

量子统计

王延颢

2015 年 1 月 28 日

4. 刘维尔定理与涨落定理

4.1. 经典刘维尔定理

经典刘维尔定理：一个含 N 个粒子的保守力学系统，在由 $3N$ 个广义坐标 q_i 和 $3N$ 个广义动量 p_i 构成的空间中，系综的状态代表点密度 $D(p, q, t)$ 在运动过程中是守恒的，其中 t 是时间， $p \equiv \{p_i\}, q \equiv \{q_i\}, i = 1, 2, \dots, 3N$ 。

其数学表述为

$$\frac{d}{dt} D(p, q, t) = \frac{\partial}{\partial t} D(p, q, t) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial D}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial D}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} \right) = 0 \quad (4.1)$$

因为系统的哈密顿量

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + V \right) \quad (4.2)$$

其中 m_i 为粒子 i 的广义质量， V 为广义势能。由经典力学，有

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial p_i} &= \frac{\partial q_i}{\partial t} \\ \frac{\partial H}{\partial q_i} &= -\frac{\partial p_i}{\partial t} \end{aligned} \quad (4.3)$$

把(4.3)代入(4.1)，得

$$\frac{d}{dt} D(p, q, t) = \frac{\partial}{\partial t} D(p, q, t) + \{D, H\} = 0 \quad (4.4)$$

即

$$\frac{\partial}{\partial t} D(p, q, t) = \{H, D\} \quad (4.5)$$

其中泊松括号项

$$\{D, H\} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial D}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial D}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \quad (4.6)$$

当系统处于统计平衡时，代表点密度 D 不显含时间，则

$$\frac{\partial}{\partial t} D(p, q, t) = 0 \quad (4.7)$$

此时(4.4)退化为

$$\{D, H\} = 0 \quad (4.8)$$

表明平衡时 D 是运动积分（力学守恒量），且在相轨道上处处相等，因而系统出现在相轨道各处的概率相等。

4.2. 量子刘维尔定理

在薛定谔绘景中含时统计算符

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i |\psi_i(t)\rangle P_i \langle\psi_i(t)| \quad (4.9)$$

由薛定谔方程

$$\hat{H}|\psi_i\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_i\rangle \quad (4.10)$$

并假定 P_i 不随时变化，可得

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) &= \sum_i \left(i\hbar \frac{\partial |\psi_i\rangle}{\partial t} P_i \langle\psi_i| + i\hbar |\psi_i\rangle P_i \frac{\partial \langle\psi_i|}{\partial t} \right) \\ &= \sum_i \left(\hat{H} |\psi_i\rangle P_i \langle\psi_i| - |\psi_i\rangle P_i \langle\psi_i| \hat{H} \right) = \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H} \end{aligned} \quad (4.11)$$

此即量子刘维尔方程

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = \frac{1}{i\hbar} (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}) \equiv [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (4.12)$$

上式中右边的项即为量子泊松括号。

当系统处于统计平衡时， $\hat{\rho}$ 不随时间变化，则

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}] = 0 \quad (4.13)$$

说明 $\hat{H}$ 与 $\hat{\rho}$ 对易，因此 $\hat{\rho}$ 是一个运动积分。

4.3. 涨落定理

设状态 A 和状态 B 的自由能差为 $\Delta F = F_B - F_A$ ，从 A 到 B 的某个非平衡过程所做的功为 W ，则存在热力学不等式

$$\Delta F \leq \langle W \rangle \quad (4.14)$$

且等号仅当系统演化时间趋于无穷时成立。而 Jarzynski **定理** 告诉我们无论非平衡演化过程的速度如何，以下等式都严格成立

$$\exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right) = \left\langle \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \right\rangle \quad (4.15)$$

其中 k_B 是玻尔兹曼常数， T 是环境温度， $\langle \dots \rangle$ 是对非平衡过程对应的路径进行系综平均。

(4.15) 式由 Christopher Jarzynski 在 1997 年运用刘维尔定理进行了证明 (C. Jarzynski, *Phys. Rev. Lett.* 78, 2690, 1997)。

在此基础上，Gavin E. Crooks 扩展到更一般情况 (G. Crooks, *Phys. Rev. E* 60, 2721, 1999)

$$\frac{P(A \rightarrow B)}{P(B \rightarrow A)} = \exp\left(\frac{W - \Delta F}{k_B T}\right) \quad (4.16)$$