拓广不可逆热力学简介

李述华
(福建师范大学物理系)

目前非平衡热力学已经有了很大的发展，形成了多种理论体系，例如线性不可逆热力学(简称 LIT)[1]、广义热力学(简称 GT)[2]、理性热力学(简称 RT)[3]、非线性热力学(简称 NT)[4]、涨落不可逆热力学(简称 FIT)[5] 和本文所要介绍的拓广不可逆热力学(简称 EIT)[6-8] 等. 这些非平衡热力学理论的研究对象不同，LIT 和FIT只限于线性不可逆过程，其它理论对线性和非线性的不可逆过程都适用，但各有侧重. 这些理论关于熵和热力学第二定律的处理有两类不同方法：一类是以局域平衡假设为基础(如 LIT, GT 和 FIT 等)，它有很大的局限性；另一类则不需要局域平衡假设，而用不同的方法引入非平衡熵来研究任意的非平衡态(如 RT, NT 和 EIT 等). 这些理论体系基本上可分为两类：一类是在发展中尽可能地保持 Gibbs 热力学的特点，使理论的结构有明显的物理意义(如 LIT, GT, FIT 和 EIT 等)；另一类则仿效公理式热力学的结构，以一些先验的热力学公理及后验的本构泛函(其作用类似于物态方程)出发，利用严格的数学推理来建立理论体系(如 RT 和 LT 等)，这种理论比较抽象和数学化，物理意义常常不很明确，应用起来也比较困难.

以上各种理论有很多已为我国有关学科的工作者所熟悉，多数已经有了专著. 但是，EIT 还未见有专著论述，在我国也未被人注意. 这种理论有许多特点和优点：它既不受局域平衡的限制，又有明确的物理意义，还同介观[1)]理论及微观理论密切相关，用途广泛(可适用于非线性非平衡态、有记忆过程、高频现象及涨落问题等)，用法亦易. 虽然目前仍有人对它持有异议，但现有的成就已经表明它是各种理论中较好的一种，并且还有很多工作可做.

本文介绍 EIT 的理论基础及其应用，并评述它尚待解决的一些问题.

一、EIT 的基本假设[6]

EIT 提出了两个不同于其它理论的基本假设：

(1) 第一个假设是，各种耗散流(热流、物质流、动量流等)都有自己的演化规律，它由实验和理论分析来决定. 最简单的演化方程是由麦克斯韦等人分别于 1897 年、1948 年和 1958 年提出的 MCV (Maxwell-Cattaneo-Vernotte) 方程[9-11]

$$\frac{d\boldsymbol{q}}{dt}=-\frac{1}{\tau_1}(\boldsymbol{q}+\lambda\nabla T), \tag{1}$$

$$\frac{d\boldsymbol{j}_i}{dt}=-\frac{1}{\tau_i}(\boldsymbol{j}_i+D\nabla\rho_i), \tag{2}$$

$$\frac{d\pi}{dt}=-\frac{1}{\tau_0}(\pi+\zeta\nabla\cdot\boldsymbol{u}), \tag{3}$$

$$\frac{d\overset{\circ}{\pi}}{dt}=-\frac{1}{\tau_2}[\overset{\circ}{\pi}+2\eta(\overset{\circ}{\nabla\boldsymbol{u}})^s], \tag{4}$$

其中 $\boldsymbol{q}$, $\boldsymbol{j}_i$ 分别是热流与物质流矢量，π 是标量流(粘滞压强)，$\overset{\circ}{\pi}$ 是张量流(对称的去迹的粘滞张力张量)，τ_1, τ_i, τ_0 和 τ_2 等分别为相应的流的弛豫时间，λ, D, ζ, η 分别为导热系数、扩散系数、体粘滞系数和切向粘滞系数 T, ρ, $\boldsymbol{u}$ 分别为温度、质量密度及流速，$(\overset{\circ}{\nabla\boldsymbol{u}})^s$ 为去迹并

1) 介观 (mesoscopic) 是介于宏观与微观之中的一个层次 (level)，涨落的随机理论和准热力学理论等属于此层次.

对称化后的形变速度张量. (1)—(4)式的左方为零(即流不变)时，它们回复到经典的输运定律.

这个假设的合理性是显然的，因为它们比经典的输运定律更符合实验事实. 以导热过程为例,按照 Fourier 定律 $\boldsymbol{q}=-\lambda\nabla T$, 及热力学第一定律

$$\rho\frac{\partial e}{\partial t}=\rho c_p\frac{\partial T}{\partial t}=-\nabla\cdot\boldsymbol{q}, \tag{5}$$

可得

$$\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\lambda}{\rho c_p}\nabla^2 T, \tag{6}$$

其中 e 为内能密度，c_p 为定压比热，(6) 式表示热扰动将以无限大速度传播，这显然违背实验事实. 但是,按 (1) 式和 (5) 式,得

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2}-\tau_1^{-1}\frac{\partial T}{\partial t}=-\frac{\lambda}{\tau_1\rho c_p}\nabla^2 T, \tag{7}$$

它表示热扰动以有限的速度 $c=(\lambda/\tau_1\rho c_p)^{\frac{1}{2}}$ 及一定的衰减率 τ_1^{-1} 传播,只有当弛豫时间 $\tau_1=0$ 时，(7) 式才变为 (6) 式. 对于其它的输运过程也可得到同样的结论. 这些结论都可以用实验证实,它在高频现象中特别重要.

(2) 第二个假设是，各种耗散流同 e, ρ 等局域守恒量一样都是描述局域非平衡态的独立的态参量. 因此必须假设熵密度是所有这些态参量的函数,单位体积熵为

$$S_v=S(e,\rho,\boldsymbol{j},\pi,\overset{\circ}{\pi}), \tag{8}$$

单位质量熵为

$$S_m=S(e,v,\boldsymbol{j},\pi,\overset{\circ}{\pi}), \tag{9}$$

其中 $v=\frac{1}{\rho}$ 为比容，$\boldsymbol{j}$是矢量流(包括热流，物质流和电流等).

这个假设的合理性也是很明显的. 因为，光用 e 和 ρ (它们实际上只是局域的平均值)不能充分地描述局域非平衡态. 这不仅因为它们无法反映具有同样 e 和 ρ 值的局域态的非平衡程度(它应当用耗散流的大小来表征)，还因为在第一个假设的前提下,只靠 ∇e 和 $\nabla\rho$ 等也不能决定耗散流,因此 ∇e 和 $\nabla\rho$ 也不能充分地描述非平衡程度. 另外，还可以从以下的分析直接看出令熵密度也是耗散流的函数的合理性.

我们知道，局域平衡的局域熵. 实际上就是把体积很小的某一局部 ΔV 同其它部分隔离开，并让它趋向平衡后的熵. 设 A 为最初的局域非平衡态，B 为最终的局域平衡态,它们的熵分别为 $S(A)$ 和 $S(B)$，则根据经典熵的定义，$S(B)$ 与 $S(A)$ 间应存在以下的关系

$$S(B)=S(A)+\Delta V\int_{A(t=0)}^{B(t=\infty)}\sigma dt. \tag{10}$$

以热传导过程为例(其它的过程可以类推)，在 LIT 和 GT 中，

$$\sigma=\boldsymbol{q}\cdot\nabla\frac{1}{T}=-\frac{\boldsymbol{q}}{T^2}\nabla T=\frac{\boldsymbol{q}^2}{\lambda T^2}, \tag{11}$$

所以局域平衡熵密度，$S_0(B)=\frac{S(B)}{\Delta V}=S_{eq}(e,\rho)$ 与局域非平衡熵密度 $S_v(A)=\frac{S(A)}{\Delta V}=S_{neq}$ 之间存在如下关系：

$$S_{neq}=S_{eq}(e,\rho)-\int_0^\infty\frac{\boldsymbol{q}^2(t)}{\lambda T^2}dt$$
$$=S(e,\rho,\boldsymbol{q}). \tag{12}$$

