0.1 非平衡统计力学的基本思想

在平衡态统计力学的章节中我们介绍了“系综”的概念。它是假想的概念，用来给出实际系统在给定宏观约束条件下的平衡态，取任一微观状态的概率。现在，我们可以把讨论推广至非平衡态。在恒定的宏观约束下，系统只有经过很长的时间之事，才趋近平衡态。在此之前，系统都处于非平衡态，但它的微观状态仍然只能在相同的集合同选取，因为一个系统可取的微观状态集合是仅由宏观约束条件所确定的。

具体地，记体系在微观状态的位形是 $\mathbf{r}^N \equiv (\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)$，动量是 $\mathbf{p}^N \equiv (\mathbf{p}_1, \cdots, \mathbf{p}_N)$，该微观状态在相空间中的对应位置是 $\boldsymbol{\Gamma} \equiv \left(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\right)$。在某组宏观约束下，该体系可以取的所有微观状态，在其相空间中占据的区域是 $\Lambda \subset \mathbb{R}^{6N}$。

有时 $\Lambda \subsetneq \mathbb{R}^{6N}$，即体系的某些微观状态是不可取的。例如，体系是装在一个体系和形状都固定为 $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ 的容器中的液体，则每个分子都只能取位于容器内的位置，$\forall i = 1, \cdots, N, \quad \mathbf{r}_i \in \Omega$，于是 $\Lambda = \Omega^N \times \mathbb{R}^{3N}$。不过，体积限制的情况更常通过保持 $\Lambda = \mathbb{R}^{6N}$，并引入相应空间分布的势阱来描述。

有时，宏观约束造成的 Λ 区域是随时间变化的，因此要记作 Λ_t。

在给定宏观约束条件下，系统的系综是确定的。

我们可不失一般性地假定 Λ 总是 1 个单连通紧集*。因此体系的所有可取状态总是一个“连续介质”，其概率测度对 $\mathbb{R}^{6N}$ 的 Lebesgue 测度是绝对连续的。这样，我们可以定义体系的微观状态的概率密度函数 $f(\boldsymbol{\Gamma})$，使得 $\forall \Lambda \subset \mathbb{R}^{6N}$，体系的状态取在 Λ 中 $\boldsymbol{\Gamma} \sim \boldsymbol{\Gamma} + \mathrm{d}\boldsymbol{\Gamma}$ 小区间内的概率为 $f(\boldsymbol{\Gamma})\,\mathrm{d}\boldsymbol{\Gamma}$，且归一化条件是 $\int_{\Lambda_t} f(\boldsymbol{\Gamma})\,\mathrm{d}\boldsymbol{\Gamma} \equiv 1, \forall t$。若 $f(\boldsymbol{\Gamma})$ 在 $\mathbb{R}^{6N} \setminus \Lambda$ 上可延拓为 0，则总有 $\int_{\mathbb{R}^{6N}} f(\boldsymbol{\Gamma})\,\mathrm{d}\boldsymbol{\Gamma} = 1$。

在这样的设定下，体系的微观运动体现为一群点带着其概率密度在相空间 $\mathbb{R}^{6N}$ 的运动，类似连续介质流体的物质点带着其质量密度在 $\mathbb{R}^3$ 空间的流动。若视 Λ_0 为参考构型且 $\mathbf{X} \in \Lambda_0$ 为参考构型中的一点，则自然地也可称 Λ_t 为当前构型，$\mathbf{x}(t) \in \Lambda_t$ 为当前构型中的一点，$f(\boldsymbol{\Gamma}, t)$ 视为相空间流体密度的空间描述（欧拉描述）。若已知其运动方程，即已知双射 $\chi_t : \Lambda_0 \to \Lambda_t$，则该相空间流体的速度场 $\mathbf{u}(\boldsymbol{\Gamma}, t)$（空间描述）也可相应地被定义（详见连续介质力学教材）。许多非平衡态统计力学教科书常直接把 $\mathbf{u}(\boldsymbol{\Gamma}, t)$ 记为“$\dot{\boldsymbol{\Gamma}}$”，这很容易使人混淆空间位置 $\boldsymbol{\Gamma} \in \mathbb{R}^{6N}$ 和处于 $\boldsymbol{\Gamma}$ 的构型 $\mathbf{X} \in \Lambda_0 \subset \mathbb{R}^{6N}$ 与 $\mathbf{x}(t) \in \Lambda_t \equiv \chi_t(\Lambda_0) \subset \mathbb{R}^{6N}$ 的概念；只有最后者有“速度”的概念。

受因果决定论（信息守恒）规定，由任一时刻 $t = 0$ 的各个可取微观状态为初态的运动在在相空间的轨迹必不相交（否则就可能有“多因一果”或“一因多果”的情况，即信息的丢失

