哈密顿函数的附加项形式。此时，把平衡态作为初始条件使用。我们将要说明涨落-耗散定理、色散关系、求和定则及其对带电粒子体系的应用。

第四章中将要讨论热微扰。一般来说，热微扰不能用某种作

为微扰能量唯一地表示出来。由于温度、压强及粒子密度在空间和时间上的变化而产生的微扰，就是这种例子。在此情况下，比力学微扰的情形更明确要求建立统计系综。

为简明地表示这种体系，我们将引入“运动的准常数”，并依此建立非平衡统计算符，然后把它运用到各种问题上，譬如，推导多元系的动量、能量、粒子数的输运方程、弛豫方程、运动方程及 Kramers-Fokker-Planck 型方程等等。为了定义非平衡状态而选定的某一物理量，不仅在现时刻而且在过去的每一时刻都具有确定的值。在此条件下，由信息熵最大的条件确定非平衡统计算符。第四章的绝大部分是根据著者的研究工作而写成的。

本书的读者需要有普通大学课程规定的基本的经典及量子统计力学的知识。

著者感谢 V. A. Moskalenko, Yu. L. Klimontovich, V. P. Kalashnikov, A. E. Marinchuk, L. A. Pokorovskii, A. G. Bashkirov, G. O. Balabanyan, M. V. Sergeev, S.V. Tishchenko, M. Yu. Novikov, 他们审阅了原稿，并提出许多有益的建议和意见；还衷心感谢科学院院士 N.N. Bogolyubov, 他对非平衡过程理论的许多问题提出了有益的见解。

D. Zubarev

目 录

绪 论	1
第一章 经典体系的平衡统计热力学	3
§ 1 分布函数	3
1.1 有相互作用粒子体系的分布函数	3
1.2 归一化	5
§ 2 刘维方程	7
2.1 关于相体积不变性的刘维定理	7
2.2 刘维方程	8
2.3 分布函数的时间演化	10
2.4 熵	13
§ 3 吉布斯统计系综	19
3.1 微正则分布	20
3.2 吉布斯正则分布	22
3.3 关于正则分布的吉布斯定理	25
3.4 吉布斯巨正则分布	31
3.5 等压-等温系综的吉布斯分布	35
§ 4 吉布斯分布与信息熵最大值的关系	37
4.1 信息熵	37
4.2 微正则分布的极值性	40
4.3 吉布斯正则分布的极值性	40
4.4 巨正则分布的极值性	42
§ 5 热力学公式	44
5.1 准静态过程	44
5.2 微正则系综的热力学公式	45
5.3 维里定理	47
5.4 吉布斯正则系综的热力学公式	50

5.5 吉布斯巨正则系综的热力学公式	52
§ 6 涨落	53
6.1 涨落的准热力学理论	53
6.2 涨落几率的高斯分布	56
第二章 量子体系的平衡统计热力学	61
§ 7 统计算符	61
7.1 纯系综	61
7.2 混合系综和统计算符	65
§ 8 量子刘维方程	68
8.1 量子情形的刘维方程	68
8.2 统计算符的薛定谔表象和海森伯表象	72
8.3 熵算符	73
8.4 熵	74
§ 9 量子情形下的吉布斯统计系综	77
9.1 吉布斯微正则分布	78
9.2 吉布斯正则分布	80
9.3 正则分布的吉布斯定理	82
9.4 吉布斯巨正则分布	87
9.5 巨正则分布的吉布斯定理	89
9.6 等压-等温系综的吉布斯分布	93
§ 10 吉布斯分布与信息熵最大值的关系(量子的情形)	94
10.1 微正则分布的极值性	95
10.2 吉布斯正则分布的极值性	95
10.3 吉布斯巨正则分布的极值性	96
§ 11 热力学公式	98
11.1 准静态过程	98
11.2 微正则系综的热力学公式	99
11.3 量子体系的维里定理	100
11.4 吉布斯正则系综的热力学公式	102
11.5 吉布斯巨正则系综的热力学公式	103
11.6 能斯脱定理	104
§ 12 量子体系的涨落	108

