Chapter II. 系综理论的基本原理

§1. 经典系统的相空间

在任意时刻t，一个给定经典系统的微观态，可以由组成该系统所有粒子的瞬时位置与动量确定。

因此对N粒子三维体系，需用 $3N+3N$ 的 $6N$ 维坐标来确定一个微观态

这个 $6N$ 维空间称为相空间，相点 (q_i,p_i) $(i=1,2,\cdots,3N)$ 将为系统代表点

并且要求演化符合 Hamilton 方程。 $\dot{\vec\eta} = J\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec\eta}$ $\left(J=\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}\right)$

引入密度函数 $\rho(q,p,t)$，代表t时刻，(q,p) 附近的代表点密度，由很多系统构成了一个系综

$\langle f\rangle$ 为物理量的系综平均（f可以由微观态决定），$\langle f\rangle = \dfrac{\int f(q,p)\,\rho(q,p;t)\,d^{3N}q\,d^{3N}p}{\int \rho(q,p;t)\,d^{3N}q\,d^{3N}p}$

并且定义若 $\frac{\partial\rho}{\partial t}=0$，那么该系综是定态的

因此定态系综的任意物理量均不随时间演化，适用于描述平衡态下的系统。

§2. Liouville 定理及其推论

$\nabla\cdot\vec v=0=\nabla\cdot(J\nabla\mathcal{H})$

$\vec v = J\nabla\mathcal{H}$

$A=A(q,p,t)$, $\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + [A,\mathcal{H}]$ $\left([A,\mathcal{H}] = \left[\frac{\partial A}{\partial\vec\eta}\right]^T J \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec\eta}\right]\right)$

对于满足正则演化的代表点集合有 $\frac{d\rho}{dt}=0$ （Liouville 定理）

对于一个流守恒的系综有 $\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\vec j=0$. 其中 $\vec j = \rho\vec v = \rho(q,p;t)\frac{d\eta_i}{dt}\hat\eta_i$

$\nabla\cdot\vec j = (\nabla\rho)\cdot\vec v + \rho\nabla\cdot\vec v = \frac{\partial\rho}{\partial\eta_i}\dot\eta_i + \rho\frac{\partial\dot\eta_i}{\partial\eta_i}$

$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial \eta_i}\dot\eta_i$ 又有 $\dot{\vec\eta}=J\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\vec\eta}$ $\Rightarrow$ $\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \left(\frac{\partial A}{\partial\vec\eta}\right)^T J\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\vec\eta} = \frac{\partial A}{\partial t}+[A,\mathcal{H}]$.

再有 $\dot{\vec\eta} = J\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial\vec\eta}$， $\frac{\partial\dot{\vec\eta}}{\partial\vec\eta} = J\frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial\vec\eta\,\partial\vec\eta}$， $Tr\left(\frac{\partial\dot{\vec\eta}}{\partial\vec\eta}\right) = Tr\left(J\frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial\vec\eta\,\partial\vec\eta}\right)=0$.

由此有 $\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\vec j=0 \Leftrightarrow \frac{\partial\rho}{\partial t}+\left(\frac{\partial\rho}{\partial\vec\eta}\right)^T J\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\vec\eta}=0$ or $\frac{\partial\rho}{\partial t}+[\rho,\mathcal{H}]=0$ or $\frac{d\rho}{dt}=0$.

实际上可以从另一个角度理解，正则变换的 Jacobian = 1，而按 Hamilton 方程演化的代表点

从 $(q(t),p(t)) \to (q(t+dt),p(t+dt))$ 可以看为正则变换，因而自然有相空间的代表点流密度不变。

换句话说，相空间的代表点流在哈密顿运动方程支配下是不可压缩流体

由此，若系综的 $\frac{\partial\rho}{\partial t}=0$，那么应有 $[\rho,\mathcal{H}]=0$，显然如果 $\rho=const$，那么也有 $\frac{\partial\rho}{\partial t}=0$

1° $\rho(q,p)=const$. （在可到达微观态上为常）

此时，代表点均匀分布在所有可到达微观态上，进而任意代表点处于任一微观态概率均相同（任意坐标点处的密度相同）

这也称为各种微观态的"等概率假设" 相应系综称为微正则系综

2° $\rho(q,p)=\rho(\mathcal{H}(q,p))$

那么有 $[\rho,\mathcal{H}] = \frac{\partial\rho}{\partial\mathcal{H}}[\mathcal{H},\mathcal{H}]=0$. 因此也有 $\frac{\partial\rho}{\partial t}=0$.

