

# 跳蚤模型与熵增原理

廖耀发 余守宪

在物理学中,讲述热力学第二定律的统计意义时,为了从微观上说明自然过程的方向性,一般常以气体的自由膨胀为例。

如图 1 所示,设一容器由隔板分成体积相等的两部分 A 和 B,开始时,气体充满 A 室,而 B 室则是真空的;当抽去隔板后,气体分子充满整个容器,而且自动收缩,使气体分子全部返回容器 A 室的概率极小,以致实际上不可能出现。



图 1

从而说明,一切宏观过程都是向着状态出现概率较大的方向进行的。尔后介绍玻尔兹曼关系式  $S = k \ln W$ , 说明熵与某一宏观态所对应的微观状态数目  $W$  的对数成正比,即熵是系统无序度的量度,自然过程总是向着使系统无序度增加的方向进行的。

但历史上曾经有过这样的疑问或责难;既然气体分子可以从 A 室移到 B 室,当然也同样可以从 B 室移到 A 室,那么,像这样的系统就总会有一时刻全部恢复到高度接近初始的状态(气体分子全部集中于 A 室),这不是同熵增原理相矛盾了吗?事实上,数学家庞加莱曾用经典力学原理说明,力学系统总会经过一定周期恢复到初始状态的。

为了澄清这一问题,厄伦费斯特夫妇建立了一个简单的数学模型来模拟气体从 A 室流向 B 室,最后达到两侧气体质量相等这一统计性质称为狗与跳蚤模型,简称跳蚤模型。其大意是说,有 A、B 两只狗,狗 A 身上有  $N$  个跳蚤,狗 B 身上一个跳蚤也没有,假如每隔一段时间就会有一个跳蚤从一只狗身上跳到另一只狗身上去,那么,经过一段时间(如果  $N$  很大)后总会使两只狗身上的跳蚤数几乎相等,而且在以后再也不会出现跳蚤全部跳回 A 狗身上的情形。事实上,只要开始时,两只狗身上的跳蚤数不等,最后总会达到几乎相等的状态,这就生动地说明了过程的方向性是统计规律性的表现。

下面,我们来对这一模型进行一些简单的数学分析,以说明相关的物理概念及规律。

## 由非平衡态向平衡态的过渡

设初始时刻( $t=0$ )A 狗身上有  $N_A$  个跳蚤,B 狗身上有  $N_B$  个跳蚤,而跳蚤总数  $N = N_A + N_B$ , 又设

17 卷 1 期(总 97 期)

每一跳蚤经过  $\tau$  时间(逗留时间)就要从一只狗跳到另一只狗身上,再设数目很大,可当作连续变量看待,则在时间  $dt$  内由狗 A 跳到狗 B 的跳蚤数为:

$$-dN_1 = N_1 \frac{dt}{\tau}$$

式中,  $N_1$  代表  $t$  时刻 A 狗上的跳蚤数,这样,便可建立微分方程组

$$\frac{dN_1}{dt} = -\alpha N_1 + \alpha N_2 \quad \frac{dN_2}{dt} = -\alpha N_2 + \alpha N_1 \quad (1)$$

式中  $\alpha = 1/\tau$ 。由前面的假设知  $t=0$  时,  $N_1 = N_A$ ,  $N_2 = N_B$  且  $N = N_A + N_B$ 。从而可解得微分方程组满足初始条件的解为

$$N_1 = \frac{1}{2}N + (N_A - \frac{N}{2})e^{-2\alpha t}$$

$$N_2 = \frac{1}{2}N + (N_B - \frac{N}{2})e^{-2\alpha t} \quad (2)$$

从式(2)可以看出,当  $t \rightarrow \infty$  时,  $N_1 \rightarrow N/2$ ,  $N_2 \rightarrow N/2$ , 不论  $N_A$  与  $N_B$  多大都一样,这说明,只要起始时 A 室、B 室气体分子数不等,经过一段时间后总会趋于几乎相等,这就是由非平衡态向平衡态过渡的一个生动比喻。

事实上,只要  $t$  等于  $\tau (= 1/\alpha)$  的几倍,式(2)右边的第二项便可忽略不计。因此,这一过程的驰豫时间为  $\tau$ 。

