- N个粒子的经典系统.

考虑 N_s 个微观态的集合(系综). 对应 (E,N,V).

取无限小体积元: $d\Gamma = \prod_{i=1}^{N} d^3p_i\, d^3q_i$

设其中代表点的数目为 dN_s.

定义代表点的密度:

$$\rho(p,q) = \lim_{\substack{d\Gamma\to 0\\ N_s\to\infty}} \frac{1}{N_s}\frac{dN_s}{d\Gamma}.$$

(除以 N_s: 归一化. $\int \rho\, d\Gamma = 1$.)

对于可观测量 $O(p,q)$: (例: $E = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$)

定义 系综平均 ensemble average:

$$\langle O\rangle^{(t)} =: \int d\Gamma\, O(p,q)\,\rho(p,q,t)$$

[依赖于t, 因为点会演化]

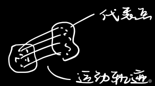
平衡态要求: $\frac{\partial\rho(p,q,t)}{\partial t} = 0$. (注意是偏, 因为这里要做的是对给定的位置 (p,q) 遍历求和, 而不是跟踪某团代表点!)

⇒ 考察代表点在相空间中如何演化.

哈密顿量 $H = H(\{p_i\},\{q_i\})$ 不显含时间. (类似于势能不含时…吧)

对应的运动方程为:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \dfrac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\dfrac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \qquad i = 1,2,\cdots,3N$$



代表点个数守恒 ⇒ 数密度满足连续性方程.

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho\vec{v}) = 0.$$

[注意: 能这样做是因为热力学极限, 把离散化为了连续! 刘川老师书中严格的证明, 是针对离散系统的严格证明!]

在相空间中,

$$\nabla = \left(\left\{\frac{\partial}{\partial q_i}\right\}, \left\{\frac{\partial}{\partial p_i}\right\}\right)$$

$$\vec{v} = (\{\dot{q}_i\}, \{\dot{p}_i\}).$$

代入连续性方程, 有

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N}\left[\frac{\partial}{\partial q_i}(\rho\dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\rho\dot{p}_i)\right] = 0.$$

展开:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N}\left[\rho\left(\frac{\partial\dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial\dot{p}_i}{\partial p_i}\right) + \dot{q}_i\frac{\partial\rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\right] = 0$$

代入运动方程:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N}\left[\rho\underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)}_{=0} + \dot{q}_i\frac{\partial\rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\right] = 0$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i}\dot{p}_i\right) = 0$$

⇒ $\frac{d\rho}{dt} = 0$. 这个的意思是: 跟踪一群取定的"点", 在流动过程中, 点密度 $\rho = \mathrm{Const}$.

这结论称为刘维尔定理. Liouville's Theorem. 这是哈密顿系统的普遍性质!

与流体类比: 相空间的代表点, 就像不可压缩的流体.

平衡态要求 $\frac{\partial\rho_{eq}}{\partial t} = 0$, 则必然有

$$\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i}\dot{p}_i\right) = 0.$$

或 $\{\rho_{eq}, H\} = 0$. (泊松括号)

可以满足的情形:

$$\begin{cases} \rho_{eq} = \mathrm{Const}. & \text{微正则} \\ \rho_{eq} = f(H). & \text{正则} \end{cases}$$

[暂时没有解决: 非平衡 → 平衡的演化?]

- 微正则系综

宏观状态 (E,V,N) （孤立系统）

微观状态：相空间中具有固定能量 E 的超曲面上的代表点.

问：$P_\mu = ?$

等概率假设

$$P_\mu = \frac{1}{\Omega}\begin{cases} 1. \text{ 若 } E \le H_\mu \le E+\Delta. \\ 0, \text{ 其余情况} \end{cases}$$

可以证明，这是无所谓的.

$\Omega(E,N,V)$：微观态的总数. （注意：假设的前提是 E 守恒！）

- 例 理想气体.（分子无相互作用）

$E = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$. $\Omega(E,V,N) = ?$

$$\Omega(E,V,N) = \int \underbrace{\prod_{i=1}^{N} d^3p_i\, d^3q_i}\cdot [E \le H_\mu \le E+\Delta]$$

（意思是在壳层内均匀分布，在微正则系综中 $\rho_{eq} = \text{Const}$. ✓）（?）

↪ 量纲：$(\text{作用量})^{3N}$.

量子力学：h^{3N}. （一种理解："相格". 在 $\Delta p \cdot \Delta q \sim h$ 的范围内可看作同一种态）

方法是，对于简单的量子体系直接计算之，对比确定.

$$= \frac{V^N}{h^{3N}} \int \prod_{i=1}^{N} d^3p_i \cdot [E \le H_\mu \le E+\Delta]$$

$\sum_{i=1}^{N} \vec{p}_i^{\,2} = 2mE$，$3N$ 维空间中的超球面（球壳的体积）

半径 $R = \sqrt{2mE}$.

$$= \frac{V^N}{h^{3N}} \cdot \text{表面积} \cdot \Delta R.$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N}} \cdot (2mE)^{\frac{3N-1}{2}} \cdot S_{3N} \cdot \Delta R.$$

（S_{3N}：$3N$ 维的立体角）

$S_d = ?$ 考虑 $I_d = \int dx_1 \cdots dx_d\, e^{-\sum_{i=1}^{d} x_i^2}$

$I_d = \left(\int e^{-x^2} dx\right)^d = (\sqrt{\pi})^d$ — 直角坐标，

$I_d = S_d \cdot \int r^{d-1} dr \cdot e^{-r^2} = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{d}{2}\right) \cdot S_d$ — 球坐标.

$\Rightarrow S_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma\left(\frac{d}{2}\right)}$.

（还可推：$V_d = \frac{1}{d} S_d R^d = \frac{\pi^{d/2}}{\left(\frac{d}{2}\right)!} R^d$）

$$= \frac{V^N}{h^{3N}} \cdot (2mE)^{\frac{3N-1}{2}} \cdot \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \cdot \Delta R$$

$\Delta R = ?$ $\sqrt{2m(E+\Delta)} = R \cdot \sqrt{1+\frac{\Delta}{E}} \simeq R\left(1+\frac{\Delta}{2E}\right)$

$\Rightarrow \Delta R \simeq \sqrt{\frac{m}{2E}}\,\Delta$.

$$= \frac{V^N}{h^{3N}} \cdot (2mE)^{\frac{3N-1}{2}} \cdot \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{m}{2E}} \cdot \Delta$$

（注：高维空间中，体积集中在表面）（?）