

现代热力学的完整分类系统*

——非平衡非耗散热力学新领域

王 季 陶[†]

(复旦大学微电子学系 上海 200433)

摘 要 在同一体系中同时有多个不可逆过程时,不可逆过程之间会有相互影响,原来的非自发过程有可能在其他自发过程的影响下得以进行,这种现象就称为热力学耦合或反应耦合.长期以来,经典热力学把热力学第二定律的等式作为平衡体系的充分必要条件,其中隐含了一个前提性的假定,即经典热力学的对象只限于非耦合的体系.摒弃这一隐含的前提性假定以后,热力学自身就发展成为一个现代热力学的完整学术体系,适用于任何宏观体系(包括极其复杂的生命体系).现代热力学的完整学术体系中包含了一个崭新的非平衡非耗散热力学新领域.由于该领域属于热力学第二定律的等式部分,因此可以定量计算,并得到了一系列理论计算的非平衡相图,与文献上报道的激活低压金刚石合成等的大量实验数据相符.

关键词 现代热力学,非平衡非耗散热力学,非平衡相图,热力学耦合,低压金刚石合成

A COMPLETE SYSTEMATIZATION OF MODERN THERMODYNAMICS

——A NEW FIELD OF NONEQUILIBRIUM NONDISSIPATIVE THERMODYNAMICS

WANG Ji-Tao[†]

(Department of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract For a system including several irreversible processes, there are mutual influences between these processes each other. Due to the influence of other spontaneous reactions or processes, some reactions or processes may progress in a direction contrary to their original spontaneous direction. That is called thermodynamic coupling or reaction coupling. In classical point of view the equality of the second law of thermodynamics was always regarded as a necessary and sufficient condition for a system being in equilibrium. However, this assumption (or a premise) is only valid for uncoupling systems. After avoiding this assumption (or premise), thermodynamics has really come into a new era of modern thermodynamics. Modern thermodynamics can be used for any macroscopic system (including very complex living systems). Thus a new field of nonequilibrium nondissipative thermodynamics emerges. The new field still belongs to the equality part of the second law of thermodynamics, so quantitative calculation can be made, and a series of nonequilibrium phase diagrams can be obtained, which agree excellently with a lot of reported experimental data for the activated low pressure diamond syntheses and other new processes.

Key words modern thermodynamics, nonequilibrium nondissipative thermodynamics, nonequilibrium phase diagram, thermodynamic coupling, low-pressure diamond synthesis

众所周知,热力学第二定律和热力学第一定律一样是人类经验的总结,而不是从其他更普遍的定律中推导出来的.随着20世纪末高新科学技术的迅速发展,人类的经验在不断地增加,热力学第二定律

* 国家自然科学基金(批准号:50172011)资助项目,国家科技部基础司资助项目

2002-04-29 收到

[†] 通讯联系人. E-mail: jtawang@fudan.ac.cn

的适用范围也随经典热力学发展成现代热力学而进一步普适化。

1 经典热力学隐含的一个前提性假定

早在 1850 年 Rudolf Clausius (1822—1888) 和 1851 年 William Kelvin (1824—1907) 就分别用“不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化”和“不可能从单一热源取出热使之完全变为功而不发生其他变化”的方式来表述热力学第二定律。这些表述方式实际上是等同的,都是以一个单一的不可逆过程来概括所有单一的不可逆过程,都是有固定的方向性。这种表述形式的不足在于缺少对两个或两个以上不可逆过程在同一体系中会发生相互影响(称为热力学耦合或反应耦合)的描述。因此在经典热力学中实际上总是把体系的热力学函数变化和单一(或同向,例如都是自发)的不可逆过程的热力学函数变化等同起来。也就是说,经典热力学历来都把第二定律的等式作为体系达到平衡的充分必要条件。例如,在等温等压不作其他功的体系中,体系的吉布斯(Gibbs)自由能变化等于零,即 $(dG)_{T,p} = 0$ 时,就认为体系处于平衡状态,或者使孤立体系的熵增等于零,即把 $(dS)_{iso} = 0$ 作为平衡体系的充分必要条件。因此经典热力学的基本分类系统就是按照热力学第二定律的等式和不等式来把整个热力学学科划分为平衡热力学(又称可逆过程热力学)和非平衡热力学(又称不可逆过程热力学)两个基本领域,见图 1。缺少对两个或两个以上不可逆过程在同一体系中会发生相互间的热力学耦合(又称反应耦合)的经验总结,对经典热力学,特别是经典的非平衡热力学的适用范围是一个很大的限制。因为在热力学耦合的体系中,第二定律的等式只是平衡体系的必要条件但不是充分条件。换句话说,就是经典热力学隐含了一个前提性的假定,即经典热力学的讨论对象只限于非耦合体系^[1]。