## 由跳蚤模型导出 H 定理和熵增原理

如果我们规定一个以  $N_1$  及  $N_2$  为自变量的函数。

$$H(N_1, N_2) = N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2 \quad (3)$$

将式(3)对时间  $t$  求导数,得

$$\frac{dH}{dt} = (1 + \ln N_1) \frac{dN_1}{dt} + (1 + \ln N_2) \frac{dN_2}{dt}$$

注意到  $N_1 + N_2 = N$  则可得到

$$\frac{dH}{dt} = \ln \frac{N_1}{N_2} \frac{dN_1}{dt}$$

由微分方程组(1)可见:若  $N_1 > N_2$ , 则  $dN_1/dt < 0$ , 这时  $\ln(N_1/N_2) > 0$ , 因而  $dH/dt < 0$ , 若  $N_1 < N_2$ , 则  $dN_1/dt > 0$ , 这时,  $\ln(N_1/N_2) < 0$ , 同样有  $dH/dt < 0$ , 当

(下转 21 页)



# 20 世纪最基本的 3 个方程



纵观世界,大至浩瀚无垠的宇宙,小到构成万物的基本粒子,真是五彩缤纷,万象纷呈。但是,它们都有一定的规律性,可以被逐步认识。最奇妙的是,尽管这些规律各式各样,令人眼花缭乱,然而概括起来都离不开一些最基本的方程,每个方程都只包含极少几个常数,形式简单,却能预言大量现象。

19 世纪,科学家们发现的 3 组最伟大奇妙的方程是,牛顿力学的哈密顿正则方程组、麦克斯韦电磁场方程组、克劳修斯的热力学熵增方程。它们构成经典物理学的基础,也标志着人类当时对机械运动、电磁运动和分子热运动认识的三个高峰。

自 20 世纪初,相对论和量子论的提出,成为近代物理学理论的核心,和上个世纪下半叶乃至本世纪初一些新兴工程技术,包括航天、电子、信息、遥感等技术的理论基础,并把人类对物质世界的探索领域不断地向广袤无垠的宇宙空间和极小的微观尺度开拓,使之成为当前两个公认的科学前沿。另一方面,从 20 世纪 60~70 年代开始,科学家们逐渐开辟了复杂系统这一新的领域,成为当前另一个科学研究的前沿。这类复杂系统可以包括宇观的、微观的和宏观的多种现象,例如星系形成、激光、气象变化等。在这三个方面,我们认为各有一个最伟大、最奇妙、最美丽,也是涵盖最广的方程。它们分别是:

爱因斯在 1916 年提出的广义相对论引力场方程:

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2}g_{\mu\nu}R = \frac{8\pi G}{c^4}T_{\mu\nu} \quad (1)$$

其中包含引力常数  $G$ , 真空中的光速  $c$ , 时空度规  $g_{\mu\nu}$ , 描述时空曲率的黎曼张量  $R_{\mu\nu}$  和描述物质分布及其运动的物质张量  $T_{\mu\nu}$ 。这个方程说明了宇宙中的时间、空间、物质及其运动四者之间不可分割的密切联系,说明了宇宙的创生、演化和发展。它修改发展了牛顿万有引力定律,可以定量计算、预言牛顿理论无法解释的在引力场中的光线偏折、光谱红移和

王志符 张一方

水星近日点进动等现象。并预言了引力波、黑洞和星际空间中暗物质的存在,乃至宇宙的未来发展方向,从鸿蒙初开的大爆炸或者暴涨起始,是一直膨胀下去,还是膨胀到一定程度后又转而收缩。

狄拉克在 1928 年提出的相对论性的电子方程:

$$[\gamma^\mu(i\hbar\partial_\mu - eA_\mu) + m]\psi = 0, \quad (2)$$

后写为薛定谔方程的形式是:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = [c\alpha(i\hbar\nabla - eA) + \beta mc^2 + e\phi]\psi \quad (3)$$

