Liouville's Theorem and Jarzynski Equality

平统讨论班

王准

2019 年 3 月 29 日

北京大学

Overview

- Liouville 定理
  - 定理证明
  - Poincaré 定理
- Jarzynski 等式
  - 发展过程
  - 等式证明
  - 实验
- 涨落定理

Liouville 定理

Liouville 定理

系统按照满足哈密顿正则方程演化时，微观态密度分布沿系统轨迹保持为常数，即，

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{1.1}$$

证明 1

哈密顿量 $H = H(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}) = H(\boldsymbol{x})$, $\boldsymbol{x} = (\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \dfrac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\dfrac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \dot{x}_\alpha = \omega_{\alpha\beta} \frac{\partial H}{\partial x_\beta} \tag{1.2}$$

其中, $i = 1, 2, \dots, n,\ \alpha = 1, 2, \dots, 2n,$

$$[\omega_{\alpha\beta}] = \begin{pmatrix} & I \\ -I & \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad \omega_{\alpha\beta} = -\omega_{\beta\alpha} \tag{1.3}$$

证明 1

相空间中, 微观态的数量应该保持不变, 可以写出流和密度满足的守恒关系,

$$\frac{\partial \rho(\boldsymbol{x}, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\dot{x}_\alpha \rho(\boldsymbol{x}, t)) = 0 \tag{1.4}$$

从而,

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\rho(\boldsymbol{x}(t), t)}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{x}_\alpha \frac{\partial \rho}{\partial x_\alpha} \\ &= -\rho \cdot \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \dot{x}_\alpha \\ &= -\rho \cdot \omega_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 H}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \\ &= 0 \end{aligned} \tag{1.5}$$

证明 2

从演化的角度考虑, 微观态数目不变可以表述为,

$$\rho(\boldsymbol{x}_t, t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}_t = \rho(\boldsymbol{x}_0, 0)\mathrm{d}\boldsymbol{x}_0, \quad \boldsymbol{x}_t = \boldsymbol{x}(t) \tag{1.6}$$

其中, $\mathrm{d}\boldsymbol{x}_t$ 表示体积元. 我们如果将时间演化视作一种变换,

$$\phi_{s\to t} : \boldsymbol{x}_s \mapsto \boldsymbol{x}_t, \quad \text{i.e. } \boldsymbol{x}_t = \phi_{s\to t}(\boldsymbol{x}_s) \tag{1.7}$$

那体积元之间的关系就应该由 Jacobi 行列式决定,

$$\mathrm{d}\boldsymbol{x}_t = \det\left(\frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{x}_0}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{x}_0 = J(t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}_0 \tag{1.8}$$

证明 2

求 $J(t)$ 对时间的导数,

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}t} &= \sum_\alpha \det\left(\frac{\partial(\ldots,\dot{x}_{t,\alpha},\ldots)}{\partial \boldsymbol{x}_0}\right)\\ &= \sum_\alpha \det\left(\frac{\partial(\ldots,\dot{x}_{t,\alpha},\ldots)}{\partial \boldsymbol{x}_t}\right)\cdot J(t)\\ &= \sum_\alpha \frac{\partial \dot{x}_{t,\alpha}}{\partial x_{t,\alpha}}\cdot J\\ &= \omega_{\alpha\beta}\frac{\partial^2 H}{\partial x_{t,\alpha}\partial x_{t,\beta}}\cdot J\\ &= \ 0\\ J\equiv 1 \quad &\Rightarrow \quad \rho(\boldsymbol{x}_t,t)=\rho(\boldsymbol{x}_0,0)\end{aligned} \tag{1.9}$$

Jacobi 矩阵

Jacobi 矩阵实际上就是向量函数对于向量自变量的导数,

$$\frac{\partial \boldsymbol{y}}{\partial \boldsymbol{x}} = [\frac{\partial y_i}{\partial x_j}] = \begin{pmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \frac{\partial y_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial y_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial y_2}{\partial x_1} & \frac{\partial y_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial y_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial y_n}{\partial x_1} & \frac{\partial y_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial y_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \tag{1.10}$$

求导的链式法则也可以扩展到这个情形,

$$\frac{\partial \boldsymbol{z}}{\partial \boldsymbol{x}} = \frac{\partial \boldsymbol{z}}{\partial \boldsymbol{y}} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{y}}{\partial \boldsymbol{x}} \tag{1.11}$$

证明 2

证明 2 实际上给了一种新的观点, ϕ 是一个保持体积元大小不变的映射, 那么 ϕ 就应该保持体积不变. 设 m 是相空间的 Lebesgue 测度 (实际上就是体积), 对于可测集 A,

$$m(A) = \int_A \mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{1.12}$$

$$m(\phi(A)) = m(A) \tag{1.13}$$

利用这一点, 我们可以将 Poincaré 定理运用到时间演化上.