如果

$$\boldsymbol{q}(t)=\boldsymbol{q}e^{-t/\tau_1}$$

则由 (12) 式可得

$$S_{neq}=S_{eq}(e,\rho)-\frac{\tau_1}{2\lambda T^2}\boldsymbol{q}^2, \tag{13}$$

其中 $\boldsymbol{q}$ 和 $\boldsymbol{q}(t)$ 分别为初始及以后任意瞬间的热流. 当 $\boldsymbol{q}(t)$ 取其它弛豫规律时，也可得类似的结果，即 $S_{neq}-S_{eq}(e,\rho)=f(q)$ (q 的某种函数)，只有当 $\boldsymbol{q}(t)=\boldsymbol{q}\theta(-t)$ [即 $\boldsymbol{q}(0)=\boldsymbol{q}$, $q(t\neq 0)=0$] 时，才得 $S_{neq}=S_{eq}(e,\rho)$. 由以上分析可知，局域非平衡熵只有在 $\boldsymbol{q}$ 的弛豫时间为零时，才与 $\boldsymbol{q}$ 无关，并等于局域平衡熵. 然而，由于弛豫时间总是有限的(因为 ΔV 只能取得适当小，使得所包含的分子数足够多以建立局部平衡)，因此 S_{neq} 必然地也是各种耗散流的函数.

二、EIT 的非平衡熵[12,13]

根据前述的基本假设我们可以导出关于

EIT 中局域非平衡熵密度 S 的各种基本公式。

设

$$S = S(e,\ v,\ \boldsymbol{q},\ \pi,\ \overset{\circ}{\pi}), \tag{14}$$

其中耗散流只分别用 π, $\boldsymbol{q}$ 和 $\overset{\circ}{\pi}$ 来代表标量流、矢量流与张量流，张量性质与它们相同的流将与之有类似的规律可以类推，因此不一一列出。由式 (14)，可得广义的 Gibbs 方程为

$$\begin{aligned} ds &= \frac{\partial s}{\partial e}de + \frac{\partial S}{\partial v}dv + \frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{q}}\cdot d\boldsymbol{q} \\ &\quad + \frac{\partial S}{\partial \pi}d\pi + \frac{\partial S}{\partial \overset{\circ}{\pi}}:d\overset{\circ}{\pi} \\ &= T^{-1}d_e + PT^{-1}dv + vT^{-1}\boldsymbol{\alpha}_1\cdot d\boldsymbol{q} \\ &\quad + vT^{-1}\alpha_0 d\pi + vT^{-1}\overset{\circ}{\alpha}_2 : d\overset{\circ}{\pi}, \end{aligned} \tag{15}$$

其中各项微分的系数 T^{-1}, PT^{-1}, $\boldsymbol{\alpha}_1$, α_0 和 $\overset{\circ}{\alpha}_2$ 等仍是 $(e,\ v,\ \boldsymbol{q},\ \pi,\ \overset{\circ}{\pi})$ 的函数，并分别是标量、矢量或张量，它们可以由式 (15) 的全微分关系、熵平衡方程及各自变量的演化方程 (1) 至 (5)式等来定出。下面仍以热传导过程为例，说明如何具体地确定这些系数。

对于只有导热过程的系统，式 (15) 变化为

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_q de + \left(\frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{q}}\right)_e \cdot d\boldsymbol{q}, \tag{16}$$

其中

$$\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_q = T^{-1}(e,\ \boldsymbol{q}), \left(\frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{q}}\right)_e = T^{-1}v\alpha_1(e,\ \boldsymbol{q}).$$

在 $\boldsymbol{q}$ 很小的情况下，可把 $T^{-1}(e,\ \boldsymbol{q})$ 和 $\boldsymbol{\alpha}_1(e,\boldsymbol{q})$ 分别展开为 $\boldsymbol{q}$ 的幂级数，考虑到展开式中各量的张量性质关系及各项应是 $\boldsymbol{q}$ 的函数，并略去高阶微量，得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_q &= T^{-1}(e,\ \boldsymbol{q}) = T^{-1}(e) \\ &\quad + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 T^{-1}}{\partial \boldsymbol{q}^2}\boldsymbol{q}^2 + 0(q^4) \\ &= T_{eq}^{-1} + a(e)q^2 \end{aligned} \tag{17}$$

和

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{q}}\right)_e &= VT^{-1}(e,\ \boldsymbol{q})\boldsymbol{\alpha}_1(e,\ \boldsymbol{q}) \\ &\simeq vT^{-1}(e,\ q)\alpha(e)\boldsymbol{q} + 0(q^5) \\ &\simeq T_{eq}^{-1}(e)\alpha(c)v\boldsymbol{q} + 0(q^3) \\ &\simeq T_{eq}^{-1}(e)\alpha(e)v\boldsymbol{q}. \end{aligned} \tag{18}$$

由全微分关系可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}}\frac{\partial S}{\partial e} &= \frac{\partial^2 T^{-1}}{\partial q^2}\boldsymbol{q} = v\boldsymbol{q}\frac{\partial T_{eq}^{-1}\alpha(e)}{\partial e} \\ &= \frac{\partial}{\partial e}\frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{q}}, \end{aligned}$$

所以有

$$\frac{\partial^2 T^{-1}}{\partial q^2} = v\frac{\partial T_{eq}^{-1}\alpha(e)}{\partial e}. \tag{19}$$

由上可得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_q &= T^{-1}(e,\ \boldsymbol{q}) = T_{eq}^{-1}(e) \\ &\quad + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial e}[VT_{eq}^{-1}(e)\alpha(e)]q^2, \end{aligned} \tag{20}$$

和

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{q}}\right)_e &= T^{-1}(e,\ q)\alpha(e)v\boldsymbol{q} \\ &\simeq T_{eq}^{-1}(e)\alpha(e)v\boldsymbol{q}. \end{aligned} \tag{21}$$

以上两式中还有一个因子 $\alpha(e)$ 待定。

要确定 $\alpha(e)$，需要由熵产生 σ 的基本方程（在线性近似下，$\sigma = \mu q^2$）：

$$\begin{aligned} \sigma &= \rho\dot{S} + \nabla\cdot\boldsymbol{J}_s = \mu q^2 \\ &= \rho\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_q \dot{e} + \rho\left(\frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{q}}\right)_e \dot{\boldsymbol{q}} \\ &\quad + \nabla\cdot(T^{-1}\boldsymbol{q}), \end{aligned} \tag{22}$$

以及 e 与 $\boldsymbol{q}$ 的演化方程：

$$\rho\dot{e} = -\nabla\cdot\boldsymbol{q}, \tag{23}$$

$$\dot{\boldsymbol{q}} = -\tau_1^{-1}(\boldsymbol{q} + \lambda\nabla T). \tag{24}$$

与等式 (20)、(21) 联立起来，即可解得

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{\alpha} &= -\tau_1(\lambda T)^{-1} \simeq -\tau_1(\lambda T_{eq})^{-1}, \\ \mu &= -\alpha(\tau_1 T)^{-1} = (\lambda T_{eq}^2)^{-2}. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

把式 (25) 代入式 (20) 和 (21)，得

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{q}}\right)_e &= -\tau_1(\lambda T_{eq}^2)^{-1}v\boldsymbol{q} = -a(e,\ v)\boldsymbol{q}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_q &= T^{-1}(e,\ \boldsymbol{q}) = T_{eq}^{-1} - \frac{1}{2} \\ &\quad \times \frac{\partial \alpha(e,\ v)}{\partial e}q^2. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