其中  $\hbar$  是约化普朗克常数,  $A_\mu = (A, \phi)$  是电磁场四维矢量,  $\gamma_\mu$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  是 4 阶矩阵,  $e$  是电子电荷,  $\psi$  是电子的狄拉克旋量波函数。由此方程可以自然引入电子的自旋为  $1/2$ , 并成为量子电动力学的主要基础。它实现了相对论和量子论的初步统一,预言了正电子和反粒子的存在,从而奠定了反物质世界的理论基础。其中的狄拉克海揭示了真空的丰富内涵。它的发展可以描述包含夸克等在内的费米子和自旋为整数的玻色子。

协同学中的福克-普朗克(Fokker-Planck)方程:

$$\frac{df}{dt} = \frac{d}{dq}(\gamma q f) + \frac{1}{2}Q\frac{d^2f}{dq^2} \quad (4)$$

其中  $-\gamma q = K$  是漂移系数,  $Q$  是扩散系数,  $f$  是观测量  $q$  的分布概率。它是 60 年代德国科学家哈肯(Hermann Haken)提出的协同学中的核心方程。由此方程可以导致朗之万方程和反应-扩散方程,并能化为著名的薛定谔方程。它指出一个复杂系统中的各个单元在一定条件下,通过相互协调的自组织行为,可以组成稳定的有序结构。这方程经过变换,可以和协同学中的其他方程联系起来,描述各种振动、相变、激光的产生、化学反应、天体的演化和星系的形成、生物的进化、种群动力学,乃至一个社会系统的兴衰、发展和稳定性,以及城市交通、决策规划等形形色色的复杂现象。

这 3 个方程分别描述当前科学研究的三个方面:宇宙、基本粒子和复杂系统。前两个方程属于物理学,第三个方程超出了物理学的范畴,涵盖了更复杂的自然、生物乃至社会现象。

(王志符 云南民族大学物理系 650031; 张一方 云南大学物理系 650091)

# 纳米科学技术概述

米丽琴

## 一、历史背景

在 20 世纪 90 年代的科技报刊上,经常出现“纳米材料”和“纳米技术”这种名词。什么是“纳米材料”呢?通俗一点说,就是用尺寸只有几个纳米的极微小的颗粒组成的材料。1 纳米为 10 亿分之一米,用肉眼根本看不见。但用纳米颗粒组成的材料却具有许多特异性能。因此,科学家又把它们称为“超微粒”材料和“21 世纪新材料”。而纳米材料并非完全是最近才出现的。最原始的纳米材料在我国公元前 12 世纪就出现了,那就是中国的文房四宝之一——墨,墨中的重要成分是烟。实际上,烟是由许多超微粒炭黑形成的,而制造烟和墨的过程中就包含了所谓的纳米技术。

1984 年,一位德国科学家格莱特(Gleiter)把一些极其细微的肉眼看不见的金属粉末用一种特殊的方法压制成一个小金属块,并对这个小金属块的内部结构和性能做了详细的研究。结果发现这种金属竟然呈现出许多不可思议的特异的金属性能和内部结构。他制出的这种材料的特殊性在于,一般的物理概念认为晶体的有序排列为物质的主体,而其中的缺陷、杂质是次要的,要尽力除去。格莱特把物质碾成极小微粒再组合起来,实际上是把界面上的缺陷作为物质的主体,由微小颗粒压制成的金属块是一种双组元材料,有晶态组元和界面组元,界面组元占 50%,在晶态组元中原子仍为原来的有序排列,而在界面组元中,界面存在大量缺陷,原子的排列顺序发生变化,当把双组元材料制到纳米级时,这种特殊结构的物质就构成了纳米材料;由此开始了对纳米材料及纳米科学技术的研究。

1987 年,德国和美国同时报道制备成功二氧化钛纳米陶瓷(颗粒大小为 12 纳米),这种陶瓷比单晶体和粗晶体的二氧化钛陶瓷的变形性能和韧性好得多。例如,纳米陶瓷在 180℃ 下能经受弯曲变形而不产生裂纹,纳米陶瓷零件即使开始时带有裂纹,在经受一定程度的弯曲变形后,裂纹也不会扩大。1989 年,美国商用机器公司(IBM)的科学家用 80 年代才发明的扫描隧道显微镜(STM)移动氩原子,用它们拼成 IBM 3 个字母,接着又用 48 个铁原子排列组成