Poincaré 定理 (数学表述)

对于有限测度空间 (X, Σ, μ), 若 f 是一个保测度的映射, 那么, $\forall E \in \Sigma$,

$$\mu(\{x \in E : \exists N, \forall n > N, f^n(x) \notin E\}) = 0 \tag{1.14}$$

即, 几乎所有的点都会在有限步回到 E 中.

证明思路

令 $A_n = \bigcup_{k=n}^{\infty} f^{-k}E$, 表示了 E 中的点在 n 步以前的位置, 显然 $E \subset A_0,\ \mu(A_n) = \mu(A_m)$,

$$\mu(E - A_n) \leqslant \mu(A_0 - A_n) = \mu(A_0) - \mu(A_n) = 0 \tag{1.15}$$

而 $\mu(E - \bigcap_{n=1}^{\infty} A_n) = \mu(\bigcup_{n=1}^{\infty}(E - A_n)) = 0$, 表示了在所有在有限步没有回到 E 中的点.

微正则系综中构造有限测度

微正则系综处于一个能壳 $E \sim E + \mathrm{d}E$ 上, 取 $\mathrm{d}n$ 为法向的线元, 我们有

$$|\nabla E|\mathrm{d}n = \mathrm{d}E \tag{1.16}$$

而我们知道时间演化是保持体积元的, 即 $\mathrm{d}S\mathrm{d}n == \dfrac{\mathrm{d}S}{|\nabla E|}\mathrm{d}E$ 在时间演化下不变, 那么构造测度 μ,

$$\mu(A) = \int_A \frac{\mathrm{d}S}{|\nabla E|} \tag{1.17}$$

由于能壳总面积有限, 这是一个有限测度, 所以可以应用 Poincaré 定理. 即, 一个集合内的态几乎总会在有限时间的演化后回到初始的集合内.

Poincaré 定理和各态历经

统计物理中一个很重要的假设是各态历经, 它和 Poincaré 定理非常相似.

- 各态历经, 任意一个非零测度的集合 E, 全空间 X 中最终不会到达 E 的点的测度为零.
- Poincaré, 任意一个非零测度的集合 E, 从 E 出发最终不会到达 E 的点的测度为零.

Jarzynski 等式

Jarzynski 等式

对于一个和大热库 (温度为 T) 有热交换的系统, 从一个平衡态 A 出发, 由外界改变系统的某些宏观参数, 从而使得系统经历一个演化过程, 最后到达一个新的平衡态 B, 对于系统的自由能 F, 和过程中的做功 W 满足,

$$\exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right) = \left\langle \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)\right\rangle, \quad \Delta F = F_B - F_A \tag{2.1}$$

其中, $\langle\cdot\rangle$ 表示对于初始状态 A 的正则系综取平均.

图 1: Christopher Jarzynski

详细解释

- 外界改变宏观参数，但演化仍然满足正则方程，$H_\lambda(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$
- 参数改变的路径是确定的，关于时间的函数关系不受限制，γ
- 过程中可以是非平衡态，但是初末态是平衡态，且温度相同

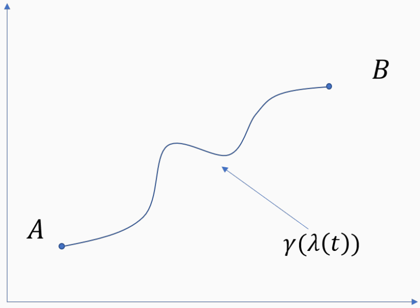

图 2: 参数空间变化

证明

我们先考虑孤立系统的情况, 假设曲线参数 $\lambda \in [0,1]$, 哈密顿量为 $H_\lambda(\boldsymbol{x})$, 外界对系统做功,

$$W = \int_0^{t_s} \mathrm{d}t \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda(\boldsymbol{x}(t))}{\partial \lambda} \tag{2.2}$$

极限情形, $\dot{\lambda} \to \infty, t_s \to 0$, 这样系统参数瞬时变化,

$$W = \int_0^1 \mathrm{d}\lambda \frac{\partial H_\lambda(\boldsymbol{x}(0))}{\partial \lambda} = H_1(\boldsymbol{x}(0)) - H_0(\boldsymbol{x}(0))$$

$$\left\langle \mathrm{e}^{-\beta W} \right\rangle = \int_\Gamma \mathrm{d}\boldsymbol{x}_0 \frac{\mathrm{e}^{-\beta H_0(\boldsymbol{x}_0)}}{Z_0} \cdot \mathrm{e}^{-\beta(H_1(\boldsymbol{x}_0) - H_0(\boldsymbol{x}_0))} = \frac{Z_1}{Z_0}$$