12.1	吉布斯正则系综的涨落	108
12.2	吉布斯巨正则系综的涨落	109
12.3	普遍的吉布斯系综的涨落	109
§ 13	吉布斯统计系综的热力学等效性	112
13.1	吉布斯正则系综和微正则系综的热力学等效性	113
13.2	吉布斯巨正则系综和正则系综的热力学等效性	118
§ 14	从量子统计到经典统计的极限过渡	121
14.1	配分函数的极限过渡	121
14.2	平衡统计算符的极限过渡	129
第三章	力学微扰所引起的不可逆过程	132
§ 15	体系对外界力学微扰的响应	132
15.1	体系的线性响应(经典统计情形)	133
15.2	体系的线性响应(量子统计情形)	143
15.3	体系的非线性响应	149
15.4	交变电场的影响, 电导率	156
15.5	交变磁场的影响, 磁化率	162
§ 16	双时格林函数	163
16.1	推迟、超前和因果格林函数	164
16.2	时间相关函数的谱表示	167
16.3	格林函数的谱表示和色散关系	172
16.4	求和定则	178
16.5	格林函数的对称性	181
§ 17	涨落-耗散定理和色散关系	183
17.1	广义极化率的色散关系, 求和定则及 Onsager 的倒易关系	183
17.2	广义极化率的 Callen-Welton 涨落-耗散定理	187
17.3	流与力之间的线性关系; 动力学系数及其性质	190
17.4	动力学系数的极限 $V \rightarrow \infty$, $\epsilon \rightarrow 0$ 的顺序	196
17.5	外界力学微扰的影响引起能量的增加	198
17.6	熵产生	206
§ 18	在交变电磁场中的带电粒子体系	208
18.1	介电常数, 磁导率, 电导率	208
18.2	对称性和色散关系	219

18.3	在电磁场中具有自旋的粒子体系	220
18.4	具有偶极矩的粒子体系	222
第四章	非平衡统计算符	224
§ 19	守恒定律	228
19.1	经典力学中的局部守恒定律	229
19.2	量子力学中的局部守恒定律	235
19.3	非均匀情形的维里定理	243
19.4	气体或液体混合体系的守恒定律	245
19.5	具有内部自由度的粒子体系的守恒定律	250
§ 20	局部平衡分布	254
20.1	局部平衡体系的统计算符和分布函数	255
20.2	热力学公式	264
20.3	局部平衡系综的涨落	267
20.4	临界涨落	274
20.5	在局部平衡态中不存在耗散过程	281
§ 21	非平衡体系的统计算符	288
21.1	非平衡统计算符	290
21.2	参量的物理意义	290
21.3	局部运动积分的意义	300
§ 22	张量过程, 矢量过程, 标量过程, 多元流体的流体力学, 热传导以及扩散方程	304
22.1	多元流体的输运过程, 统计算符	304
22.2	流与热力学力之间的线性关系	311
22.3	Onsager 倒易关系	315
22.4	非平衡过程的熵产生	318
22.5	张量过程, 矢量过程, 标量过程, 热传导, 扩散, 热扩散, Dufour 效应, 切变粘度及体粘度	325
22.6	单元流体的输运过程, 热传导方程和 Navier-Stokes 方程	334
22.7	二元混合体系的输运过程, 热传导, 扩散, 交叉效应	338
22.8	热力学力的另一种选法	341
§ 23	弛豫过程	348
23.1	普遍理论	348

23.2	晶体中的核自旋弛豫	358
23.3	在磁场中半导体的传导电子的自旋-晶格弛豫	362
23.4	弱相互作用的两个子系统间的能量交换	365
23.5	化学反应速度	374
§ 24	相对论性体系的统计算符和相对论性流体力学	382
24.1	相对论性统计算符	382
24.2	热力学公式	384
24.3	相对论性流体力学方程	387
24.4	电荷的输运过程	396
§ 25	动力学方程	399
25.1	普遍的动力学方程	399
25.2	非理想量子气体	407
25.3	金属中电子的动力学方程	410
§ 26	Kramers-Fokker-Planck 方程	412
26.1	普遍方法	413
26.2	特殊情形	422
§ 27	非平衡统计算符的极值性	424
27.1	准平衡分布的极值性	424
27.2	从信息熵的极值推导非平衡统计算符	427
27.3	非平衡统计算符与准平衡统计算符的关系	431
27.4	普遍的输运方程	434
27.5	普遍的输运方程和 Prigogine-Glansdorff 的宏观体系演化定律	437
Kubo 公式的推导(经典理论)		441
——日文译本附录		441
附 录		447
I.	在量子力学中散射的形式理论	447
II.	输运过程的 Mac Lennan 统计理论	454
III.	在非平衡过程理论中统计算符的边界条件和准平均方法	458
文 献		465
索 引		492

绪 论

如同通常的统计热力学是平衡热力学的理论基础一样,非平衡统计热力学是非平衡热力学的理论基础¹⁾。非平衡统计热力学是根据统计力学,研究各种物理体系(气体、液体、固体)中的能量、动量及粒子的输运过程。它的任务是尽可能“从基本原理出发”,依照统计力学的方法导出非平衡热力学方程,亦即根据量子力学和经典力学的方程,通过微观特征求出输运系数,找出其对称性的根据,并说明耗散-涨落定理。