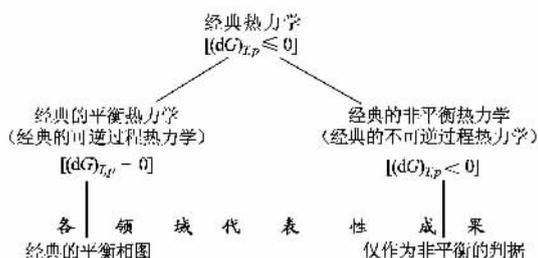


图1 等温等压体系的经典热力学基本分类系统

[(dG)_{T,p}表示等温等压不作其他功体系的 Gibbs 自由能变化]

所幸的是,当体系处于真正的平衡状态时,体系内部没有不可逆过程,因此不可逆过程之间热力学耦合问题在平衡体系中原来就是可以不加考虑的。这样就为平衡热力学在经典热力学的框架中的充分发展打下了基础。例如,在经典的平衡热力学中,不论所考虑的化学反应数有多少,都有可能通过平衡热力学的理论计算得出对结果的预期,从而对大量的化学工程可以作出定性或定量的理论指导和理论设计。特别是近代计算机技术的发展及商业计算机软件的开发,使经典的平衡热力学继续发挥着巨大的理论指导作用。

2 经典热力学的局限性

经典热力学,特别是经典的平衡热力学仅仅依据大量人类经验总结得到的热力学第一和第二定律,通过严谨的逻辑推理,演绎出一个完整的平衡热力学学术领域或学术体系。这在各个科学领域中是极其罕见的。因此经典热力学历来被看作为科学领域中严谨的逻辑推理的典范。同时由于热力学在整个科学中占据着核心的地位,它是众多科学门类(如物理、化学、生命科学、材料科学及社会、人文科学等)的基础内容。因此,爱因斯坦(1879—1955)对经典热力学曾经有过一段著名的论述^[2],他说:“一个理论,如果它的前提越简单,而且能说明各种类型的问题越多,应用的范围越广,那么它给人们的印象就越深刻。因此,经典热力学给我留下了深刻的印象。经典热力学是具有普遍内容的唯一物理理论。我深信在其基本概念适用范围内是决不会被推翻的。”人们经常引用这一名言来说明经典热力学的正确性、权威性和经典热力学在科学界的崇高地位。可是很少有人把这位伟大学者恰如其分的表述中的另一方面含义真正把握住。也就是说,经典热力学“在其基本概念适用的范围内是决不会被推翻”的含义中同时隐含着:经典热力学在其基本概念适用范围之外有可能被推翻或修改的。这样也为经典热力学进一步发展到现代热力学阶段留下了远见卓识的预期空间。

早在 20 世纪初或 20 世纪三四十年代,人们对经典热力学的局限性已经有所察觉和认识。特别是对热力学在生命科学中的应用往往引起人们的争议或想象的空间。其中最著名的有薛定谔在《生命是什么》(What is life?)一书中的一段话^[3]。他写道:“一个生命有机体不断地……产生正的熵……因此就势必接近具有极大熵值的危险状态,即死亡。有机体

只有不断地由环境吸取负熵才能维持生存……新陈代谢作用最基本的内容是有机体成功地使自身放出它活着时不得不产生的全部熵。”实际上薛定谔为了解释“生命是什么”反而引入了“负熵是什么”以及“负熵是不是就是生命”等新问题。Levine 在引用薛定谔的话后^[4]指出：“正如先前的分析所表明的，没有理由相信生命有机体违背第二定律。当然，定量证明这一点（根据对有机体及其环境进行 $\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$ 的测量）将是一件困难的任务。因为缺少这种定量证明，就产生了个别关于有机体违背热力学第二定律的推测。”显然，用经典热力学的观点来说明生命现象是不合适的，或者说，经典热力学对生命体系是基本上不适用的，因为生命体系都属于耦合体系。