证明 – 极限情形

极限情形, $\dot{\lambda} \to \infty, t_s \to 0$, 这样系统参数瞬时变化,

$$W = \int_0^1 \mathrm{d}\lambda \frac{\partial H_\lambda(\boldsymbol{x}(0))}{\partial \lambda} = H_1(\boldsymbol{x}(0)) - H_0(\boldsymbol{x}(0))$$

$$\left\langle \mathrm{e}^{-\beta W} \right\rangle = \int_\Gamma \mathrm{d}\boldsymbol{x}_0 \frac{\mathrm{e}^{-\beta H_0(\boldsymbol{x}_0)}}{Z_0} \cdot \mathrm{e}^{-\beta(H_1(\boldsymbol{x}_0) - H_0(\boldsymbol{x}_0))} = \frac{Z_1}{Z_0}$$

而若 $\dot{\lambda} \to 0$, 系统准静态演化, 可逆过程所有的做功都等于 ΔF,

$$\left\langle \mathrm{e}^{-\beta \Delta F} \right\rangle = \mathrm{e}^{-\beta \Delta F}$$

证明 – 一般情形

变积分变量为 λ, 那么应当有 $t = t(\lambda), \boldsymbol{x}(t) = \boldsymbol{x}(t(\lambda))$

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}H_\lambda(\boldsymbol{x}(t(\lambda)))}{\mathrm{d}\lambda} &= \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} + \frac{\partial H_\lambda}{\partial x_\alpha}\dot{x}_\alpha \cdot \frac{1}{\dot{\lambda}} \\ &= \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} + \omega_{\alpha\beta}\frac{\partial H_\lambda}{\partial x_\alpha}\frac{\partial H_\lambda}{\partial x_\beta} \\ &= \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \end{aligned} \tag{2.3}$$

因此,

$$W = \int_0^1 \mathrm{d}\lambda \frac{\mathrm{d}H_\lambda}{\mathrm{d}\lambda} = H_1(\boldsymbol{x}(t_s)) - H_0(\boldsymbol{x}(0)) \tag{2.4}$$

证明

再经过一段时间的弛豫, 到达平衡态, 此过程外界不做功, 微观自由度按照正则方程演化

$$H_1(\boldsymbol{x}(t_f)) = H_1(\boldsymbol{x}(t_s))$$

因此,

$$\begin{aligned} \left\langle \mathrm{e}^{-\beta W} \right\rangle &= \int_\Gamma \mathrm{d}\boldsymbol{x}_0 \frac{\mathrm{e}^{-\beta H_0(\boldsymbol{x}_0)}}{Z_0} \cdot \mathrm{e}^{-\beta(H_1(\boldsymbol{x}_{t_f}) - H_0(\boldsymbol{x}_0))} \\ &= \int_\Gamma \mathrm{d}\boldsymbol{x}_0 \frac{\mathrm{e}^{-\beta H_1(\boldsymbol{x}_{t_f})}}{Z_0} \end{aligned} \tag{2.5}$$

由 Liouville 定理, $\mathrm{d}\boldsymbol{x}_t = \mathrm{d}\boldsymbol{x}_0$,

$$\left\langle \mathrm{e}^{-\beta W} \right\rangle = \frac{1}{Z_0} \int_\Gamma \mathrm{d}\boldsymbol{x}\, \mathrm{e}^{-\beta H_1(\boldsymbol{x})} = \frac{Z_1}{Z_0} \tag{2.6}$$

证明

接下来, 我们来考虑有热库的情形, 整个系统的哈密顿量,

$$\mathscr{H}_\lambda(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}') = H_\lambda(\boldsymbol{x}) + H'(\boldsymbol{x}') + h_{int}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}') \tag{2.7}$$

把整个系统视作整体, 那么,

$$W = \mathscr{H}_1(\boldsymbol{y}(t_f)) - \mathscr{H}_0(\boldsymbol{y}(0)), \quad \boldsymbol{y} = (\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}') \tag{2.8}$$

按照孤立系统的结论,

$$\int_{\Gamma\times\Gamma'} \mathrm{d}\boldsymbol{y}_0 \frac{\mathrm{e}^{-\beta\mathscr{H}_0}}{\mathscr{Z}_0} \cdot \mathrm{e}^{-\beta W} = \frac{\mathscr{Z}_1}{\mathscr{Z}_0} \tag{2.9}$$

证明 – 对于相互作用项的近似

涨落定理