*关于这里的更多讨论见附录。

或增生），因此无论概率密度具体如何变化，其在相空间总满足守恒律，即

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{\Lambda_t} f(\mathbf{\Gamma},t)\,\mathrm{d}\mathbf{\Gamma}\equiv 0,\quad \forall t$$

由雷诺传输定理，我们有以下类似连续性方程的方程：

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\nabla\cdot(f\mathbf{u})=0$$

这就是 Liouville 方程。

以下介绍 Liouville 方程在许多教科书中常见的等价表达形式。首先，上式可详细地记为

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\sum_{i=1}^{N}\left[\left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_i}\right)\dot{\mathbf{r}}_i+\left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_i}\right)\dot{\mathbf{p}}_i\right]=0$$

这里要用到速度场 $\mathbf{u}$ 如何写成 $\mathbf{r}_i$ 和 $\mathbf{p}_i$ 的知识：相空间流体速度场的空间描述，可直接写成当前构型点所在位置的变化，因此成了 $(\dot{\mathbf{r}}_i,\dot{\mathbf{p}}_i)$，而相空间流体密度的梯度 ∇f 可分解为对 $\mathbf{r}_i$ 和 $\mathbf{p}_i$ 的梯度，即 $\left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_i},\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_i}\right)$。Liouville 方程又常记为

$$\frac{\partial f}{\partial t}=-\mathrm{i}\mathscr{L}f$$

其中 $\mathscr{L}$ 是 Liouville 算符。用速度场表示的话，它无非是如下定义的算符：

$$\mathrm{i}\mathscr{L}\equiv\mathbf{u}\cdot\nabla+\nabla\cdot\mathbf{u}$$

在有的书中，会记 $\mathrm{L}\equiv\mathrm{i}\mathscr{L}$[1]eqs. (2.36), (2.37)。

若考虑体系满足哈密顿方程，即

$$\dot{\mathbf{r}}_i=\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i},\quad \dot{\mathbf{p}}_i=-\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i},\quad \forall i=1,\cdots,N$$

则有 $\nabla\cdot\mathbf{u}=0$，即相空间流体具有不可压缩性。此时刘维尔方程变为

$$\dot{f}+\mathbf{u}\cdot\nabla f=0,\quad \text{哈密顿系}$$

或具体写成

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_i}\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}-\frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i}\right)=0,\quad \text{哈密顿系}$$

若引入泊松括号 $\{A,B\}\equiv\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i}\frac{\partial B}{\partial \mathbf{p}_i}-\frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i}\frac{\partial B}{\partial \mathbf{r}_i}\right)$，则有

$$\dot{f}=\{H,f\},\quad \text{哈密顿系}$$

Liouville 仅基于因果决定论，因此它是普适的方程。但它并不含有具体体系的特殊性的信息，这种特殊性体现在运动方程（对哈密顿体系则为哈密顿方程）的具体形式中。这在上述表达式中是待定的，对 $N\sum O\left(10^{23}\right)$ 的情况则更是实际不可知的。此时，我们甚至不知道该方程是否总存在稳态解，即体系是否总会趋于平衡态。

0.2　相变量的变化方程

若体系的某性质 B 可由映射 $B:\mathbb{R}^{6N}\to\mathscr{F}$ 定义，那么 $\mathbb{R}^{6N}$ 中任一状态 $\mathbf{\Gamma}=\left(\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N\right)$ 的性质值 $B\left(\mathbf{\Gamma}\right)$ 都已知道。这里的到达域 $\mathscr{F}$ 可以是 $\mathbb{R}$ 或 $\mathbb{C}$ 上的各阶张量空间，也可以是更复杂的空间，取决于物理量 B 的具体定义。我们把 B 称为相变量（phase vairable），因为它仅为相空间位置的函数。

在体系的微观运动变化过程中，其在相空间的轨迹 $\mathbf{x}\left(t\right)$ 使得性质 B 也随时间变化 $B\left(t\right)=B\left(\mathbf{x}\left(t\right)\right)$。我们把这种情况的性质变化记作 $\hat{B}\left(t\right)$，以示它是某次微观状态变化造成的变化量。对 $\hat{B}\left(t\right)$ 作时间导数：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{B}\left(t\right)&=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}B\left(\mathbf{x}\left(t\right)\right)\\&=\left.\frac{\mathrm{d}\hat{B}\left(\mathbf{\Gamma}\right)}{\mathrm{d}\mathbf{\Gamma}}\right|_{\mathbf{\Gamma}=\mathbf{x}\left(t\right)}\dot{\mathbf{x}}\left(t\right)\\&=\mathbf{u}\cdot\nabla\hat{B}\equiv\mathrm{iL}\hat{B}\end{aligned}$$