把式 (26) 代入式 (16) 中后进行积分，得

$$S = S_{eq}(e) - \frac{\tau_1 v}{2\lambda T_{eq}^2}\boldsymbol{q}^2. \tag{27}$$

由式 (20) 和 (27) 可知，非平衡温度 $T(e, \boldsymbol{q})$ 和非平衡熵 $S(e, \boldsymbol{q})$ 都不同于局域平衡的情况，而且 τ_1 与 $\boldsymbol{q}$ 愈大，差异也愈大．但是，当 $\tau_1=0$ 时，它们又等同于局域平衡的情况，这些规律都是很合理的．

对其它非平衡过程，也可以按类似的方法求出非平衡熵．

EIT 的非平衡熵还可以用另一种方法推出[6]．EIT 的规律依赖于流的演化方程，确定了演化方程也就知道了流的弛豫规律． 例如，按 (1)—(4) 式演化的流就是按 $e^{-t/\tau}$ 的规律弛豫的．知道了流的弛豫规律后，只要规定熵产生密度 σ 与流的关系（例如按线性律导热过程的 $\sigma = \mu q^2 = q^2/\lambda T^2$），则可以由式 (10) 直接求出 S． 对于导热过程的例子，用这种方法求 S 已在上面计算过了[参看式 (11)—(13)]．

必须注意，以上计算的非平衡熵，实际上都用到了热力学力 x 与流 i 间的线性关系（这反映在 $\sigma = xq = \mu q^2$ 上），因此它只适用于线性的非平衡区． 要推出在非线性区的非平衡熵，$x = f(j)$，$\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)$，$\left(\frac{\partial S}{\partial j}\right)$ 等的展开式及流的演化方程中都应保留更高次的项（求法是一样的），而随着这些式子中非线性项的增加，非平衡熵将变得越来越复杂[6]． 这种情况是符合要求的，非常合理的，因为这样的非平衡熵不但能充分地反映状态的非平衡态程度，而且也能自己确定自身的适用范围与精确度．

以上的非平衡熵公式，对于一些特殊的模型也可以由微观理论导出[14]．

三、耗散流的演化方程[6,15]

从前面的分析可知，耗散流的演化方程(即其弛豫规律)是 EIT 要考虑的重要问题，也是 EIT 理论基础之一． 前面也介绍了 Maxwell-Canttaneo-Vernotte 所提出一种演化方程，并指出它是根据经验得出的，而且只是一阶近似的．由于这个问题很重要，下面我们将对此问题进行系统的讨论分析．

首先要指出的是，从宏观理论上看，流的演化规律是同非平衡熵密度 S 及熵产生密度 σ 的规律密切相关，互相制约的，这点从本文第二部分内容的分析已可看到一些．为了更明确地说明这个问题，现在反过来从熵产生密度 σ 的规律来导出流的演化方程． 以下用 $\dot{A} = \frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \boldsymbol{u}\cdot\nabla A$ 表示任一物理量 A 的实质导数，其中 $\boldsymbol{u}$ 为物体上观察点的速度．

仍从式 (15) 出发，得

$$\dot{S} = T^{-1}\dot{e} + PT^{-1}\dot{v} + vT^{-1}\boldsymbol{\alpha}_1\cdot\dot{\boldsymbol{q}} + vT^{-1}\alpha_0\dot{\pi} + V\overset{\circ}{\alpha}_2 : \overset{\circ}{\dot{\pi}}. \tag{28}$$

在 $\boldsymbol{q}$, π 和 $\overset{\circ}{\pi}$ 很小时，$\boldsymbol{\alpha}_1$, α_0 和 $\overset{\circ}{\alpha}_2$ 等展开为 $\boldsymbol{q}$, π 和 $\overset{\circ}{\pi}$ 的幂级数后，可以只保留线性项．在考虑到各量的张量性质的关系后，可令

$$\boldsymbol{\alpha}_1 = \alpha_{10}\boldsymbol{q},\quad \alpha_0 = \alpha_{00}\pi,\quad \overset{\circ}{\alpha}_2 = \alpha_{20}\overset{\circ}{\pi}, \tag{29}$$

其中 α_{10}, α_{00}, α_{20} 等仍是 (e, v) 的函数(是与 e, v 量级相当的量)．同时可取熵流

$$\boldsymbol{J}_s = \frac{1}{T}\boldsymbol{q} + \beta_{01}\pi\boldsymbol{q} + \beta_{10}\overset{\circ}{\pi}\cdot\boldsymbol{q}, \tag{30}$$

其中 β_{01} 与 β_{10} 也只是 (e, v) 的函数． 上式右边第二，三项是二阶微量，是对第一项的修正．

把以上诸式代入熵产生密度 σ 的基本公式

$$\sigma = \rho\dot{S} + \nabla\cdot\boldsymbol{J}_s, \tag{31}$$

并注意到

$$\dot{e} + P\dot{v} = -\frac{1}{\rho}[\nabla\cdot\boldsymbol{q} + \pi\nabla\cdot\boldsymbol{u} + \overset{\circ}{\pi}:\nabla\boldsymbol{u}], \tag{32}$$

可得

$$\begin{aligned}\sigma = {} & \pi[\beta_{01}\nabla\cdot\boldsymbol{q} - T^{-1}\nabla\cdot\boldsymbol{u} + T^{-1}\alpha_{00}\dot{\pi}] \\ & + \boldsymbol{q}\cdot[\nabla T^{-1} + T^{-1}\alpha_{10}\dot{\boldsymbol{q}} + \beta_{01}\nabla\pi \\ & + \beta_{10}\nabla\cdot\overset{\circ}{\tau}] + \overset{\circ}{\pi}:[-T^{-1}(\overset{\circ}{\nabla}\boldsymbol{u})^s \\ & + T^{-1}\alpha_{20}\dot{\overset{\circ}{\pi}} + \beta_{10}(\overset{\circ}{\nabla}\boldsymbol{q})^s] \\ = {} & X_0\pi + \boldsymbol{X}_1\cdot\boldsymbol{q} + \overset{\circ}{X}_2:\overset{\circ}{\pi} = \sum_i X_i J_i.\end{aligned} \tag{33}$$

在取线性律下，并考虑到张量性质的关系，可令

$$X_0 = \mu_{01}\tau,\ \boldsymbol{X}_1 = \mu_{11}\boldsymbol{q},\ \overset{\circ}{X}_2 = \mu_{21}\overset{\bullet}{\pi}, \quad (34)$$

其中 μ_{01}, μ_{11}, μ_{21} 等量也是 (e, v) 的函数，而且根据 $\sigma > 0$ 的要求，可知它们都是正数．把式 (34) 与 (33) 对比，得

$$\left.\begin{aligned} &\mu_{01}\pi = \beta_{01}\nabla\cdot\boldsymbol{q} - T^{-1}\nabla\cdot\boldsymbol{u} + T^{-1}\alpha_{00}\dot{\pi}, \\ &\mu_{11}\boldsymbol{q} = \nabla T^{-1} + T^{-1}\alpha_{10}\boldsymbol{q} + \beta_{01}\nabla\pi \\ &\qquad + \beta_{10}\nabla\cdot\overset{\circ}{\pi}, \\ &\mu_{21}\overset{\circ}{\pi} = -T^{-1}(\overset{\circ}{\nabla\boldsymbol{u}})^s + T^{-1}\alpha_{20}\overset{\circ}{\pi} \\ &\qquad + \beta_{10}(\overset{\circ}{\nabla\boldsymbol{q}})^s. \end{aligned}\right\} (35)$$