显然，用生命体系和非生命体系来作为经典热力学适用范围的划分是依据不足的。例如在物理学中人们知道：一个装有 A - B 两种气体混合物的容器两端保持一定的温度差，在热流从高温到低温的自发热传导过程中，混合物会出现反常的扩散，使原来均匀的气体中出现浓度梯度，这就是人们熟知的热扩散现象^[5]，见图 2。这也是热力学耦合现象的一个很好的例证。热扩散过程中的反常扩散就是一个非自发的不可逆过程，它是依靠从高温到低温的自发热传导的不可逆过程来推动的，这样整个体系仍然可以符合热力学第二定律。热扩散现象是客观存在的事实，但是用经典热力学的方法，很难作进一步的讨论和处理。

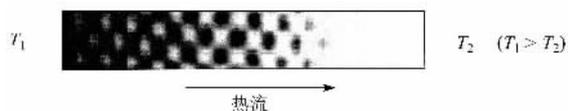


图 2 热扩散现象示意图

又例如，对 20 世纪 50 年代后期发现的 Belousov - Zhabotinsky 化学振荡反应，经典热力学也很难进行解释和理论处理^[6]。我们可以在装有搅拌器的烧杯中，把 4.292g 丙二酸 $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]$ 和 0.175g 硝酸铈(IV)铵 $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$ 溶化在 150 ml 浓度为 1mol/L 的硫酸中，等片刻溶液清澈后，再加入 1.415g 溴酸钠 (NaBrO_3) ，几分钟后溶液的颜色就会在黄色和无色之间发生振荡变化。在这样的振荡反应中，必定有某个（或某些）化学反应在不同的时间间隔中作往返的变化。如果前进的反应方向是自发过程，那么反向的反应方向就是非自发的过程。要使这种反向的非自发过程得以进行，

就必须有其他的自发反应过程来推动。这又是一种热力学耦合或称反应耦合的现象。因此热力学耦合或反应耦合现象，甚至被称为“负熵”现象，并不是生命体系所特有的。

归纳起来，这就是经典热力学只适用于非耦合体系。

3 现代热力学的发展

在 2000 年第 9 期《物理》上发表的《现代热力学基础发展简介》一文^[7]中，作者曾介绍过热力学第二定律从孤立体系熵增原理（即 $(dS)_{\text{iso}} \geq 0$ ）到任何体系的正熵产生原理（即 $d_i S \geq 0$ ）的发展，使热力学第二定律成为更为普遍适用的形式。特别是后者更有利于对不可逆过程的熵产生进行计算。其中 $(dS)_{\text{iso}}$ 表示孤立体系的熵函数的增值，而 $d_i S$ 是体系的熵产生。它和体系的熵增 dS 及体系的熵流 $d_e S$ 之间的关系是 $dS = d_i S + d_e S$ 。而定义分别是：熵产生是不可逆过程引起的熵增部分，而熵流则是体系和环境之间的物质和能量交换引起的熵增。在包含多个不可逆过程的体系中，体系的熵产生就等于各个不可逆过程熵产生的总和。对等温等压不作其他功的体系， $(dG)_{T,p} = -Td_i S$ 。所以 $d_i S \geq 0$ 的普适形式在等温等压时和经典的 $(dG)_{T,p} \leq 0$ 的形式仍然是一致的。

对经典热力学的适用范围有了清楚了解以后，现代热力学的发展也就成为很自然的事。L. Onsager (1903—1976) 在 1931 年提出并在 1968 年荣获诺贝尔奖的倒易关系式就是针对包含多个不可逆过程的耦合体系来开展研究的。从实验中可以观察到一些不可逆过程中存在着线性的唯象关系。例如，热传导的 Fourier 定律表明，在各向同性的介质中，热流正比于温度梯度，即

$$\Theta = -\lambda(\partial T/\partial r), \quad (1)$$

式中 Θ 是热流，而 λ 称为热传导系数。对二元扩散体系的 Fick 定律也有类似的线性形式。必须注意，这些所讨论的简单线性形式是对应于只包含一个不可逆过程的体系的。事实上，在很多问题中，同一个体系往往包含着几个不可逆过程，那么其中的一个不可逆过程的流将不仅仅依赖于该不可逆过程的力（推动力），而且也受到其他不可逆过程的力的影响。如果所讨论的体系偏离平衡态不很远时，这种关系可以表达为各种不可逆过程之间的线性唯象组合关系：

$$J_k = \sum L_{kl} X_l, \quad (2)$$

其中唯象系数 L_{kk} 表示热力学力 X_k 和相应的热力学流 J_k 之间的关系, 而唯象系数 $L_{kl} (k \neq l)$ 则表示热力学力 X_l 和不同的热力学流 J_k 之间的耦合关系.