其中 L 称 p-Liouvillean，以示区别，$\mathscr{L}$ 称 f-Lioiuvillean。显然 $\mathrm{iL}\equiv\mathbf{u}\cdot\nabla$。在这里我们需要区分的是，L 中的 $\mathbf{u}\left(t\right)\equiv\mathbf{x}\left(t\right)$ 是体系某次演变的相空间轨迹，而 $\mathscr{L}$ 中的 $\mathbf{u}\left(\mathbf{\Gamma},t\right)$ 则是体系的非平衡态概率密度的相空间流体速度场。我们当然也可以讨论，体系的相空间流体对应的性质 B，即相空间流体在任一构型下，每个构型点都对应的一个 B 值形成的场 $\tilde{B}=\tilde{B}\left(\mathbf{\Gamma},t\right)$（空间描述），这时，它的时间变化率应对其作物质导数，即

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}\tilde{B}\left(\mathbf{\Gamma},t\right)&=\frac{\partial\tilde{B}\left(\mathbf{\Gamma},t\right)}{\partial t}+\mathbf{u}\left(\mathbf{\Gamma},t\right)\cdot\nabla\tilde{B}\\&=\mathbf{u}\cdot\nabla\tilde{B}=\mathrm{iL}\tilde{B}\end{aligned}$$

其中用到了 $\partial\tilde{B}/\partial t\equiv0$，因为由微观状态 $\mathbf{\Gamma}$ 到性质 B 的映射，必遵守某物理定律，而物理定律是不随时间变化的。上式中我们作了符号滥用，上式中的 $\mathrm{iL}\equiv\mathbf{u}\cdot\nabla$ 中的 $\mathbf{u}$ 是相空间流体的速度场，不是某次动运的相空间轨迹速度。但都用同一符号 L 了。

易知，对于哈密顿系，由于有 $\nabla\cdot\mathbf{u}=0$，因此 $\mathscr{L}=\mathrm{L}$。大部分教科书默认所讨论的体系是哈密顿系，因此不区分 $\mathscr{L}$ 与 L（即不区分 p-Liouvillean 与 f-Liouvillean），这是不严谨的。

0.3 Liouville 方程的形式解

Liouville 方程本身只是一个一般形式。它的解因此也可写下一般的形式，常称为 Liouvillel 方程的“形式解”（formal solution）。同样的概念也用于相变量的变化方程。具体地

$$\frac{\partial}{\partial t} f\left(\mathbf{\Gamma}, t\right) = -\mathrm{i}\mathscr{L} f \Rightarrow f\left(\mathbf{\Gamma}, t\right) = e^{-\mathrm{i}\mathscr{L}t} f\left(\mathbf{\Gamma}, 0\right)$$
$$\frac{\partial}{\partial t} B\left(t\right) = \mathrm{iL} B \Rightarrow B\left(t\right) = e^{\mathrm{iL}t} B\left(0\right)$$

其中 $\exp\left(-\mathrm{i}\mathscr{L}\mathrm{t}\right)$ 称 f-propagator，$\exp\left(\mathrm{iLt}\right)$ 称 p-propagator。按泰勒展开，我们有

$$e^{-\mathrm{i}\mathscr{L}t} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-t\right)^n}{n!} \left(\mathrm{i}\mathscr{L}\right)^n$$

从而 Liouville 方程的形式解可写为

$$f\left(\mathbf{\Gamma}, t\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(-t\right)^n}{n!} \left(\mathrm{i}\mathscr{L}\right)^n f\left(\mathbf{\Gamma}, 0\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(-t\right)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial t^n} f\left(\mathbf{\Gamma}, t\right)$$

其中又用了一次 Liouvillel 方程本身。

以下证明，$\mathscr{L}$ 与 L 互为伴随算符*，即

$$\int_{\Lambda_0} \mathrm{d}\mathbf{\Gamma} f\left(\mathbf{\Gamma}, 0\right) \mathrm{iL} B\left(\mathbf{\Gamma}, 0\right) = -\int_{\Lambda_0} \mathrm{d}\mathbf{\Gamma} B\left(\mathbf{\Gamma}, 0\right) \mathrm{iL} f\left(\mathbf{\Gamma}, 0\right)$$

这里我们用到了 $\mathscr{L}$ 的定义，即 $\mathrm{i}\mathscr{L} \equiv \mathbf{u} \cdot \nabla + \nabla \cdot \mathbf{u}$。我们有

对哈密顿系，$\mathscr{L} = \mathbf{L}$，故此时它们是厄米算符。

*Zwanzig 的书[1]eqs. (2.12) & (2.13) 的相关讨论显示这其实是散度定理。