在不可逆过程的理论中,发展最完善的方法是分布函数的动力学方程方法。这是由玻耳兹曼创立,并加以具体化的。后来,再由 Bogolyubov²⁾、Kirkwood³⁾、Born 和 Green⁴⁾、van Hove⁵⁾ 和其他人等^{6,7)} 奠定基础而发展起来的。这一方法使非平衡热力学方程的推导和输运系数的计算成为可能。这在实际问题中是非常重要的。但是,它只适用于密度足够小,或粒子间的相互作用非常微弱的气体。因此,对于更为普遍的体系而言,这就产生了如何根据统计力学推导不可逆热力学的方程的问题。

倘若体系处于弱非平衡态,即靠近完全平衡态,则通常的线性唯象非平衡热力学可适用于任何体系。应当注意,此唯象理论并不是纯粹的宏观理论。它除公理式的热力学方法外,还利用了微观水平上的论证,即利用了粒子遵从力学运动方程的事实。例如从运动方程对时间反演不变的事实,可以导出 Onsager 倒易关系。然而,此时所用的仅仅是运动方程的存在,而不是与哈密顿函数有关的运动方程的具体形式。非平衡统计热力学在这一方面向前推进一步,从一开始它就用一定的哈密顿函数来表示体系,并明确地利用运动方程。

非平衡统计热力学，的确是平衡统计热力学的进一步发展。但是，平衡统计热力学是在二十世纪初由吉布斯建立了基础，现在已成为十分成熟的理论体系，与此相比，非平衡统计热力学还处于发展阶段，离完善的理论还有很大的距离。

对于不可逆过程的理论而言，还没有一种像吉布斯方法那样能够适用于任何体系的普遍方法。直到最近，还普遍认为只在能够建立玻耳兹曼方程的那些体系的极限情形下，才有可能进行精确的讨论。目前，还有不少人持有这种看法。

在这十年间，不可逆过程理论的发展是在建立任何体系的不可逆过程统计热力学方面前进了一大步（请看文献9—13）。理论的发展已预示其方法将趋于完善。在1951年，关于涨落和一般噪声理论的论文中，Callen和Welton所论述的如下看法，逐渐被认为是正确的，亦即“我们认为在这里导出的平衡体系的涨落和不可逆性之间的关系，就能给出利用统计系综方法研究不可逆理论的普遍方法”。本书试图总结到目前为止沿着这一方向所取得的成果。

我们将运用统计力学的方法，研究热力学的宏观体系，如气体、液体及固体中的非平衡过程。因此，我们将假定所讨论的体系都是由许多粒子组成的，并且各自遵从由某种哈密顿函数所确定的量子力学（或经典力学）的规律。（关于平衡统计力学，见参考文献15—19）

不同于完全平衡态的所有状态称为热力学体系的非平衡态，而含有非平衡态的过程称为非平衡过程。

在体系中，熵增加的过程（例如，扩散、粘滞性、热传导及正常金属中的导电等）称为不可逆过程。不可逆过程，有时还称为耗散过程。

第一章 经典体系的平衡统计热力学

不论平衡过程还是非平衡过程，统计热力学都是从构成一体系的所有粒子的量子的或经典的力学方程出发的。由于变数非常多，实际上不可能解出这个方程组。即使说可能，也要给出由这样巨大数目的方程式表示的初始条件，这就超越了实验所允许的界限。因此，为了研究这样的体系，在经典统计力学中，引入分布函数，而在量子统计力学中引入统计算符，并在此基础上运用相应的统计力学方法。

在第一章中，将讨论平衡体系的经典统计力学的基本概念，即讨论遵从经典力学的粒子体系的吉布斯统计系综方法。

§ 1 分布函数

1.1 有相互作用粒子体系的分布函数

现在考虑，在有限而具有宏观大小的体积 V 中，有相互作用的 N 个全同粒子所组成的体系。为简单起见，假定粒子不具有内部自由度。

在经典力学中，各个粒子的力学状态由粒子的坐标 q 和动量 p 所确定。这里， q 和 p 分别表示三个笛卡儿坐标 q^α 的集合和动量分量 p^α ($\alpha=1,2,3$) 的集合。整个体系的力学状态是由所有粒子的坐标 $q_1, \dots, q_N$ 和动量 $p_1, \dots, p_N$ 的集合，或由 $6N$ 维相空间的一个点 $(p_1, \dots, p_N; q_1, \dots, q_N)$ 来定义。

体系的力学运动状态由下面的哈密顿方程确定：

$$\frac{d\mathbf{q}_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_k}, \quad \frac{d\mathbf{p}_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_k} \quad (k=1, 2, \dots, N) \quad (1.1)$$

其中

$$H = H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N; t)$$

为整个体系的哈密顿函数,并假设它是已知的.例如,势为 $\phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_k|)$,并具有中心对称二体相互作用的 N 个粒子体系的哈密顿函数可以取如下形式:

$$H = \sum_k \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_k|) \quad (1.2)$$

与此对应的运动方程为

$$\dot{\mathbf{q}}_k = \frac{\mathbf{p}_k}{m}, \quad \dot{\mathbf{p}}_k = - \sum_{i \neq k} \frac{\partial \phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_k|)}{\partial \mathbf{q}_k} = \mathbf{F}_k \quad (k=1, 2, \dots, N) \quad (1.3)$$

其中, $\mathbf{F}_k$ 表示除 k 以外的所有粒子作用于粒子 k 的相互作用力.考虑到体积 V 为有限,应对(1.2)式附加一项势函数 $U_r(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$,此势函数依赖于粒子的坐标,在体积 V 中为常数值,但是,当任一粒子的坐标接近于边界时此势函数迅速增加到无穷大.