体系在单位时间中的熵产生 σ 可以通过体系内各个不可逆过程的热力学流 J_k 和相应的热力学力 X_k 的乘积之和来计算, 即

$$\sigma = \sum J_k X_k. \quad (3)$$

对一个包含两个不可逆过程的体系来说,

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad (4)$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2, \quad (5)$$

所以, 体系的单位时间熵产生为

$$\begin{aligned} \sigma &= \sum J_k X_k = J_1 X_1 + J_2 X_2 \\ &= L_{11}X_1^2 + (L_{12} + L_{21})X_1 X_2 + L_{22}X_2^2. \end{aligned} \quad (6)$$

根据热力学第二定律, 体系的熵产生必须满足 $d_i S \geq 0$, 当然, 在任何宏观的时间间隔中也必须满足 $\sigma \geq 0$. 这表明, 这些唯象系数之间不是可以任意取值的, 它们相互之间存在着一定的关系. Onsager 在引用精细平衡原理的基础上可以证明存在着倒易关系, 即 $L_{12} = L_{21}$. 例如在热扩散现象中就必然存在着这种关系. 更普遍地说, 倒易关系应该写成

$$L_{kk'} = L_{k'k}. \quad (7)$$

Onsager 倒易关系的文字表达是: 如果第 k 个不可逆过程的流受到第 k' 个不可逆过程的力的影响, 那么第 k' 个不可逆过程的流也一定同时受到第 k 个不可逆过程的力的影响, 而且这两个不可逆过程相互耦合的唯象系数之间一定是相等的^[5,6]. 相关的证明在此就不作详细介绍. 由此我们可以清楚地看到, Onsager 是在处理存在两个或多个不可逆过程相互耦合的体系时得到倒易关系式的.

再看 Prigogine (1917—) 提出的并在 1977 年荣获诺贝尔奖的耗散结构理论^[5,6], 这一理论可以说明在远离平衡的体系中可以由于不可逆过程的存在和相互作用而产生宏观的空间上或时间上的有序化现象. 例如, 化学振荡现象就是一个时间上出现有序化现象的耗散结构. 如前面所说的出现化学振荡现象的体系也必然是一个存在两个或多个不可逆过程相互耦合的体系. Prigogine 的耗散结构理论还可以解释很多天文、地质和生命科学中的宏观有序化现象. 其实所有这些产生宏观的空间上或时间上的有序化过程都是非自发的负熵产生过程, 必须以同时存在更多或更强的自发正熵产生过程为代价, 整个体系必然还是符合热力学第二定律正熵产生原理的.

因此, 我们可以清楚地看到, 这些现代热力学的

里程碑性质的发展工作都是打破了经典热力学的局限性, 在耦合体系中开辟热力学新领域工作. 同时又由于这两个新领域都属于第二定律的不等式部分, 于是传统上往往把这两个新领域也列入非平衡热力学或称不可逆过程热力学的范畴中, 见图 3. 为了便于把不同的分类方法进行比较, 在本文中以人们最熟悉的等温等压 Gibbs 自由能的第二定律表达式来讨论.



图 3 等温等压体系的传统热力学基本分类系统

$[(dG_1)_{T,P}$ 和 $(dG_2)_{T,P}$ 和 $(dG)_{T,P}$ 分别表示反应 1, 反应 2 和体系的等温等压 Gibbs 自由能变化; X 和 J 分别表示不可逆过程的热力学力和流]

可是, 图 3 的传统热力学基本分类系统也存在着问题. 它引起一些名称上的混乱, 也没有被真正广泛地接受. 首先它分不清经典热力学的界限, 似乎现代热力学仅仅是在经典的非平衡热力学领域中做了一些深入的研究, 没有必要采用现代热力学的名称. 在有的教科书中, 干脆把经典的平衡热力学(或称可逆过程热力学)和经典热力学等同起来, 而把非平衡热力学(或称不可逆过程热力学)与现代热力学等同起来. 显然第二定律的不等式是在经典热力学诞生的时候就已经存在的. 更多的教科书中干脆只提经典热力学而不提现代热力学. D. Kondepudi 和 I. Prigogine 合著的 *Modern Thermodynamics — From Heat Engines to Dissipative Structures* 一书的网页介绍^[2]说: “热力学是科学的核心内容. 现在大部分书籍中几乎都原封不动地按照 19 世纪的方式来描述热力学.”这可能也在一定程度上反映了这种现状.