了汉字“原子”两字。1990 年,首届纳米科学技术大会在美国成功举行,标志着—个把微观基础理论与当代高科技紧密结合的新型学科——纳米科学技术正式诞生了。1991 年,IBM 的科学家制成了速度达每秒 200 亿次的氩原子开关。1996 年,IBM 设在苏黎世的研究所又研制出世界上最小的“算盘”,这种“算盘”的算珠只有纳米级大小,由著名的“碳”巴基球 C<sub>60</sub> 制成。

## 二、发展现状

纳米技术的发展现状十分乐观,世界各国纷纷制定发展纳米科学技术的战略,纳米科技成为世界科技竞争的一个热点领域。1981 年日本就启动了第一个关于超细粒子的 5 年计划,1992 年,开始启动微型机械技术计划,研制能进入人体血管的微型机器人,还启动了“原子与分子终极利用技术”计划,上世纪末又设立了纳米材料研究中心,把纳米技术列入新 5 年科技开发重点;美国也不甘落后,2001 年在纳米科学技术研究上投入 50 亿美元,其中 5 亿美元优先实施新的“全国纳米科技计划”;德国建立了纳米技术研究网,计划投资 5000 万美元建立一个科学中心,重点为纳米技术研究;1994 年,英国启动了第一个纳米材料研究的 5 年计划。

中国对纳米科学技术也非常重视,中国科学院在 2000 年成立了由其所属的 20 个研究所组成的中国科学院纳米科技中心,开通了纳米科技网站(<http://www.casnano.net.cn>、<http://www.casnano.org.cn>、<http://www.casnano.com.cn>),并在化学研究所建成纳米科技楼。纳米科技中心围绕纳米科技领域的重点问题和国家、院重大科技计划,组织分布在不同领域不同单位的科技工作者,利用纳米科技网站纳米科技中心研究实体,实现有关科技信息、技术软件和仪器设备的共享,在中科院知识创新工程中,将纳米材料列入首批 20 个重大项目之一,支持力度为 2000 万元人民币。据不完全统计,在纳米科学研究方面,中国论文总数(以 2000 年科学引文索引 SCI 为准)继美、日、德之后位于世界第 4 位,在碳纳米管方面论文居世界第三。

随着纳米科技的发展,人们越来越认识到,只要

控制结构颗粒的大小,就能制造出强度、颜色和可塑性都能满足用户要求的纳米材料。纳米材料无与伦比的特性,使它在无数领域有着良好的应用前景。

### 三、应用前景

由于纳米材料的表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等,使得纳米材料在许多领域呈现出常规材料所不具备的特性,“纳米材料”、“纳米技术”不再是科学家或实验室的专有词汇,它已经悄然进入寻常百姓生活,渗透到衣、食、住、行等领域。因此,纳米材料具有十分广泛的应用前景。

**作为磁性材料的应用** 磁性超微粒由于尺寸小、具有单畴结构、矫顽力很高等特性,已被用作高贮存密度的磁记录磁粉,大量应用于磁带、磁盘、磁卡等。用这样的材料制作的磁记录材料可以提高信噪比,改善图像质量。此外,磁性纳米材料还可用作光快门、光调节器、病毒检测仪等仪器仪表,复印机墨粉材料以及磁墨水和磁印刷材料等。

**作为传感器材料及微电子器件材料的应用** 传感器是超微粒的最有前途的应用领域之一,例如,用纳米二氧化锡膜制成的传感器,可用于可燃性气体泄露报警器和湿度报警器。用金超微粒沉积在基板上形成的膜可用做红外线传感器,金超微粒膜的特点是可见至红外整个范围的光吸收率都很高。大量红外线被金属膜吸收后转变成热,由膜和冷接点之间的温差可测出温差电动势,因此可制成辐射热测量器。