由此即得

$$\left.\begin{aligned} &\dot{\pi} = \alpha_{00}^{-1}T[\mu_{01}\pi + T^{-1}\nabla\cdot\boldsymbol{u} - \beta_{01}\nabla\cdot\boldsymbol{q}], \\ &\dot{\boldsymbol{q}} = \alpha_{10}^{-1}T[\mu_{11}\boldsymbol{q} + T^{-2}\nabla T - \beta_{01}\nabla\pi \\ &\qquad - \beta_{10}\nabla\cdot\overset{\circ}{\pi}] \\ &\dot{\overset{\circ}{\pi}} = \alpha_{20}^{-1}T\,[\mu_{21}\overset{\circ}{\pi} + T^{-1}(\overset{\circ}{\nabla\boldsymbol{u}})^s \\ &\qquad - \beta_{10}(\overset{\circ}{\nabla\boldsymbol{q}})^s]. \end{aligned}\right\} (36)$$

式 (36) 就是在线性近似下的流的演化方程的一般形式，它完全由 S 及 σ 的规律所决定．

式 (36) 中的系数 μ, α 等可由同经典输运定律及 (1)—(4) 式的对应关系来定出．即当 $\dot{\pi}, \dot{\boldsymbol{q}}, \dot{\overset{\circ}{\pi}} = 0$ 时，对于纯导热过程($\pi = 0, \overset{\circ}{\pi} = 0$)，由上式应得 $\boldsymbol{q} = -\lambda\nabla T$; 对于无热传导过程 ($\boldsymbol{q} = 0$)，由上式应得 $\pi = -\rho\nabla\cdot\boldsymbol{u}$ 和 $\overset{\circ}{\pi} = -2\eta(\overset{\circ}{\nabla\boldsymbol{u}})^s$．当 $\dot{\pi}$, $\dot{\boldsymbol{q}}$, $\dot{\overset{\circ}{\pi}} \neq 0$ 时，对于纯导热过程，由上式应得式 (1)；对于无热传导的过程，由上式应分别得式 (3) 和 (4)．根据这些对应的关系，易得 $\mu_{01} = (\rho T)^{-1}$, $\mu_{11} = (\lambda T^2)^{-1}$, $\mu_{21} = (2\eta T)^{-1}$, $\alpha = -\tau_0\rho^{-1}$, $\alpha_{10} = -\tau_1(\lambda T)^{-1}$, $\alpha_{21} = -\tau_2(2\eta)^{-1}$．$\beta_{01}$ 和 β_{10} 因无经典的对应，只能靠实验来确定．

必须注意，式 (36) 也只适用于线性非平衡区．但是，这种理论体系同非平衡熵一样很容易推广到任意远离平衡的非平衡区．为此，只要在式 (29)，(30) 和 (34) 中增加适当多的非线性项就行，虽然计算要复杂得多，但处理的方法是相同的．因此，这种理论体系不但能充分地描述非平衡态，而且能指出自身的适用范围．

四、EIT 的微观理论基础

EIT 的两个基本假设还可以从微观理论上给与论证．但是迄今还只是就一些特殊的模型给出了证明，或者还只能提出一些基本思想，因此只能说它已经找到了一定的微观理论根据．

第一个从微观理论上得到类似结果的是 Grad (1949)．他用 Boltzmann 方程研究稀薄的单原子气体的非平衡行为，把微观分布函数各次矩的前 13 个矩作为独立变量，建立了有名的 13 矩方程[14]．这头 13 个矩包括 5 个慢变的守恒量及 8 个快变的非守恒量（即各种耗散流）．这种方法不同于求解 B 方程的 Chapman-Enskog 方法，它是通过一种推广的分布函数来描述气体的非平衡态，这种分布函数中以局域 Maxwell 分布的形式依赖于守恒量密度，并且包含着各种快变量(耗散流)的线性组合，组合的系数 α 仍可以是分子速度及热力学量的函数．由此可得，这些非守恒的快变量遵从弛豫型的方程，其弛豫时间依赖于分子的模型，并可得到与式 (15) 相似的非平衡熵的广义 Gibbs 公式，其中的未知系数也可以从具体的分子模型算出[15]．

S. Simons (1973 和 1975) 利用定义特殊的算符及内积运算的方法，就特殊的碰撞模型求解 Boltzmarm 方程，得出声子系统一维热流 q 的演化方程(准确到三阶微量)[16]为

$$\tau_1\frac{\partial q}{\partial t} = -q - K\frac{\partial T}{\partial x} - \frac{4}{15}l^2K\frac{\partial^3 T}{\partial x^3} \quad (37)$$

其中 $K = \lambda/\rho c_p$ 为导热率，l 为分子平均自由程，广义 Gibbs 方程为

$$T\frac{ds}{dt} = \frac{dl}{dt} + \tau_1 T^{-1}\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial q}{\partial t} - \tau^2T^{-2}\frac{\partial^2 T}{\partial x\partial t}\frac{\partial q}{\partial t}, \quad (38)$$

略去两式右边第三项，则与 EIT 的式子形式上是一致的．Simons (1975 和 1978) 又进一步用 Fourier 变换求解以上问题，得出了声子系统的色散关系与碰撞模型的关系，证明对于不同的

模型上述公式中的修正项的系数有差异，并就一些特殊模型算出了有关系数的数值[16].

另一种微观理论的推导方法是由 Nettleton (1964) 提出的[17]，他推广了 Zwanzig 用来从刘维方程推导精确的动力学方程的投影算符方法，把原来只考虑偶宇称(时间反演不变)的相函数$\{A_j(\Gamma)\}$(其系综平均就是宏观变量$\{\alpha_j\}$)，推广为也包括了奇宇称(时间反演反对称)的相函数$\{\dot{A}_j(\Gamma)\}$(它的系综平均为宏观变量$\{\dot{\alpha}_j\}$). 按照 Onsager-Machlup 的不可逆热力学方案[18]，$\{\alpha_j\}$ 对应于各种局域守恒量的密度及其它的准运动常数，而$\{\dot{\alpha}_j\}$则对应于非守恒变量或流. Nettleton 引入的基本假设是分布函数对于偶宇称的量在相空间中是微正则分布的（即这些量是运动常数)，而对于奇宇称的量在相空间中则是高斯分布的(即是随运动而迅速衰减的). 他就此提出了一套计算方案，其结果可以同样成为 EIT 的微观基础. 但是这种分析推导由于存在一些未解决的困难，尚未最后完成[6].

从上面的介绍可知，EIT 的基本假设可以从微观理论得到证明，但是还有许多问题要进一步解决. 第一种和第二种的证明方法，一方面有很大的局限性（因为 B 方程只适用于稀薄的单原子分子气体，而这些证明中还对分子碰撞的模型作了种种限制性假设)；另一方面，所得的结果同 EIT 的关系式并不完全一致. 第三种证明的方法虽然普遍，但还要克服困难，解决一些问题. 尽管如此，如果我们考虑到 LIT 也存在着类似的问题，而不失为一种普遍而有用的理论，就可以从以上的初步证明中，相信 EIT 是正确的. 即使微观证明没有最后完成，也可以从已知的具有不能忽略的弛豫时间的系统(如粘弹性固体、流变液体和可极化的介质等)的实验与理论的对比来检验其正确性.

五、EIT 的应用例子

EIT 与 LIT 及 GT 等的区别主要是在非定常的情况显示出来，而且过程变化越快，差异将越大（在定常的情况，尽管非平衡熵还是不同的，但流的演化方程将等同于经典的输运定律). 因此，EIT 不但能解决 LIT 及 GT 所能解决的问题，并可得出不同的结论，更重要的是它可用来研究 LIT 及 GT 等不适用的高频过程及有记忆过程. 下面举例说明之.