4 现代热力学的完整基本分类系统

要完全改变热力学领域中往往只强调经典的、落后于当前科学技术飞速发展的情况, 首先还得从

抛弃经典热力学隐含的前提性假定入手,使现代热力学形成一个完整的学科体系.在普遍意义(即对任何体系,包括耦合体系和非耦合体系)上,在等温等压时,对应于第二定律的等式有两种可能的情况^[1,71]:

$$1. [(dG_1)_{T,p} = 0, (dG_2)_{T,p} = 0 \text{ 和 } (dG)_{T,p} = 0], \quad (8)$$

$$2. [(dG_1)_{T,p} > 0, (dG_2)_{T,p} < 0 \text{ 和 } (dG)_{T,p} = 0], \quad (9)$$

其中 $(dG_1)_{T,p}$ 、 $(dG_2)_{T,p}$ 和 $(dG)_{T,p} = [(dG_1)_{T,p} + (dG_2)_{T,p}]$ 分别表示反应(或过程)1,反应(或过程)2和整个体系的等温等压 Gibbs 自由能的变化.在两个以上不可逆过程同时存在的体系中, $(dG_1)_{T,p}$ 表示所有非自发反应等温等压 Gibbs 自由能变化的总和,而 $(dG_2)_{T,p}$ 则表示所有自发反应等温等压 Gibbs 自由能变化的总和.对应于普适的熵产生形式的热力学第二定律等式,也是有两种可能的情况,即

$$1. [d_i S_1 = 0, d_i S_2 = 0 \text{ 和 } d_i S = 0], \quad (10)$$

$$2. [d_i S_1 < 0, d_i S_2 > 0 \text{ 和 } d_i S = 0], \quad (11)$$

其中 $d_i S_1$ 、 $d_i S_2$ 和 $d_i S = (d_i S_1 + d_i S_2)$ 分别表示反应(或过程)1,反应(或过程)2和整个体系的熵产生.在以上热扩散的实例中,过程1就是非自发的扩散过程,过程2就是自发的热传导过程.在两个以上不可逆过程同时存在的体系中, $d_i S_1$ 表示所有非自发反应熵产生的总和,而 $d_i S_2$ 则表示所有自发反应熵产生的总和.不论第二定律采用等温等压 Gibbs 自由能形式还是采用普适的熵产生形式,只有(8)式和(10)式的情况是真正的平衡;而(9)式和(11)式的情况是非平衡的.以往在经典或传统热力学中把对应于第二定律的等式部分命名为平衡热力学的方法已经明显不适用了,因为在所谓的“平衡热力学”领域中又出现了平衡与非平衡两个分支.如果对前者称为“平衡的平衡热力学”,则对后者将不得不称为“非平衡的平衡热力学”,这样经典或传统的命名方法是再也无法使人能够加以容忍了.

根本的原因是:第二定律等式仅仅是平衡体系的必要条件,而不是平衡体系的充分条件.因此应该按照第二定律等式的真正涵义来重新命名.第二定律的等式在等温等压下仅仅表示该体系的 Gibbs 自由能不再减少,或有用功不再耗散,因此第二定律等式所对应的领域应该称为非耗散热力学.同时与第二定律不等式所对应的领域应该称为耗散热力学,因为在等式部分已经包含了非平衡热力学的某些方

面.于是等温等压时完整的现代热力学的基本分类系统将完全改观.之所以称为基本分类系统,是因为这种分类系统是以最基本的热力学第二定律和最重要的经典热力学与现代热力学区分特征——热力学耦合作为分类依据的.当然不可逆过程的线性度(即非平衡体系偏离平衡态的程度)也是必须考虑的.即便如此,还会有不同的先后选择.本文中采用有无热力学耦合作为一级分类的依据,因为第一步就可以对经典热力学的适用范围有一个明确的区分.其次是把第二定律的等式和不等式作为二级分类的依据,再其次是把不可逆过程的线性度作为进一步的区分依据.以等温等压为例,就可得到如图4所示的现代热力学完整基本分类系统.