作为跨世纪的新材料,纳米材料将用于下一步的微电子器件,使未来的电脑、电视、卫星、机器人等的体积变得越来越小。例如,北京大学用单壁碳纳米管做成了世界上最细、性能最好的扫描探针,获得了精美的热解石墨的原子形貌像;利用单壁短管作为场电子显微镜(FEM)的电子发射源,拍摄到过去认为不可能获得的原子像;复旦大学已经研制出50纳米的新材料,居国际领先地位,这些材料将用于制造电子器件中的极板、存储器和导线。电子通讯方面,纳米技术将使电子元件体积更小、速度更快、能耗更低,可以制造出存储密度和运算速度比现在大3至6个数量级的全频道通讯工程和计算机用器件。1999年,美国乔治亚理工学院电子显微镜实验室主任王中林教授与其他科学家发明了电子秤,电子秤的发明打开了纳米科学与技术的新研究领域,对生物学和医学研究来说,它可以测量单个病毒或

生物大分子的质量,从而提供一种用质量来判别病毒种类的新方法,开辟了在生物学和医学上有应用前景的纳米测量技术的新天地。

**纳米材料在催化方面的应用** 超微粒的表面有效活性中心多,这就为做催化剂提供了基本条件。在聚合物聚合物的氢化和脱氧反应中,纳米铜粉催化剂有很高的活性和选择性;在汽车尾气净化处理的过程中,纳米铜粉作为催化剂可以用来部分代替贵金属铂和铑。

**作为光学材料的应用** 纳米微粒具有常规大块材料不具备的光学特性,如光学非线性、光吸收、光反射、光传输过程中的能量损耗等,使得用纳米材料制备的光学材料在日常生活和高技术领域得到广泛的应用,在现代通讯和光传输方面占有极其重要的地位。用纳米微粒作光纤材料可以降低光导纤维的传输损耗。纳米微粒在红外反射材料上的应用主要是制成薄膜和多层膜来使用,有纳米微粒制成的红外膜有透明导电膜、多层干涉膜。例如,用纳米二氧化硅和纳米二氧化钛微粒制成的多层干涉膜,总厚度为微米级,衬在灯泡罩的内壁,不但透光率好,而且有很强的红外反射能力。

**在医学、生物工程方面的应用** 纳米技术引入现代医学即形成了载药纳米微粒,纳米微粒的尺寸一般比生物体内的细胞小得多,这就为生物学研究提供了一个新的研究途径,即利用纳米微粒进行细胞分离及利用纳米微粒制成特殊药物或新型抗体进行局部定向治疗等。日本大阪科学家使用激光技术,用合成树脂制成了迄今为止世界上最小的牛。他们这样做是为今后使用纳米技术制造能在血管中移动的“纳米机器”做准备,这是因为牛有很尖的尖角,周身既有平滑部分,又有弯度很大的部分,对制作技术提出了挑战,能完美造出“纳米牛”,也就能造出各种各样的纳米机器。与此同时,大阪的科学家用同样的方法造出了一个“纳米弹簧”,科学家希望,这样的弹簧能成为未来纳米机器的部件。

**复合材料的应用** 纳米材料在复合材料的制备方面也有广泛的应用。例如把金属的纳米颗粒放入常规陶瓷中可大大改善材料的力学性能,将金属超微粒掺入合成纤维中可防止带静电,在塑料中掺入金属超微粒可不改变其强度而控制其电磁性质等。超微粒也有可能作为梯度功能材料的原材料,例如,材料的耐高温表面为陶瓷,与冷却系统相接触的一

面为导热性好的金属,其间为陶瓷和金属的复合体,使其间的成分缓慢连续地发生变化,这种材料可用于温差达 1000℃ 的航天飞机隔热材料,核聚变反应堆的结构材料等。据《科技日报》报道,日本大阪大学研究人员最近把有机化合物“环糊精”与无机硅化合物结合在一起,加以烧结,制作出了具有新物质特性的纳米材料。如果再对这种有机-无机复合物进行烧制,其中的碳和氢被燃烧掉后,就会在纳米级别上合成氧化物陶瓷;而在氩等非活性气体中,再提高温度进行烧结,这种复合物还能够被制成碳纳米管。

