计算物理 A——Homework 14

何金铭 PB21020660

1 题目描述

苏格拉底： 诘问法是发现真理和明确概念的有效方法，请同学们以 Ising 经典自旋模型为例，论述相空间、Liouville 定理、正则系综、Markov 链等概念。

学生 A： 相空间是以 N 个粒子的位置坐标 q 和动量 p 展开的 $6N$ 维空间。Ising 模型中的 Hamiltonian 仅与自旋变量有关，与坐标和动量无关，$\dfrac{\partial H}{\partial q}=\dfrac{\partial H}{\partial p}=0$，因此：$[\rho,H]=0$，即 Liouville 定理成立，$\dfrac{d\rho}{dt}=[\rho,H]=0$，几率密度分布因此也为 H 的函数，因此它就是正则系综中的 Boltzmann 分布：$\rho\propto\exp\{-\beta H\}$

学生 B： 非也。将自旋作为广义坐标，则同样得到自旋也是广义动量。相空间是以物理问题中的自由度为坐标展开的高维空间，对 N 个自旋体系展开的则是 N 维空间，空间的每一维坐标只有两个取值：$+1$ 和 -1。如对 2 个自旋的相空间，代表点只能取 $(+1,+1)$、$(+1,-1)$、$(-1,+1)$、$(-1,-1)$ 这 4 个点。类似地，多自旋情况下代表点也只能位于多维相空间立方盒子的顶点上。不同于坐标 q 和动量 p 组成的相空间中代表点是流动的情况，现在这些代表点是与时间无关的，即密度不随时间改变的，因此 $\dfrac{d\rho}{dt}=0$。

学生 A： 我不能同意你的观点。如果相空间是这样的话，由于代表点只能取在顶点上，连几率密度分布本身都是离散的，而不是在该相空间中连续分布的。另外，$\dfrac{d\rho}{dt}=\sum_i(\dfrac{d\rho}{d\sigma_i})(\dfrac{d\sigma_i}{dt})$，在无穷小的时间变化 dt 内，自旋的变化 $\Delta\sigma$ 则是有限的，不能得到 Liouville 定理。更何况系综理论推导时基于的也是 (q,p) 变量。

学生 C： （请以学生 C 的身份参与辩论）

2 辩论过程

我觉得你们说的都有一些问题。在以下我讨论的例子中 Ising 模型均取一维。

2.1 对 A 同学的第一段话进行分析

我赞同 B 同学说的第一句话：“将自旋作为广义坐标，则同样得到自旋也是广义动量。相空间是以物理问题中的自由度为坐标展开的高维空间”。由于 N.Bohr 和 van Leeuwen 证明了经典力学系统不可能有磁性，所以若广义坐标与广义动量中不包括电子的自旋 σ 与相应的磁矩 μ 则就不能表述系统的磁能，从而 A 同学论述中的哈密顿量 H 都是错误的，接下来的推导就自然存在问题。所以，对于 N 维自旋系统的展开的是 N 维空间。

2.2 对 B 同学的话和对 A 同学的第二段话进行分析

B 同学所说的话大部分都是对的，但有些小问题。B 同学说：“不同于坐标 q 和动量 p 组成的相空间中代表点是流动的情况，现在这些代表点是与时间无关的，即密度不随时间改变的，因此 $\dfrac{d\rho}{dt}=0$”。而事实上，这些代表点是会运动的，是与时间有关的。每一个代表点都有可能会运动到其他的位置。

A 同学说：“如果相空间是这样的话，由于代表点只能取在顶点上，连几率密度分布本身都是离散的，而不是在该相空间中连续分布的。……不能得到 Liouville 定理。” Liouville 定理的导出是基

于连续的相空间的，我们也可以把 Liouville 定理的物理本质在离散体系中体现出来。(我认为其物理意义是有一群代表点在一定的时间内由相空间中一个区域移到另一个区域，则移动前后各区域内的代表点密度保持不变)。对于 N 维 Ising 模型来说，其相空间仅为一个 N 维立方体的顶点，其空间 Ω 是一个零测集，自然不是连续分布的。事实上，其几率密度分布虽然不是连续的，但也可以用 Dirac δ 函数来表示。