1. 连续介质中的波动

研究连续介质中的波动（机械波及热波)，就是要在热力学基本关系及定解条件的限制下求解 ρ, ρe, $\rho \boldsymbol{u}$ 及 π, $\boldsymbol{q}$, $\overset{\circ}{\pi}$ 等的演化方程[19-21]:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{u})=0,\\&\rho\frac{\partial\boldsymbol{u}}{\partial t}+\rho\boldsymbol{u}\cdot\nabla\boldsymbol{u}\\&\qquad=-\nabla P-\nabla(\overset{\circ}{\pi}+\pi\mathbf{I}),\\&\rho\frac{\partial l}{\partial t}+\rho\boldsymbol{u}\cdot\nabla l+\nabla\cdot\boldsymbol{q}\\&\qquad+P\nabla\cdot\boldsymbol{u}+\pi\nabla\cdot\boldsymbol{u}+\overset{\circ}{\pi}:\nabla\boldsymbol{u}=0,\end{aligned}\right\}\tag{39}$$

其中 $\overset{\circ}{\pi}$ 为切向粘滞张力张量，π 为粘滞压强标量.

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial\pi}{\partial t}=-\tau_0^{-1}[\pi+\zeta\nabla\cdot\boldsymbol{u}\\&\qquad-(\zeta T)\beta_{01}\nabla\cdot\boldsymbol{q}],\\&\frac{\partial\boldsymbol{q}}{\partial t}=-\tau_1^{-1}[\boldsymbol{q}+\lambda\nabla T-(\lambda T^2)\\&\qquad\times(\beta_{01}\nabla\pi+\beta_{10}\nabla\cdot\overset{\circ}{\pi}],\\&\frac{\partial\overset{\circ}{\pi}}{\partial t}=-\tau_2^{-1}[\overset{\circ}{\pi}+2\eta(\overset{\circ}{\nabla}\boldsymbol{u})^s\\&\qquad-(2\eta T)\beta_{10}(\overset{\circ}{\nabla}\boldsymbol{q})^s].\end{aligned}\right\}\tag{40}$$

通常研究的是相对某种定态的微扰的传播. 在求解前，可先把有关的参量变换为微扰量$\{\xi_1\}$，并把有关的方程线性化，或根据定解条件作某些简化. 求解时，可以设$\{\xi_1\}$取行波解:

$$\xi_1=\xi_{10}e^{i(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})}.\tag{41}$$

把式 (41) 代入简化后的方程组 (39) 和(40) 就可以确定出色散关系 $\omega=\omega(\boldsymbol{k})$ 及波速 $c=\dfrac{d\omega}{d\boldsymbol{k}}$. 这些求法与经典理论是一样的，差别只是在于基本方程组不同. 而由于方程组的不同，在 EIT 中及经典理论中的波动可能出现

以下的差别:

(1) 出现了由于耗散流的扰动导致的热波(温度、浓度及变形速度的波动).

前面已经指出,在经典理论中,上述的热扰动都是以无限大的速度传播、而在 EIT 的假设下,热扰动将以有限的速度传播,波速有赖于有关流的弛豫时间及其它物性. 又在经典理论中,在流体介质内部不可能出现横向的速度波,因为横向速度 $\boldsymbol{u}_t$(与 $\overset{\circ}{\nabla}\boldsymbol{u}$ 一样)也遵循着同扩散过程一样的方程,因此也可以无限大速度传播[20].而在 EIT 的假设下,u_t 也将以有限的波速传播[21].

(2) 可以更好地解释在极低温下液体中可能出现的"第二声"(温度波)的现象,在这种现象中的热波,可以使热量从低温区流向高温区. 在 LIT 中,这种过程的瞬时熵产生密度

$$\sigma = -\frac{\dot{\boldsymbol{q}}\cdot\nabla T}{T^2},$$

可以取负值. 这违背了热力学第二定律. 而在 EIT 中,

$$\sigma = -\frac{\boldsymbol{q}\cdot\nabla T}{T^2} - \frac{\tau_1}{\lambda T^2} - \frac{\tau_1}{\lambda T^2}\boldsymbol{q}\cdot\frac{d\boldsymbol{q}}{dt},$$

只要 $\boldsymbol{q}$ 和 $\dot{\boldsymbol{q}}$ 取适当的数值,即使 $\boldsymbol{q}$ 与 ∇T 同向,也可能维持 $\sigma\geqslant 0$[12,22].

(3) 由于 EIT 与 LIT 的基本方程有差异,所以即使对于在经典理论中也存在的那些波动,在 EIT 理论所得的波型,波速及色散关系等都与经典的情况有不同或有新的修正,这在高频的情况(如超声等)尤为显著[17,21,23].

2. 在涨落理论中的应用[6,7,12,24]

众所周知,熵在宏观理论中起着重要的作用,一方面它根据热力学第二定律的要求限制了各种本构方程(如各种态参量的演化方程)的可能的形式,另一方面它包含着涨落的信息.

把 EIT 的非平衡熵 S [式 (15)] 用于分析围绕平衡态的涨落,可以直接得出各种耗散流的涨落关联矩,而不需用间接的方法去推求.根据关于涨落几率的 Einstein 公式及广义 Gibbs 公式 (15),可得围绕平衡态的涨落 (δe, δv, $\delta\boldsymbol{q}$, $\delta\pi$, $\delta\overset{\circ}{\pi}$) 的几率[6].

$$\begin{aligned}
\omega(\delta e,\delta v,\delta\boldsymbol{q},\delta\pi,\delta\overset{\circ}{\pi}) &= A\exp\frac{\Delta S}{k}\\
&= A\exp\left(\frac{\delta^2 S}{2k}\right)\\
&= A\exp\left\{\frac{1}{2k}\left[\frac{\partial^2 S}{\partial e^2}(\delta e)^2+\frac{\partial^2 S}{\partial v^2}(\delta v)^2\right.\right.\\
&\quad +2\frac{\partial^2 S}{\partial e\partial v}\delta e\delta v-\frac{\tau_1 v}{\lambda T^2}(\delta\boldsymbol{q})^2\\
&\quad \left.\left.-\frac{\tau_0 v}{\zeta T}(\delta\pi)^2-\frac{\tau_2 v}{2\eta T}\delta\overset{\circ}{\pi}:\delta\overset{\circ}{\pi}\right]\right\},
\end{aligned}\qquad (42)$$

式中的系数 $\frac{\tau_1 v}{\lambda T^2}$, $\frac{\tau_0 v}{\zeta T}$ 和 $\frac{\tau_2 v}{2\eta T}$ 等在涨落中视为常数. 另外,已设快变的流涨落间及它们与慢变的守恒量涨落 δe, δv 间不存在关联(这点可以从 $\delta^2 S$ 的式子计算来直接证明,因为有关系数都是在平衡态取值的). 从式 (42) 易得流的涨落关联矩为

$$\left.\begin{aligned}
\langle\delta q_i\delta q_j\rangle &= \frac{k\lambda T^2}{\tau_1 v}\delta_{ij},\\
\langle\delta\pi\delta\pi\rangle &= \frac{k\zeta T}{\tau_0 v},\\
\langle\delta\overset{\circ}{\pi}_{ij}\delta\overset{\circ}{\pi}_{kl}\rangle &= \frac{k\eta T}{\tau_2 v}\Delta_{ijkl},
\end{aligned}\right\}\qquad (43)$$

其中

$$\Delta_{ijkl} = \left(\delta_{il}\delta_{jk}+\delta_{ik}\delta_{jl}-\frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}\right).$$

由式 (42) 得出的守恒量的涨落 δe, δv 的关联矩与经典的理论相同. 式 (43) 的结果在经典理论中虽然也可以通过 $\delta\boldsymbol{q}$, $\delta\pi$ 和 $\delta\overset{\circ}{\pi}$ 等与 δe, δv 的关系从 $\langle\delta e\delta e\rangle$ 和 $\langle\delta v\delta v\rangle$ 中间接地导出来,但是计算是比较麻烦的. 而从式 (42) 不但可以直接而容易地得到式 (43),而且给出了各种流(标量流、矢量流和张量流)的涨落的统一公式,例如式中的 $\boldsymbol{q}$ 也可以是电流,这时相应地须以电导率 σ 代替热导系数 λ).

