高等统计物理

王延颋

2017 年 2 月 17 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

$$D(p,q,t) = Nf(p,q,t) \tag{4.1}$$

在运动过程中是守恒的，其中 t 是时间，f 是状态代表点出现的概率，$p \equiv \{p_i\}, q \equiv \{q_i\}$，$i = 1,2,\cdots,3N$。其数学表述为

$$\frac{d}{dt}D(p,q,t) = \frac{\partial}{\partial t}D(p,q,t) + \sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial D}{\partial q_i}\frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial D}{\partial p_i}\frac{\partial p_i}{\partial t}\right) = 0 \tag{4.2}$$

由刘维尔定理出发可以证明对于统计平衡系统 D 是力学守恒量，证明过程如下。

因为系统的哈密顿量

$$H = \sum_i\left(\frac{p_i^2}{2m_i} + V\right) \tag{4.3}$$

其中 m_i 为粒子 i 的广义质量，V 为广义势能。所以

$$\begin{aligned}
\frac{\partial H}{\partial p_i} &= \frac{2p_i}{2m} = v_i = \frac{\partial q_i}{\partial t} \\
\frac{\partial H}{\partial q_i} &= \frac{\partial V}{\partial q_i} = -f_i = -m_i a_i = -m_i\frac{\partial v_i}{\partial t} = -\frac{\partial p_i}{\partial t}
\end{aligned} \tag{4.4}$$

其中 v_i 和 f_i 分别为粒子 i 的广义速度和广义力。把(4.4)代入(4.2)，得

$$\frac{d}{dt}D(p,q,t) = \frac{\partial}{\partial t}D(p,q,t) + \{D,H\} = 0 \tag{4.5}$$

即

$$\frac{\partial}{\partial t}D\left(p,q,t\right)=\left\{H,D\right\} \tag{4.6}$$

其中泊松括号项

$$\left\{D,H\right\}\equiv\sum_i\left(\frac{\partial D}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}-\frac{\partial D}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right) \tag{4.7}$$

当系统处于统计平衡时，代表点密度D不显含时间，则

$$\frac{\partial}{\partial t}D\left(p,q,t\right)=0 \tag{4.8}$$

此时(4.5)退化为

$$\left\{D,H\right\}=0 \tag{4.9}$$

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，因而统计平衡时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密度算符

$$\hat{\rho}\left(t\right)=\sum_i\left|\psi_i\left(t\right)\right\rangle P_i\left\langle\psi_i\left(t\right)\right| \tag{4.10}$$

根据薛定谔方程

$$\hat{H}\left|\psi_i\right\rangle=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\psi_i\right\rangle \tag{4.11}$$

并假定P_i不随时变化，可得

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}\left(t\right)&=\sum_i i\hbar\frac{\partial\left|\psi_i\right\rangle}{\partial t}P_i\left\langle\psi_i\right|+i\hbar\left|\psi_i\right\rangle P_i\frac{\partial\left\langle\psi_i\right|}{\partial t}\\&=\sum_i\hat{H}\left|\psi_i\right\rangle P_i\left\langle\psi_i\right|-\left|\psi_i\right\rangle P_i\left\langle\psi_i\right|\hat{H}=\hat{H}\hat{\rho}-\hat{\rho}\hat{H}\end{aligned} \tag{4.12}$$

此即**量子刘维尔方程**

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}\left(t\right)=\frac{1}{i\hbar}\left(\hat{H}\hat{\rho}-\hat{\rho}\hat{H}\right)\equiv\left[\hat{H},\hat{\rho}\right] \tag{4.13}$$

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

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t)=\left[\hat{H},\hat{\rho}\right]=0 \tag{4.14}$$

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 $\Delta F=F_{\mathrm{B}}-F_{\mathrm{A}}$，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

$$\Delta F\le W \tag{4.15}$$

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

$$\exp\left(-\frac{\Delta F}{k_{\mathrm{B}}T}\right)=\left\langle \exp\left(-\frac{W}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right\rangle \tag{4.16}$$

其中 k_{B} 是玻尔兹曼常数，T 是环境温度，$\langle\cdots\rangle$ 是对非平衡过程对应的路径进行系综平均。(4.16)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）

$$\frac{P(A\to B)}{P(B\to A)}=\exp\left(\frac{W-\Delta F}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{4.17}$$

还有其它推广的形式以及在生物单分子拉伸实验及分子模拟方法中的应用。