定义 $R = \left(\vec{R_1}, \vec{R_2}, ..., \vec{R_{2N}}\right)$ 为 N 维立方体的 $2N$ 个顶点的位矢，定义概率密度 $\rho = \delta(\vec{r} - \vec{R_i})N_i$，其中采用了 Einstein 求和约定，并且 N_i 代表第 i 个顶点上的代表点个数。对于任意一个区域 Ω，其中 Ω 内部有 m 个顶点，外部有 $2N - m$ 个顶点。故有表达式

$$\partial_t \int_\Omega \rho \, d\Omega + \int_\Omega \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=m+1}^{2N} \partial_t N_{ij} \, d\Omega = 0 \tag{1}$$

其中 ΔN_{ij} 表示代表点由第 i 个顶点向第 j 个顶点的运动的数目。上式用 δ 函数代入条件化简为：

$$\partial_t \sum_{i}^{m} N_i + \partial_t \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=m+1}^{2N} N_{ij} = 0 \tag{2}$$

进而可以导出：

$$\partial_t \sum_{i=1}^{2N} N_i = 0 \tag{3}$$

发现由式 (1) 导出了的正是 Liouville 定理的条件，故式 (1) 用连续函数描述了 Liouville 定理的物理意义。

让我们再前进一步，由于在 N 体系 Ising 体系中，代表点的运动已经不能用路径来表示了，其运动也就只能通过概率来表示。

而对于 N 粒子体系的一维 Ising 模型来说，N 维立方体上的点的占据的概率上保持不变，这是由于当系综中的代表点（体系）的个数 $M \to \infty$ 时的大数定律导致的。

$$p(\vec{r} = \vec{R_i}) \to E(\vec{r} = \vec{R_i}) \quad (m \to \infty) \tag{4}$$

这对应于 Liouville 定理物理意义中的 “代表点的密度保持不变”，在离散的 Ising 模型中则转换成了 “于 $\vec{R_i}$ 处代表点的几率保持不变”。

根据我以上的说法，就可以反驳了 A 同学的观点。

2.3 对 Ising 模型的正则系综和 Markov Chain 等概念做一些阐释

下面我继续对 A 同学的第二段话进行分析，A 同学说：“更何况系综理论推导时是基于的也是 (q, p) 变量”。对于经典的热力学体系来说，确实是用 (q, p) 推导的，但这是由于其体系 Hamilton 函数所决定的。一般来说离散的体系是要用其他广义坐标来表述的。例如，对于氢原子能级系统，自然可以用概率幅来表述其性质，但若用经典的方法来表述的话，只能用离散的坐标。下面我就给出以自旋为广义坐标、广义动量来推导 Ising 模型的正则系综，这样就可以证明 A 同学说的是错误的。

2.3.1 Ising 模型的正则系综

在正则系综中，保持体系的自旋数 N 和体系的温度 T 不变。对于体系的每一种状态 α，对应于特定的微观态能量 E_α。于此 α 共有 2^N 个。

微观态的能量为 E_α，有：

$$E = -J\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1} - \mu_B H\sum_{i=1}^{N}\sigma_i \tag{5}$$

其中 J 为交换积分常数，与温度有关；μ_B 为 Bohr 磁矩。

于微正则系综中，有 $E \in [E_0, E_0+\Delta E]$，并由 Maxwell 关系和 $S = k_B \ln\Omega$ 给出：

$$\beta \triangleq \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{k_B}(\frac{\partial S}{\partial E})\big|_{N,V} = (\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E})\big|_{N,V} \tag{6}$$

其中 $\Omega = 2^N$

再于正则系综中讨论，设 Ising 模型于一个很大的热浴中（能量为 E_B），设总能量 $E = E_B + E_\nu = C$。故有式 $\Omega(E_B) = \Omega(E - E_\nu)$，并由等权假设有：

$$P_\nu \propto \Omega(E-E_\nu) = \exp\{\ln\Omega(E-E_\nu)\} = \exp\left\{\ln\Omega(E) - E_\nu(\frac{d\ln\Omega}{dE})\right\} \propto \exp\{-\beta E_\nu\} \tag{7}$$

至此我们给出了正则系综的推导，可以发现在推导过程中并没有出现 (q,p)，并且只在 E 的表示式中出现了 σ，所以 A 同学说的不对。

可以写出 Ising 模型中的，α 态的概率为：

$$p_\alpha = \frac{\exp\left\{-\frac{E_\alpha}{k_B T}\right\}}{Z(T)} \tag{8}$$

其中 $Z(T)$ 为配分函数，有 $Z(T) = \sum_\alpha \exp\left\{-\frac{E_\alpha}{k_B T}\right\}$