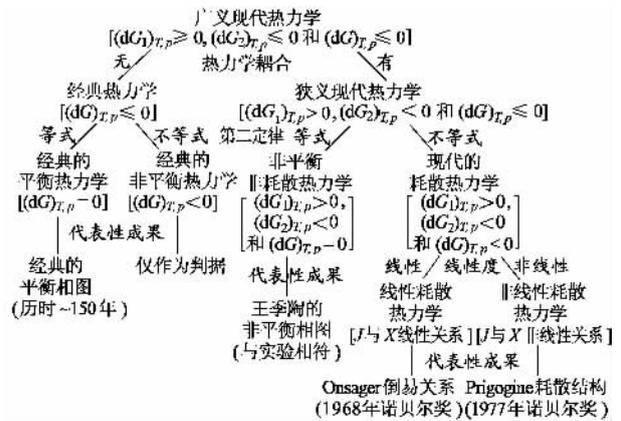


图4 等温等压体系的现代热力学完整基本分类系统

$[(dG_1)_{T,p}$ 、 $(dG_2)_{T,p}$ 和 $(dG)_{T,p}$ 分别表示反应1、反应2和体系的等温等压 Gibbs 自由能变化; X 和 J 分别表示不可逆过程的热力学力和流]

如前所述,在图4中采用热力学第二定律的等温等压 Gibbs 自由能变化的表达形式,就是为了便于人们与经典的或传统的热力学基本分类系统(即图1和图3)进行比较.因为热力学第二定律的等温等压 Gibbs 自由能变化的表达形式在经典热力学和现代热力学中都是通用的,也是人们最常用的和最熟悉的.其次也因为至今在有关热力学的教科书中,还很少采用熵产生的形式来进行教学,甚至还可能有人怀疑或反对热力学第二定律采用熵产生的表达形式.其实,热力学第二定律的熵产生表达形式是最普适的形式,它可以适用于任何孤立体系、封闭体系和开放体系,所以也是最方便的表达形式.所以本文中为便于在经典热力学、传统热力学和现代热力学的几种基本分类系统中进行比较而采用 Gibbs 自由能表达形式的同时,仍然推荐采用普适的熵产生表达形式,见图5.

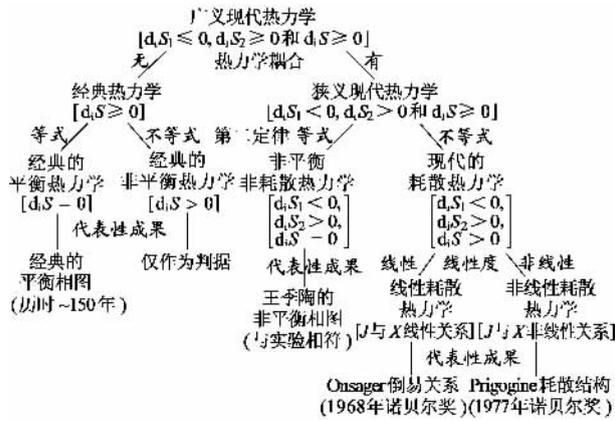


图 5 现代热力学的完整基本分类系统

[d_1S_1 , d_1S_2 和 d_1S 分别表示反应 1、反应 2 和体系的熵产生; X 和 J 分别表示不可逆过程的热力学和流]