此时这种形式构成了经典系统的全部 $\rho(q,p)$. 在经典中

若选取 $\rho(q,p) \propto e^{-\frac{\mathcal{H}(q,p)}{kT}}$ 那么这样密度函数下的系综为正则系综

☆. Tip: 并非任选 $\rho(q,p)$ 均可满足，只有如此的 $\frac{\partial \rho}{\partial t}=0$，但若要满足正则方程，还需有 $[\rho,\mathcal{H}]=0$ 才行。否则它不能作为密度函数。

§3. 微正则系综

在微正则系综中，一个系统的宏观态由 (N,V,E) 决定，但考虑 CI §4 中论述。

可以将对宏观态的限制放宽为 位于 $(N,V,E-\frac{1}{2}\Delta)$ 与 $(N,V,E+\frac{1}{2}\Delta)$ 之间

此时，相空间中可以占据的代表点由 $E-\frac{1}{2}\Delta \le \mathcal{H}(q,p) \le E+\frac{1}{2}\Delta$ 给出，记为 Ω_{6N}

微正则系综的密度函数为 $\rho(q,p) = \begin{cases} \text{const} & \{(q,p) \mid E-\frac{1}{2}\Delta \le \rho(q,p) \le E+\frac{1}{2}\Delta\} \\ 0 & \text{other } (q,p). \end{cases}$

(系综中所有)对孤立系统成立

(闭系 or 开系，均有无规则运动)

考虑系综平均的物理含义。

$\langle f \rangle$ = f 的系综平均 $\overset{①}{=}$ (f 的系综平均) 的时间平均 (因为 $\langle f \rangle$ 与时间无关)

= (f 的时间平均) 的系综平均 $\overset{☆}{\underset{②}{=}}$ f 的 $\boxed{长}$ 时间平均

最后一个等号源于，所有全同的系统，不论初末态如何，在足够长的时间下，怎么样的遍历

所有可能的状态。因此对系综内所有系统，它们的长时间平均一致 由遍历定理 or 准遍历定理保证

因此有 对于 稳态系综 ，系综平均 = 长时间平均

条件①　　各态历经条件②

而一般的测量 即为求一段较长时间内的均值

接下来，要寻找力学量与热力学量关系，最基本的即为相空间体积与微观态间的联系。

关键在于找到单位体积 ω_0。则有 $\Gamma(E;\Delta) = \int_{\Omega_{6N}} d\omega / \omega_0$。并且 ω_0 有 $(\ell)^{3N}$ 的量纲。

§4. 实例

α. 单位体积的计算.

考虑单原子粒子组成的经典理想气体.

可得能为 $(E-\frac{1}{2}\Delta, E+\frac{1}{2}\Delta)$ 的能量与体积为 V 的空间.

$$V(\Omega_{6N}) = \int_{\Omega_{6N}} d^{3N}q\, d^{3N}p = V^N \int_{E-\frac{1}{2}\Delta < \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} < E+\frac{1}{2}\Delta} d^{3N}p = V^N \times S_{3N}(\sqrt{2mE}) \times \sqrt{\frac{2m}{E}}\,\Delta \quad (\Delta \ll E)$$

S_{3N} 为 3N 维球面面积，$S_{3N} = 3N \times C_{3N} \times R^{3N-1} = \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} R^{3N-1}$

$$\Rightarrow V(\Omega_{6N}) = \frac{\Delta}{E} V^N (2mE)^{3N/2} \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)}$$

对比 $\Gamma(N,E,V;\Delta) = V(\Omega_{6N}) / \omega_0 \Rightarrow \omega_0 = \frac{V(\Omega_{6N})}{\Gamma(N,E,V;\Delta)} = h^{3N}$

or 对自由度为 K 的系统，$\omega_0 = h^K$

由此可以合并考虑一个单粒子情况，$\omega_0 = h^3$

动量小于 p 的态数 $\Sigma(p) = \frac{4}{3}\pi p^3 \times V / h^3 = \frac{4\pi V p^3}{3h^3}$，$d\Sigma(p) = g(p)\,dp \Rightarrow g(p) = 4\pi p^2 (\frac{V}{h^3})$ 为动量态密度.

$\Sigma(E) = \frac{4\pi V}{3h^3}(2mE)^{3/2}$，$a(\varepsilon)d\varepsilon = d\Sigma(\varepsilon) \Rightarrow a(\varepsilon) = \frac{4m\pi V}{h^3}\sqrt{2m\varepsilon}$.

β. 一维谐振子.

对经典谐振子 $\mathcal{H}(q,p)=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2q^2$，每个相点的运动轨迹均为一个椭圆，$E(p,q)$ 为不变量

轨道为 $\frac{q^2}{2E/m\omega^2}+\frac{p^2}{2mE}=1$. 若根据量子力学的量子化，$E=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$.

在 E 很大时，二轨道内夹面积为 $\frac{2\pi\hbar\omega}{\omega}=2\pi\hbar=h$. 而这恰对应一自由度二维相空间最小体积

§5. 量子态与相空间.

根据 Heisenberg 不确定原理 一个微观系不可能有确定的 p 与 q. 因此 $\sigma_p\sigma_q\geq\frac{\hbar}{2}$

因此在 $2N$ 维相空间内，测不准的体积最小值为 h^N

但<u>这</u>仅说明 ω_0 的存在与大致量级，确切值需<u>通过</u>定态计数+计算相空间体积得出 (§4).