2.3.2 Ising 模型中的 Markov Chain

下面，我再来阐述一下 Ising 模型中 Markov Chain 的相关概念。

Markov Chain 可以用于相空间中的重要抽样方法，下面我就以 Ising 模型为例子讲述一下 Markov Chain 的方法。

Markov Chain

Markov Chain 是一种随机序列，取到其后一个时间的状态（所有的 x）的概率仅仅取决于前一个时刻的状态（所有的 x），用数学的语言来说，就是有：

$$p(x_n|x_{n-1},...,x_2,x_1) = p(x_n|x_{n-1}) \tag{9}$$

下面结合 Ising 模型进行分析，记 $\vec{\sigma} = (\sigma_1,\sigma_2,...,\sigma_n)^T$，记 $p(\vec{\sigma}) = (p(\sigma_1),p(\sigma_2),...,p(\sigma_n))^T$。其在 Ising 模型中就是：

$$p(\vec{\sigma}(t+\Delta t)) = Wp(\vec{\sigma}(t)) \tag{10}$$

称 $W = \{W_{ij}\}$ 为转移概率矩阵，对于一个系统可以用不同的 W 来描述，只需要 W 满足主方程即可：

$$\partial_t p(x,t) = \int dx'\,[-W(x\to x')p(x,t) + W(x'\to x)p(x',t)] \tag{11}$$

当平衡 ($\partial_t p(x,t)=0$) 时，由细致平衡条件可得：$\dfrac{p(x)}{p(x')}=\dfrac{W(x'\to x)}{W(x\to x')}$ 用矩阵元的形式来写就有：$p_iW_{ji}=p_jW_{ij}$

既然 W 无法被唯一确定，下面就给出一种 Metropolis 重要抽样法。

Metropolis 重要抽样法

设 W 满足：

$$W_{ij}=\begin{cases} T_{ij} & ,if\ p_jT_{ji}>p_iT_{ij} \\ \dfrac{p_j}{p_i}T_{ji} & ,if\ p_jT_{ji}<p_iT_{ij} \end{cases} \tag{12}$$

其中 T_{ij} 为一个对称的矩阵，p 为到平衡状态的概率。容易验证，Metropolis-Rosenbluth 重要抽样法满足细致平衡条件 $p_iW_{ji}=p_jW_{ij}$

具体算法过程

1. 对于不同的态 α 正比于不同的出现几率 $\exp\left\{-\dfrac{E_\alpha}{k_BT}\right\}$,则记接受新构型的几率为 $\exp\left\{-\dfrac{\Delta E}{k_BT}\right\}=\exp\left\{-\dfrac{(E_{\alpha'}-E_\alpha)}{k_BT}\right\}$
2. 先随机产生一个初始构型
3. 再随机改变一个或多个原子的自旋，并计算出 r
4. 若 $r>1$，则接受该构型；若 $r<1$，则生成一个随机数 $\xi\in(0,1)$，若 $\xi<r$，则接受该构型，否则舍去。
5. 重复多次，待系统热化之后开始计数，之后即可计算出平均值。

2.4 对 Ising 经典自旋模型做一个小结

以上我们说了很多，现在我们来稍微总结一下这些概念。

2.5 Ising 模型中的相空间

Ising 模型以自旋 $\vec{\sigma}=(\sigma_1,\sigma_2,...,\sigma_n)^T$ 为广义坐标、广义动量，形成了一个 N 维的相空间，其中有 2^N 个相点。

2.6 Ising 模型相空间中的 Liouville 定理

由于 Ising 模型相空间为零测集，而 Liouville 是连续相空间中的，故不能用经典的 Liouville 定理。但用 δ 函数或者概率解释也可以反应 Liouville 定理的条件与物理本质。

2.7 Ising 模型中的正则系综

Ising 模型中的正则系综推导不需要用到 (q,p) 坐标。

2.8 Ising 模型中的 Markov Chain

Markov Chain 是一种随机序列，物理中可以用其来模拟各种随机的物理过程，比如 Ising 模型。由 Ising 模型给出了其转移概率的规则，则可以给出 Markov Chain 的不唯一的转移概率矩阵，进一步可以对 Ising 模型的平衡态进行抽样模拟。

3 总结

通过本次辩论，对相空间、Liouville 定理、系综理论、Markov Chain 等概念的理解加深了，并且对 Ising 模型的认识也加深了。