从图 4 和图 5 中可以清楚地看到,经典热力学仅仅适用于非耦合体系,而狭义现代热力学则是专门处理自然界(包括生物界)和人类活动中广泛存在的耦合体系的。作为泛指的热力学应该就是广义的现代热力学,它适用于任何宏观体系。这样的现代热力学的完整基本分类系统的优点在于对经典热力学适用范围以内的部分(包括命名方法等)全部保持不变。正如爱因斯坦所说:“对经典热力学”我深信在其基本概念适用范围内是决不会被推翻的”。在经典热力学适用范围以内的严密逻辑推理也仍然是各学科领域的典范。当然令人吃惊的是,经典热力学的起步前提中隐含了一个假定,长期没有被发现,这是由于人类经验仍然受到历史进程的限制。1970年,前苏联学者 Deryaguin, Spitsyn, Fedoseev 等人试验的激活低压金刚石气相生长新工艺得到成功^[8]以后,这项新工艺一直困惑着广大的其他学者。甚至在最初的 16 年,有时还被取笑为“点金术”。因为在经典的碳平衡相图中,低压时石墨是稳相而金刚石是亚稳相。可是在激活低压金刚石新工艺中,在有超平衡浓度的氢原子存在时,金刚石的气相生长和石墨的腐蚀可以同时发生。因此,即使这一新工艺在 1986 年得到全世界范围的公认以后,也仍然有时被认为是“热力学悖论”,似乎是“违反热力学第二定律”的。我们在 1990 年提出了激活低压气相生长金刚石的热力学耦合模型(早期称为化学泵模型),并计算了相应的相图,与文献中的实验结果相符^[9]。1995 年,我们进一步对激活低压金刚石的相图计算方法作了严格化处理,明确了所得到的这类相图是非平衡相图或非平衡定态相图^[10]。可是在经典热力学的传统概念中根本容纳不了非平衡相图的新概

念,其根本的原因就是经典热力学隐含着一个前提性假定。在摒弃了这一不必要的假定以后就出现了现代热力学中的一个全新领域——非平衡非耗散热力学^[1]。在对应的三个理论阶段,我们分别出版了《金刚石低压气相生长的热力学耦合模型》、《非平衡定态相图》和《非平衡非耗散热力学》三本专著,前两本为科学出版社出版的中文专著^[11,12],后一本是 2002 年 3 月由跨国的 Springer 科技图书出版公司在海外出版发行的英文专著^[1]。作者等在这方面研究工作前后跨时约 12 年,先后在国内外发表的学术论文有六七十篇,特别在最近的英文专著中对非平衡非耗散热力学新领域有较详细的论述,在此就不再重复。

5 结束语

在经典热力学的观点中,把热力学第二定律的等式当作了平衡体系的充分必要条件,这样就隐含了一个前提性的假定:即经典热力学的对象只限于非耦合的体系。摒弃这一隐含的前提性假定以后,热力学第二定律的等式只是平衡体系的必要条件,但不充分。于是对应于热力学第二定律等式的部分只能称为非耗散热力学,不等式的部分也只能称为耗散热力学。相应地出现了一个非平衡非耗散热力学的新领域。热力学自身也就发展成一个现代热力学完整学术体系而适用于任何宏观体系。因此广义的现代热力学是适用于任何宏观体系的。它既适用于孤立体系、封闭体系和开放体系,也适用于任何耦合体系和非耦合体系,因此对复杂的生命体系也是原则上适用的。广义的现代热力学包含了经典热力学和狭义现代热力学两大部分。狭义现代热力学适用于耦合体系,它是由非平衡非耗散热力学和分别由 Onsager, Prigogine 开拓的线性和非线性耗散热力学所组成。这些热力学的最基本内容的变化必将促进有关教科书内容的变化和热力学在各领域应用的进一步发展。

参 考 文 献

[1] Wang J T. Nonequilibrium Nondissipative Thermodynamics : with Application to Low-Pressure Diamond Synthesis. Berlin : Springer , 2002
 [2] Kondepudi D , Prigogine. Modern Thermodynamics : From Heat Engines to Dissipative Structures. Wiley , 1998(http : //catalog. wiley. com/)