式 (43) 通过相应的流的涨落关联把 λ 与 τ_1, ζ 与 τ_0, η 与 τ_2 联系起来,它们正是 Green-Kubo 公式在涨落按指数律衰减的特殊情况下的结果.

把 EIT 用于围绕非平衡态的涨落,也将

得出一些新结论．我们可以假设关于涨落几率的 Einstein 公式，对于离平衡不太远的非平衡定态同样适用，这点文献［12］已就特殊的情况做了证明．与平衡态的情况不同，对于围绕非平衡定态的涨落，慢变量 e，v 与快变量 $\boldsymbol{q}$，π，$\overset{\circ}{\pi}$ 的涨落间存在关联，这是由于现在 $\delta^2 S$ 的展开式的各项系数是在非平衡定态取值而不再为零．以固体中的热传导为例[12]，这时

$$w(\delta e,\delta\boldsymbol{q})=A\exp\left\{-\frac{1}{2k}\left[\frac{\partial^2 S}{\partial e^2}(\delta e)^2+\frac{\partial^2 S}{\partial q^2}(\delta\boldsymbol{q})^2+2\frac{\partial^2 S}{\partial e\partial\boldsymbol{q}}\cdot\delta e\delta\boldsymbol{q}\right]\right\}. \quad (44)$$

从式(26)，

$$\frac{\partial S}{\partial\boldsymbol{q}}=-a(e,v)\boldsymbol{q},$$

$$\frac{\partial S}{\partial e}=T_{eq}^{-1}-\frac{1}{2}\frac{\partial a(e,v)}{\partial e}q^2,$$

$$a(e,v)=\tau_1 v(\lambda T_{eq}^2)^{-1}.$$

可得

$$\left.\frac{\partial^2 S}{\partial\boldsymbol{q}^2}\right|_0=-a(e,v)=-\tau_1 v(\lambda T_{eq}^2)^{-1}, \quad (45)$$

$$\left.\frac{\partial^2 S}{\partial e^2}\right|_0=\frac{\partial T_{eq}^{-1}}{\partial e}-\frac{1}{2}\frac{\partial^2 a}{\partial e^2}q_0^2=(cT_{eq}^2)^{-1}-\frac{\lambda^2}{2}(\nabla T_{eq})^2\frac{\partial^2 a}{\partial e^2}, \quad (46)$$

$$\left.\frac{\partial^2 S}{\partial e\partial\boldsymbol{q}}\right|_0=-\boldsymbol{q}_0\frac{\partial a}{\partial e}=-\lambda(\nabla T_{eq})_0\frac{\partial a}{\partial e}. \quad (47)$$

以上已近似地令 $\boldsymbol{q}_0=-\lambda(\nabla T)_0\simeq-\lambda(\nabla T_{eq})$．把式(45)—(47)代入(44)，得

$$w(\delta e,\delta\boldsymbol{q})=A\exp\left\{-\frac{1}{2k}\left[(cT_{eq}^2)^{-1}+\frac{\lambda^2}{2}(\nabla T_{eq})_0^2\frac{\partial^2 a}{\partial e^2}\right](\delta e)^2+a(\delta\boldsymbol{q})^2-2\lambda\left(\frac{\partial a}{\partial e}\right)(\nabla T_{eq})_0\cdot\delta\boldsymbol{q}\delta e\right\}. \quad (48)$$

由此可得

$$\langle\delta e\delta e\rangle=kcT_{eq}^2[1+A(\nabla T_{eq})_0^2]^{-1}; \quad (49)$$

$$\langle\delta q_i\delta q_j\rangle=\left(\frac{k\lambda T_{eq}^2}{\tau_1 v}\right)\left[\delta_{ij}+\left(\frac{\lambda^2 cT_{eq}^2}{2}\right)\left(\frac{\partial^2 a}{\partial e^2}\right)\times\left(\frac{\partial T_{eq}}{\partial x_i}\right)_0\left(\frac{\partial T_{eq}}{\partial x_j}\right)_0\right]\cdot[1+A(\nabla T_{eq})_0^2]^{-1}; \quad (50)$$

$$\langle\delta e\delta q_j\rangle=k\lambda^2 cT_{eq}^4(\tau_1 v)^{-1}\left(\frac{\partial a}{\partial e}\right)\left(\frac{\partial T_{eq}}{\partial x_i}\right)_0\times[1+A(\nabla T_{eq})_0^2]^{-1}$$

$$A=\lambda^2 cT_{eq}^2\left[\frac{1}{2}\frac{\partial^2 a}{\partial e^2}-\frac{1}{a}\left(\frac{\partial a}{\partial e}\right)^2\right]. \quad (51)$$

在 $\delta\boldsymbol{q}$ 平行于 $(\nabla T_{eq})_0$，又 $(\nabla T_{eq})_0$ 较小的情况下，可以把 $[1+A(\nabla T_{eq})_0^2]^{-1}$ 展开为 $(\nabla T_{eq})_0^2$ 的幂级数，并只保留一次项．把以上结果用到固体电介质和金属中都可以．当 (ΔT_{eq})．或 $\boldsymbol{q}_0$ 达到某临界值 $(\nabla T_{eq})_0^2=-A^{-1}$ 时，以上三种关联矩都趋于无限大，这时将出现某种相变．可以期待从实验中观察到这种现象．

文献［23］还用同样的方法研究了导电体中电流的涨落问题，得出了一些新的结论．

3. 对于有记忆系统的应用[6]

在“一、”中已经指出，局域平衡假设只在耗散流的弛豫时间为零时才是正确的，因此 LIT 与 GT 等只能处理对各种“驱动力”的响应是瞬时的，即无记忆的系统．但事实上各种系统对“驱动力”的响应由于存在某种惯性总有所滞后，这种滞后效应在高频现象中是极为突出的，因此 LIT 和 GT 实际上只能适用定常的或似稳(低频)的非平衡态．

EIT 由于考虑到流的弛豫时间，所以它的理论体系可以容纳各种的记忆效应．例如，由 MCV 方程描述的耗散流按指数律 $(\sim e^{-t/\tau})$ 弛豫，对于这样的系统由式(43)易得围绕平衡态流涨落的关联矩为

$$\left.\begin{aligned}&\langle\delta q_i(t)\delta q(t+t')\rangle=\frac{k\lambda T^2}{\tau_1 v}\delta_{ij}\exp(-|t'|/\tau_1),\\&\langle\delta\pi(t)\delta\pi(t+t')\rangle=\frac{k\zeta T}{\tau_0 v}\exp(-|t'|/\tau_0),\\&\langle\delta\overset{\circ}{\pi}_{ij}(t)\delta\overset{\circ}{\pi}_{kl}(t+t')\rangle=\frac{k\eta T}{\tau_2 v}\Delta_{ijkl}\exp(-|t'|/\tau_2).\end{aligned}\right\} \quad (52)$$

当以上各式中的 $\tau\to 0$ 时，以上的关联矩又回复到 Landau-Lifshitz 和 Fox-Uhlenbeck 的经

典结果[25]，（但 EIT 中涨落的空间关联仍是白谱，即 δ 函数型的），

记忆函数也可以取更一般的形式

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{q}(t) &= -\int_0^t \lambda(t-t')\nabla T(t')dt', \\ \pi(t) &= -\int_0^t \zeta(t-t')\nabla\cdot\boldsymbol{u}(t')dt', \\ \overset{\circ}{\pi}(t) &= -\int_0^t 2\eta(t-t')[\nabla\overset{\circ}{\boldsymbol{u}}(t')]^s dt'.\end{aligned}\right\}\quad(53)$$