在统计力学中,用几率论来解释力学过程.仿照吉布斯,我们所考虑的不是一个给定的体系,而是处在相同宏观条件下,与给定体系完全相同的许多体系(在极限情况下为无穷多个体系).即引入“表现”体系宏观状态的统计系综.

外界条件在宏观意义上要相同.这意味着统计系综的所有成员,由相同值的宏观参量来表征(可能产生的涨落除外),并且与外界,即不论能源、粒子源或可动活塞等的接触方式也要相同,这就对粒子的坐标和动量要给予限制,否则坐标和动量就是任意的.

在统计系综中所包含的每个体系,都对应于相空间里的一个点 $(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ 或简单地说 $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$.根据(1.1)、(1.3)式,相空间每个相点将随时间变化,在相空间中描绘出固有轨道.

统计系综可以由表示相空间中体系分布的几率密度分布函数

$$f(p, q, t)$$

给出。这把

$$dw = f(p, q, t) dp dq \quad (1.4)$$

定义为 t 时刻, 体系在 (p, q) , 即处在点 $(p_1, \dots, p_N; q_1, \dots, q_N)$ 附近的相体积元 $dp dq$ 中的几率。

1.2 归 一 化

因为所有可能状态的几率之和必须等于 1, 所以分布函数 (1.4) 式满足归一化条件

$$\int f(p, q, t) dp dq = 1 \quad (1.4a)$$

然而, 这种分布函数的归一化是不方便的。在可忽略量子效应的足够高的温度下, 经典统计是量子统计的极限情形。但是, 归一化条件 (1.4a) 式和从量子统计过渡到经典统计的极限并不对应。因此, 利用具有另一种归一化的分布函数就更为方便。

按照量子力学, 只要粒子的动量和坐标的经典力学概念, 不致于导出与量子力学相矛盾的结果, 那么, 这种分布函数可在准经典近似的范围内引入。在准经典近似中, 粒子 i 的一维运动所对应的相格最小单位的大小等于普朗克常数 $h = 2\pi\hbar$;

$$\Delta q_i \Delta p_i \geq h.$$

由此可知, 在一个粒子的相空间中, 最小相格的大小等于 h^3 , 而在 N 个粒子的相空间中, 则为 h^{3N} 。因此, h^{3N} 的值就是相体积的自然单位。于是, 利用无量纲的相体积元 $dp dq / h^{3N}$, 便于引入归一化的分布函数。

另外, 在量子力学中, 全同粒子的交换不引起状态的变化, 因此, 必须考虑作为量子力学的极限情形的经典力学也要保持这一性质。 N 个全同粒子的交换数目为 $N!$, 因为需要考虑的仅仅是

不同的状态,所以相体积元必须除以 $N!$ 。

根据上述考虑可知,考虑到粒子的全同性,用以 h^{3N} 为单位的相体积元 $dp dq / N! h^{3N}$ 便于引入无量纲的分布函数。因此,不用(1.4)式,用下面关系式定义分布函数 $f(p, q, t)$ 较为方便,即

$$dw = f(p, q, t) \frac{dp dq}{N! h^{3N}} \quad (1.5)$$

在这种情况下,分布函数的归一化条件为

$$\int f(p, q, t) d\Gamma = 1 \quad (1.5 a)$$

其中

$$d\Gamma = \frac{dp dq}{N! h^{3N}} \quad (1.5 b)$$

为无量纲相体积元。(1.5 a) 式的积分对应于所有不同状态的和。考虑到经典力学作为量子力学的极限情形,的确可得到这一归一化条件(参考 14 节)。

相体积系数 $1/N!$ 是在量子力学出现之前,吉布斯为避免吉布斯佯谬而引进的。吉布斯佯谬说:同温、同压下,混合同种气体时熵增加。他把“特种相” p, q 和“类分相”(对此,相体积除以 $N!$) 区分开,并把分布函数对“类分相”归一化。

若已知分布函数 $f(p, q, t)$, 则任意的力学量 $A(p, q)$ 的平均值可由下式计算:

$$\langle A \rangle = \int A(p, q) f(p, q, t) d\Gamma \quad (1.6)$$

而归一化由(1.5 a)式给出