- [3] Schrödinger E. What is life? 2nd ed. London : Cambridge Univ. Press , 1956. 71
- [4] Levine I N. Phys. Chem. , 2nd ed. McGraw - Hill , Inc. , 1983 ; 中译本见 : 褚德莹 , 李芝芬 , 张玉芬译. 韩德刚校. 物理化学(上). 北京 : 北京大学出版社 , 1987. 203
- [5] Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. 3rd ed. New York : Interscience Pub. , 1967
- [6] 李如生. 非平衡态热力学和耗散结构. 北京 : 清华大学出版社 , 1986 [Li R S. Thermodynamics of Nonequilibrium States and Dissipative Structure. Beijing : Tsinghua University Press , 1986 (in Chinese)]
- [7] 王季陶. 物理 , 2000 , 29(9) : 524 [Wang J T. Wul(Physics) , 2000 , 29(9) : 524 (in Chinese)]
- [8] Spitsyn B V. Growth of Diamond Films from the Vapor Phase. In Hurlle D T J (ed). Handbook of Crystal Growth. Vol. 3 , Chap. 10. Amsterdam : Elsevier Science , 1994. 403
- [9] Wang J T , Carlsson J O. Surface and Coatings Tech. , 1990 , 43/44 : 1
- [10] 王季陶 , 郑培菊. 科学通报 , 1995 , 40(11) : 1056 [Wang J T , Zheng P J. Chinese Science Bulletin(English edn.) , 1995 , 40(13) : 1141]
- [11] 王季陶 , 张卫 , 刘志杰. 金刚石低压气相生长的热力学耦合模型. 北京 : 科学出版社 , 1998 ; 2000 年重印 [Wang J T , Zhang D W , Liu Z J. Thermodynamic Coupling Model for Low Pressure Diamond Growth from the Vapor Phase. Beijing : Science Press , 1998 ; reprinted in 2000(in Chinese)]
- [12] 王季陶. 非平衡定态相图. 北京 : 科学出版社 , 2000 [Wang J T. Phase Diagrams of Stationary Nonequilibrium States Thermodynamics for Low Pressure Diamond Growth from the Vapor Phase. Beijing : Science Press , 2000(in Chinese)]

· 物理新闻与动态 ·

量子计算的新实验方案

量子计算机的实现将引起信息技术新的革命. 已经实验和提出的量子计算实验方案有 : 原子和光腔相互作用法、冷阱束缚离子法、核磁共振法、量子点方法等.

在量子计算中 , 需要使量子位(qubit) 耦合、处于纠缠态(entangled states). 简单的纠缠态可以由自旋向上和向下的两个粒子 A 和 B 组成. 根据它们的波函数可以分别预言粒子 A(或 B) 测得的自旋向上(或向下) 的概率为 1/2. 但一旦实际测得 A 的自旋向上 , 则 B 的自旋必定向下(或反过来) , 不管 A , B 相距多远 , 它们都处于这种关联状态. 这就是量子力学的非局域效应.

最近加州 Santa Barbara 分校的物理学家提出了一种量子计算的新实验方案 , 并以《碳纳米管中的纠缠态》为题在《物理评论快报》上发表了论文^[1]. 他们认为 , 要实现大规模量子计算 , 需要在因态系统中建立纠缠态 , 并且能将纠缠粒子对中的单个粒子进行长距离的传输. 他们提议将有带隙的 BCS 超导体的库珀电子对作为纠缠对的来源 , 把两根单壁纳米金属性碳管作为分开电子对的传输通道.

单壁纳米碳管有几微米长 , 电子在其中的费米速度高达 10^6 m/s , 在几 K 的低温下 , 可以在整个管内保持位相干性. 纳米管还是一种近于理想的自旋导体(电子和碳原子的自旋之间没有相互作用) , 预期它的自旋反向散射路程至少大于 $1\mu\text{m}$. 纳米碳管已经显示出一维电子强相互作用特有的 Luttinger 液体(它具有违反欧姆定律等异常性质) 行为. 根据这个性质 , 可以将两根纳米管的端点和 BCS 超导体在超导体相干长度范围内接触 , 并且从理论上估算出 , 加上适当电压后 , 库珀电子对分开 , 并分别隧穿到两根纳米管 , 其概率远大于成对地进入一根管的概率. 在此基础上他们提出了三种测量方案. 业内专家认为 : 以上实验方案有可能在近期(几年内) 实现 , 而且研究固态下的纠缠态本身就有新意.

为了进一步理解量子计算 , 读者可以参考文献 [2—4] .

参 考 文 献

- [1] Bena C *et al.* Phys. Rev. Lett. 2002 89 037901
- [2] 段路明 , 郭光灿. 物理 , 1998 27 53 [Duan L M , Guo G G. Wul(Physics) , 1998 27 53(in Chinese)]
- [3] 徐春凯 , 徐克尊. 物理 , 1999 28 337 [Xu C K , Xu K Z. Wul(Physics) , 1999 28 337(in Chinese)]
- [4] 郭光灿 , 郭涛 , 郑仕标等. 物理 , 1999 28 120 [Guo G G , Guo T , Zheng S B *et al.* Wul(Physics) , 1999 28 120(in Chinese)]
- (中国科学技术大学天文与应用物理系 吴自勤)