当 $\lambda(t-t')$，$\zeta(t-t')$，$\eta(t-t')\sim\exp(-|t-t'|/\tau)$ 时，由以上各式可得 MCV 方程． 根据涨落的准热力学理论，当 $dS=\sum_i X_i dY_i$ 时

$$\langle\delta X_i\delta X_j\rangle = -k\left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_j}\right). \quad (54)$$

在线性不可逆的情况下，可取

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{q^2}{\lambda T^2}+\frac{\pi^2}{2\zeta T}+\frac{\overset{\circ}{\pi}:\overset{\circ}{\pi}}{2\eta T} \\ &\simeq -T^{-2}\boldsymbol{q}\cdot\nabla T - T^{-1}\pi\nabla\cdot\boldsymbol{u} \\ &\quad - T^{-1}\overset{\circ}{\pi}:(\overset{\circ}{\nabla\boldsymbol{u}})^s. \quad (55)\end{aligned}$$

所以，按照式 (10) 得

$$\begin{aligned}dS &= S(e,v,\boldsymbol{q},\pi,\overset{\circ}{\pi}) - S_{eq}(e,v) \\ &= -v\int_0^\infty \sigma dt = vT^2\int_0^\infty \nabla T(t)\cdot\boldsymbol{q}(t)dt \\ &\quad + vT^{-1}\int_0^\infty \pi(t)\nabla\cdot\boldsymbol{u}(t)dt \\ &\quad + vT^{-1}\int_0^\infty \overset{\circ}{\pi}(t):[\nabla\overset{\circ}{\boldsymbol{u}}(t)]^s dt. \quad (56)\end{aligned}$$

由式 (56) 可知，与 $\boldsymbol{q}(t')$，$\pi(t')$ 和 $\overset{\circ}{\pi}(t')$ 对应的共轭热力学量分别是 $vT^{-2}\nabla T(t')$，$vT^{-1}\nabla\cdot\boldsymbol{u}(t')$ 和 $vT^{-1}[\nabla\overset{\circ}{\boldsymbol{u}}(t')]^s$，因此可得

$$\left.\begin{aligned}\langle\delta q(t)\delta q(t')\rangle &= -\frac{kT^2}{v}\frac{\partial q(t)}{\partial\nabla T(t')} \\ &= \frac{kT^2}{v}\lambda_{ij}(t-t'), \\ \langle\delta\pi(t)\delta\pi(t')\rangle &= -\frac{kT}{v}\frac{\partial\pi(t)}{\partial\nabla\cdot\boldsymbol{u}(t')} \\ &= \frac{kT}{v}\zeta(t-t'), \\ \langle\delta\overset{\circ}{\pi}(t)\delta\overset{\circ}{\pi}(t')\rangle &= -\frac{kT}{v}\frac{\partial\overset{\circ}{\pi}(t)}{\partial(\nabla\overset{\circ}{\boldsymbol{u}}(t'))^s} \\ &= \frac{kT}{v}\Delta_{ijkl}\eta(t-t').\end{aligned}\right\}\quad(57)$$

（注意：上式中的求导是泛函导数）．

如果记忆时间很短， 在此期间 ∇T，$\nabla\boldsymbol{u}$，$(\overset{\circ}{\nabla u})^s$ 等都可看成常数，则

$$\left.\begin{aligned}q(t) &= -\left(\int_0^\infty \lambda(t')dt'\right)\nabla T(t) \\ &= -\lambda\nabla T(t), \\ \pi(t) &= -\left(\int_0^\infty \zeta(t')dt'\right)\nabla\cdot\boldsymbol{u}(t) \\ &= -\zeta\nabla\cdot\boldsymbol{u}(t) \\ \overset{\circ}{\pi}(t) &= -\left(\int_0^\infty 2\eta(t')dt'\right)[\nabla\overset{\circ}{\boldsymbol{u}}(t)]^s \\ &= -2\eta[\nabla\overset{\circ}{\boldsymbol{u}}(t)]^s.\end{aligned}\right\}\quad(58)$$

把式 (58) 代入 (57)，可得

$$\left.\begin{aligned}\lambda_{ij} &= \int_0^\infty \lambda(t')dt' \\ &= \frac{v}{kT^2}\int_0^\infty \langle\delta q_i(0)\delta q_j(t)\rangle dt, \\ \zeta &= \int_0^\infty \zeta(t')dt' \\ &= \frac{v}{kT}\int_0^\infty \langle\delta\pi(0)\delta\pi(t)\rangle dt, \\ \eta\Delta_{ijkl} &= \int_0^\infty \eta(t')dt' \\ &= \frac{v}{kT}\int_0^\infty \langle\delta\overset{\circ}{\pi}_{ij}(0)\delta\overset{\circ}{\pi}_{kl}(t)\rangle dt.\end{aligned}\right\}\quad(59)$$

式 (59) 就是关于耗散系数的 Green-Kubo 公式．

六、对 EIT 的评价

从以上的简单介绍可以看出 EIT 有许多优点，但还是不成熟的，有待于进一步发展完善．概括起来，它具有以下的特点：

1. 理论逻辑完善，物理意义明确

EIT 的两个基本假设是合理而自洽的，并已得到了实验和微观理论的初步证实．引入快变的耗散流作为附加的自变量，不但能更好地描述系统的非平衡态的特征，而且能把非平衡

熵的性质与耗散流的演化方程的形式紧密联系起来．在这些假设基础上建立起来的理论体系在各方面都是自洽的，而且能确定自己的适用范围(这点与 GT 不同)．另外 EIT 整个理论体系又保持着 Gibbs 热力学的特点，物理意义明确，数学运算也简单明了，不象 RT 那样过分地抽象和数学化．

2. 具有较大的普遍性和较广的适用范围

EIT 从原则上讲可适用于任意远离平衡的非平衡态［只要宏观描述可行，并在式(29)，(30)中，考虑到适当多的非线性项］，它还适用于任意有记忆的弛豫过程（这点 LIT 与 GT 是做不到)．EIT 把耗散流归结为标量，矢量及张量三类也具有很大的普遍性，张量性质相同的流的规律具有相似的理论结构，这很好地体现了热力学的特点． EIT 还可以同介观的描述（涨落理论及记忆函数理论等）紧密地联系起来．

EIT 应用于许多问题能得到一些新结论，它们或是其它理论所得不出的，或是对于其它理论的结论有了重要的修正，它特别对于高频现象如固体或液体中的第二声、超声波在单原子液体中的色散和吸收以及中子在液体中的散射实验等问题的分析有重要的用处，因为在这些领域中经典的研究没有涉及非平衡熵，一些广义的本构方程同局域平衡熵的熵产生的正定特征实际上是不相容的，而 EIT 则便于建立更为一般的熵．

EIT 又包含了经典的理论，因为在定常或似稳态下及弛豫时间趋于零时，EIT 的理论及其结论将自动回复到经典的情况，这点也是一种更为普遍的理论所应具有的条件，而 RT 则不具备这种优点．

3. 发展还不够成熟，还待进一步完善

首先现有的理论探讨基本上还局限于线性非平衡区，对于非线性非平衡态的问题，虽然 EIT 的理论体系可以研究处理，但至今还探讨的很少[6]．对于 GT 中提出的发展判据及稳定性判据等非线性问题，目前 EIT 理论的研究尚未触及，有的文章虽也讨论了 EIT 的 Lyapounov 函数的问题，但还只限在线性区，而且所作的讨论也不完全正确可靠[26,27]． 把 EIT 用到非线性区会出现什么新问题及会得到一些什么新的结论，有待于进一步研究．

