

Лекция 7  
Уравнение Лиувилля

# Элементы гамильтоновой механики

- Состояние механической системы из большого числа частиц  $N$  описывается набором обобщенных координат  $\mathbf{q}_{1\dots N}$  и обобщенных импульсов  $\mathbf{p}_{1\dots N}$ .
- Для точечных частиц  $\mathbf{p}$  — обычный импульс  $m\mathbf{v}$ , а  $\mathbf{q}$  — обычный радиус-вектор  $\mathbf{r}$ . Для более сложных случаев  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{q}$  не столь очевидны, а их размерность может быть больше 3, например для учета вращений и колебаний.
- Необходимо знать, как вычисляется **функция Гамильтона (гамильтониан,  $\mathcal{H}$ )**. Это числовая функция от  $\mathbf{q}_{1\dots N}$ ,  $\mathbf{p}_{1\dots N}$  и времени  $t$ , имеет смысл энергии системы.

Динамику системы описывают  
**уравнения Гамильтона**

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} \end{cases}$$

**пример**

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + mgz_i \right)$$

Это точечные невозаимодействующие  
частицы в поле гравитации

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \quad \text{и} \quad \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -mg\mathbf{e}_z$$

получилась связь импульса и скорости  
и уравнение свободного падения

# Детерминизм и случайность

Система из  $N$  частиц «стартует» из начального состояния  $X_0 = (\mathbf{q}_{1\dots N}^{(0)}, \mathbf{p}_{1\dots N}^{(0)})$ .  
Является ли ее дальнейшее развитие случайным?

## Ответ математика

Нет, конечно! Ваши уравнения Гамильтона являются системой ДУ первого порядка, имеют единственное решение при заданных начальных условиях.

## Возражение физика

Но спустя некоторое время движение частиц выглядит беспорядочным, даже если вначале они двигались упорядоченно!

## Пояснение математика

Не всегда. Если частицам ничто не мешает, они будут лететь по прямой. Все происходит **из-за взаимодействий** частиц со стенками сосуда и между собой. Они вносят кажущуюся непредсказуемость в динамику системы. Плюс ко всему малое изменение начальных условий вызывает большие отклонения в решении уравнений. Это называется **динамический хаос**.

Хорошо. Можно ли **считать** развитие системы случайным?

# Случаен ли бросок монетки?

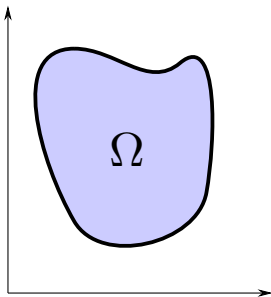


*Rosencrantz & Guildenstern Are Dead / Tom Stoppard*

# Фазовое пространство

А бросок монетки можно считать случайным?

- Если учесть все-все-все, что только можно, тогда падение монетки предсказывается точно.
- То же самое можно сказать про термодинамические системы. Однако, точно зафиксировать  $\sim 10^{23}$  начальных условий и решать  $\sim 10^{23}$  уравнений на практике невозможно, да и не нужно.
- Вместо этого мы изначально будем говорить о *вероятности* наблюдать систему близко к тому или иному состоянию  $X = (\mathbf{q}_{1\dots N}, \mathbf{p}_{1\dots N})$ . Для этого используется PDF  $w(X, t)$ . Совокупность всех возможных значений  $X$  называется **фазовым пространством**.



Вероятность системы быть в каком-то состоянии из подмножества  $\Omega$  вычисляется стандартно:

$$P(X \in \Omega) = \int_{\Omega} w(X, t) dX, \text{ } P \text{ может зависеть от } t.$$

С помощью  $w(X, t)$  можно вычислять средние характеристики всей системы (макропараметры):

$$\langle f \rangle = \int_{\infty} f(X) w(X, t) dX, \text{ } \langle f \rangle \text{ может зависеть от } t.$$

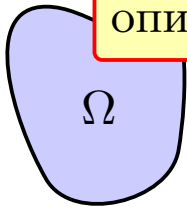
# Фазовое пространство

А бросок монетки можно считать случайным?

- Если учесть все-все-все, что только можно, тогда падение монетки предсказывается точно.
- То же самое можно сказать про термодинамические системы. Однако, точно зафиксировать  $\sim 10^{23}$  начальных условий и решать  $\sim 10^{23}$  уравнений на практике невозможно, да и не нужно.
- Вместо этого мы изначально будем говорить о *вероятности* наблюдать систему близко к тому или иному состоянию  $X = (\mathbf{q}_{1\dots N}, \mathbf{p}_{1\dots N})$ . Для этого используется PDF  $w(X, t)$ . Совокупность всех возможных значений  $X$  называется **фазовым пространством**.