人们对纳米材料的物理、化学性质进行了大量的研究,目前纳米材料的某些应用已进入了工业化的生产阶段,但一些新的应用领域还需要进一步开拓。从国内外纳米材料的研制、生产和应用的形势

来看,纳米材料的工业生产和广泛的应用正处在重大突破的前夕。在中国,尤其是以碳纳米管为代表的准一维纳米材料及其阵列方面做了有影响的成果。

纳米技术的发展对人类的生活产生了巨大影响,我们应该清醒地认识到,纳米时代的到来还需要许多科学家的长期不懈努力,有人曾担心说:“纳米时代一旦来临,人类的正常生活将不复存在”,这正如法国科学院院士、诺贝尔物理学奖获得者乔治·夏伯克(Georges Charpak)博士在北京师范大学“教育报告会”上所说的:人们怕核武器,是因为人们不了解核武器,当人们一旦掌握了核武器,就自然不怕核武器。同样,当人们掌握了纳米技术,它就会按人类的意愿服务于人类。

(广东省湛江师范学院物理系 524048)

(上接第 17 页)

$N_1 = N_2$ , 这时  $dH/dt = 0$ , 这就是说, 不管发生何种情况均无  $dH/dt > 0$  发生, 即恒有

$$dH/dt \leq 0 \quad (4)$$

这一规律称为 H 定理, 它说明系统的 H 函数在任何情况下均不增加(实际上是减少), 其中 H 函数不变仅对应于平衡情况。

若令熵(较严格一些的引进熵 S 见 3)

$$S = -kH \quad (5)$$

并将 k 取为玻耳兹曼恒量则可得到

$$ds/dt \geq 0 \quad (6)$$

这一规律称为熵增原理, 它说明系统的熵随时间而增加, 即封闭系统的熵在自然过程中恒不减少。式(5)定义的熵略去了一个任意常数。

由跳蚤模型引出玻耳兹曼关系式

下面计算  $N_1$  个跳蚤在狗 A 身上,  $N_2$  个跳蚤在狗 B 身上所对应的微观状态数。为此假定, 每个跳蚤均可编号, 它们可以彼此区别。根据排列组合原理,  $N_1$  个跳蚤在 A 狗身上,  $N_2$  个跳蚤在 B 狗身上的组合方式数(即微观状态数)为:

$$W = N! / N_1! N_2! \quad (7)$$

利用斯特令公式  $\ln N! = M \ln N - N$  ( $N \geq 1$ ) 可得

$$nW = -H + M \ln N \quad (8)$$

在忽略任意常数  $M \ln N$  的情况下, 由式(5)可得

$$S = k \ln W \quad (9)$$

17 卷 1 期(总 97 期)

这就是玻耳兹曼关系式, 它说明, 系统的熵与系统的微观状态数(即热力学概率)的对数成正比。考虑到微观状态数  $W$  永不随时间而减少, 由式(9)即可得到  $ds/dt \geq 0$ , 它就是前面说过的熵增原理。

(廖耀发 湖北工业大学物理系 430068; 余守宪 北京交通大学物理系 100044)

## 科苑快讯

### 物理学家计算出 宇宙真实“年龄”

在意大利大萨索国家实验室(National Laboratories of Gran Sasso)进行研究工作的一组意大利和德国科学家成功计算出, 宇宙“年龄”比迄今为止认为的“年龄”大约老 10 亿“岁”。大萨索国家实验室位于地下 1400 米深处, 以避免外界干扰和辐射, 并使科学家能对核反应进行精密测量。

科学家仔细分析了所谓碳-氮-氧循环流量, 碳-氮-氧循环流量能给出的能量对于太阳来说极其微小, 但是对于巨大古老恒星来说非常重要。原来发现, 碳-氧-氧循环比原先认为的要缓慢得多, 而这会对宇宙中最古老恒星“年龄”的估算产生严重影响, 同样, 最古老恒星“年龄”又与宇宙自身“年龄”的估算直接有关。科学家强调指出, 现在宇宙的“年龄”应为 147 亿“岁”, 而不是 137 亿“岁”。

(周道其译自俄《宇宙信息分析高架网》2004/5/21)