EIT 现有的研究对象还多限于输运过程的研究，对于 GT 中作为主要研究对象的反应扩散过程，还研究的很少[7,26]．

EIT 应用于涨落理论时，是以关于涨落几率的 Einstein 公式为基础的，然而这个公式对于围绕非平衡定态的涨落是否还适用，适用的范围及条件等，还有待研究证明[7,12]．

EIT 基本假设的微观理论证明，目前还限于一些特殊的模型．对于不同的微观模型从微观理论得出的流的演化方程与弛豫时间的关系有差别，并且与 EIT 的宏观理论也有所不同，从微观理论得到的广义的 Gibbs 方程也有类似的问题（即与宏观理论只是定性地符合)[14-17]．因此，如何从尽可能一般的情况进行推论，并对不同的理论推导出现的差异，在更普遍的情况下进一步考察分析，明确存在差异的原因，作出必要的修正等等，还有很多工作可做．

另外，对于 EIT 中熵产生的定义与它的正定要求之间可能存在着矛盾[28]，对于 EIT 把耗散流作为附加的自变量是否必要及其与 FIT 的关系等，有一些文章进行了争论[29,30]， 问题看来尚未彻底解决，还可以进一步探讨．对于 EIT 在定常态下，流的演化方程回复到经典的输运定律，但非平衡熵则仍有别于局域平衡熵，这对过程的规律有何影响也未见过讨论和分析．

总之，EIT 是研究非平衡过程的较好的热力学理论，然而也是尚不够成熟的理论，还有很多问题有待进一步研究解决和进一步地充实完善．

参 考 文 献

[1] S. R. de Groot and Mazur, Non-equilibrium Thermodynamics, North-Holland, Amsterdam, (1962).
[2] P. Glansdorff and I. Prigogine, Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuation, Wiley, New

（下转第 125 页）

第四届全国表面和界面物理会议简介

第四届全国表面和界面物理学术会议于 1986 年 9 月 20 日至 23 日在合肥董铺岛举行．参加会议的代表来自 21 个省市 18 个研究所、38 所大学和六个工厂等共 224 人．

本届会议的第一个特点是论文很多． 有 243 篇论文涉及到表面和界面研究的各个主要方面，包括表面和界面成分分析，表面原子结构和表面电子态，表面吸附和脱附，各种物质的界面研究，外延超晶格和量子阱，二维电子气，表面分析仪器和技术，以及表面科学在各个领域中的应用等．这说明表面研究已在我国有了较大的发展． 特别是在当前国际的一些前沿课题，如硅和 III-V 族化合物半导体的清洁和吸附表面的原子结构和电子态，金属硅化物与半导体界面的物理特性，金属表面吸附与催化特性，超晶格和量子阱等低维系统方面的实验研究已开展了大量工作，取得了一定进展．

本届会议的另一个特点是还有不少代表来自机械、电子、化工、冶金和航天等工业部门，因此报告内容还涉及半导体器件、化工和催化、冶金材料、涂层和防腐、摩擦和润滑、真空和微电子学等实用课题．这次会议成了不同方面的专家和工作者交流经验、讨论协作和联合攻关的重要场所．

本届会议上，表面和界面物理专业委员会还总结和回顾了六五计划期间我国表面和界面物理研究工作的发展状况和取得的成果，讨论了专业委员会的工作．代表们一致表示，一定要在七五计划期间，做出更高水平的工作，充分发挥表面物理在各个工业领域中的作用，为振兴我国国民经济、为四化建设、为使我国表面物理研究尽快赶上世界先进水平作出贡献．

（张泽华）

（上接第88页）

York, (1971).

[3] C. Truesdell and W. Noll, Rational Thermcdynamics, Mcgraw-Hill, New York, (1969).

[4] B. H. Lavenda, Thermodynamics of Irreversible Processes, Macmillan, London, (1978).

[5] J. Keizer, *J. Chem. Phys.* **68**(1975), 398; **64**(1976), 1679, 4466; **69**(1978), 2609.

[6] L. S. Garcia-Colin et al., *J. Stat. Phys.*, **37**-3/4 (1984), 465; *J. Non-equilib. Thermodyn.* **7**(1982), 95.

[7] J. Casas-Vázquez, D. Jou and G. Lebon (Eds.), Recent Developments in Ncn-equilibrium Thermodynamics (Lecture notes in Physics), Springer, Berlin, (1984).

[8] I. Müller, *Z. Phys.*, **198** (1967), 329; M. Kranys, *J. Phys. A*, **10**(1977), 689; W. Israel, *Ann. Phys.* (N. Y.), **100** (1976), 310; G. A. Kluitenberg, *Physica A*, **93** (1978), 273; D. Jou, J. Casas-Vázquez and G. Lebon, *J. Non-equilib. Thermodyn.* **4**(1979), 349; G. Lebon, D. Jou and J. Casas-Vazquez, *J. Phys. A*, **13** (1980), 275; B. C. Eu, *J. Chem. Phys.*, **73**(1980), 2958; F. Bampi and A. Morro, *J. Math. Phys.*, **21** (1980), 1201; T. Nonnenmacher, *J. Non-equilib. Thermodyn.*, **5**(1980), 361.

[9] J. C. Maxwell, The collected Papers cf James C. Maxwell, Ed. W. D. Niven Dover, New York, Vol. II (1965), 30.

[10] C. Cattaneo, Atti dei Seminario Matematics e Fisico Delli, Universitá di Modena, **3** (1948), 3.

[11] P. Vernotte, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **246** (1948), 3154.

[12] D. Jou, J. E. Liebot and J. Casas-Vázquez, *Phys. Rev. A*, **25**- 1 (1982), 508; **25**-6 (1982), 3277; *J. Phys. A.*, **14**(1981), 1225.

[13] G. Lebon et al., *J. Phys. A.*, **13**(1980), 275.

[14] H. Grad, *Comm. Pure Appl. Math.*, 2(1949), 331.

[15] L. S. Garcia-Colin and G. Fuentes, *J. Stat. Phys.*, **29** (1982), 387.

[16] S. Simcn et al., *J. Phys. A*, **6**(1973), 1543; *J. Phys. C*, **8**(1975), 3068, 3087.

[17] R. E. Nettleton, *J. Chem. Phys.*, **40** (1964), 112.

[18] L. Onsager and S. Muchlup, *Phys. Rev.*, **91**(1958), 1505.

[19] L. Landau and E. Lifshitz, Fluid Mechanics, Addison Wesley, New York, (1959).

[20] M. Kranys, *J. Phys. A*, **10**-5 (1977), 689.

[21] H. J. Kreuzer, Non-equilibrium Thermodynamics and Its Statistical Foundations, Oxford London, (1981), Ch. 2, Ch. 9.

[22] L. E. Reichl, A Modern Cause in Statistical Physics, Texas, Austin, (1980), 14 H.

[23] R. E. Nettleton, *Phys. Fluids*, **2**(1959), 256; **3**(1960), 237.

[24] D. Jou, J. E. Llebot and J. Casas-Vázquez, *Phys. Rev. A*, **25**(1982), 24.

[25] R. F. Fcx and G. E. Uhlenbeck, *Phys. Fluids*, **13** (1970), 1893, 2881.

[26] L. S. Garcia-Colin and S. M. T. de le Selva, *J. Non-equilib. Thermodyn.*, 8(1983), 277.

[27] G. Lebon and M. S. Boukary, *Phys. Lett. A*, **88**-6, (1982), 39.

[28] S. Simon, *J. Phys. A*, **6**(1973), 1543; *J. Phys. A*, **15** (1982), L43; *Phys. Lett. A*, **66**(1978), 453.

[29] J. Keizer, *J. Stat. Phys.*, **31**-3/4 (1983), 485; **37**-3/4 (1984), 491.

[30] B. C. Eu, *J. Stat. Phys.*, **37**-3/4 (1984), 485.