Нам необходимо уравнение,  
описывающее эволюцию  $w(X, t)$

подмноже-

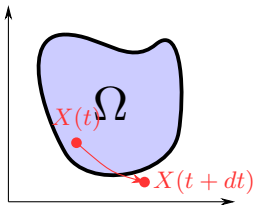


$$P(X \in \Omega) = \int_{\Omega} w(X, t) dX, \quad P \text{ может зависеть от } t.$$

С помощью  $w(X, t)$  можно вычислять средние характеристики всей системы (макропараметры):

$$\langle f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(X) w(X, t) dX, \quad \langle f \rangle \text{ может зависеть от } t.$$

# Уравнение Лиувилля



- Вывод уравнения Лиувилля для  $w(X, t)$  основывается на наблюдении за вероятностью того, что состояние системы будет  $X$  принадлежать к группе состояний  $\Omega$ .

- Представим себе большое число реализаций нашей случайной системы (статистический ансамбль). В момент времени  $t$  каждая из них отображается точкой в фазовом пространстве, а «плотность облака» этих точек соответствует значениям  $w(X, t)$ .

- Вероятность  $P(X \in \Omega)$  меняется, потому что меняется состояние каждой системы в ансамбле, и точки  $X$  входят и выходят из области  $\Omega$ . Эволюцию каждой системы в фазовом пространстве показывает «вектор скорости»  $dX/dt$ , причем

$$\frac{dX}{dt} = \frac{d}{dt}(\mathbf{q}_{1\dots N}, \mathbf{p}_{1\dots N}) = \left( \frac{\partial \mathcal{H}(X)}{\partial \mathbf{p}_1}, \dots, \frac{\partial \mathcal{H}(X)}{\partial \mathbf{p}_N}, -\frac{\partial \mathcal{H}(X)}{\partial \mathbf{q}_1}, \dots, -\frac{\partial \mathcal{H}(X)}{\partial \mathbf{q}_N} \right) \equiv \mathcal{V}(X)$$

- Обозначим  $\Sigma$  границу области  $\Omega$  и  $\mathbf{n}$  — «вектор» внешней нормали к ней. Введем «вектор» плотности потока вероятности  $w \cdot \mathcal{V}$  (плотность  $\times$  скорость). Тогда

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \int_{\Omega} \frac{\partial w}{\partial t} dX = - \oint_{\Sigma} (w \mathcal{V} \cdot \mathbf{n}) d\Sigma \quad : \quad \begin{array}{l} \text{изменение } P \text{ порождено потоком} \\ \text{вероятности через границу} \end{array}$$

# Уравнение Лиувилля

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \int_{\Omega} \frac{\partial w}{\partial t} dX = - \oint_{\Sigma} (w \mathcal{V} \cdot \mathbf{n}) d\Sigma = - \int_{\Omega} \operatorname{div}_X (w \mathcal{V}) dX$$

Последний переход объясняется формулой Остроградского-Гаусса. «Скалярное произведение» производится по всем компонентам «векторов»  $\mathcal{V} = dX/dt$  и  $\mathbf{n}$ , так же и «дивергенция» берется по всем компонентам «вектора»  $X$ . По формулам векторного анализа:

$$\operatorname{div}_X \left( w \frac{dX}{dt} \right) = \left( \frac{\partial w}{\partial X} \cdot \frac{dX}{dt} \right) + \underbrace{w \operatorname{div}_X (\mathcal{V})}_{=0} = \left( \frac{\partial w}{\partial X} \cdot \frac{dX}{dt} \right)$$

равенство  $\operatorname{div}_X (\mathcal{V}) = 0$   
обусловлено антисимметрией  
уравнений Гамильтона

В итоге, в силу произвольности выбора области  $\Omega$

$$\int_{\Omega} \underbrace{\left[ \frac{\partial w}{\partial t} + \left( \frac{\partial w}{\partial X} \cdot \frac{dX}{dt} \right) \right]}_{dw/dt} dX = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\frac{dw}{dt} \equiv \frac{\partial w}{\partial t} + \left( \frac{\partial w}{\partial X} \cdot \frac{dX}{dt} \right) = 0$$

**$w$  сохраняется вдоль траекторий  
в фазовом пространстве**

Осталось вспомнить, что  $\frac{dX}{dt} = \frac{d}{dt}(\mathbf{q}_{1\dots N}, \mathbf{p}_{1\dots N}) = \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_1}, \dots, \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_N}, -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_1}, \dots, -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_N} \right)$

# Уравнение Лиувилля

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \int_{\Omega} \frac{\partial w}{\partial t} dX = - \oint_{\Sigma} (w \mathcal{V} \cdot \mathbf{n}) d\Sigma = - \int_{\Omega} \operatorname{div}_X (w \mathcal{V}) dX$$

Последний переход объясняется формулой Остроградского-Гаусса. «Скалярное произведение» берется по всей области  $\Omega$ .

## уравнение Лиувилля

В итоге получаем уравнение Лиувилля, которое следует из метрической инвариантности фазового объема.

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial w}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial w}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} \right) = 0$$

$$\int_{\Omega} \underbrace{\left[ \frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial w}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial w}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} \right) \right]}_{dw/dt} dX = 0$$

$w$  сохраняется вдоль траекторий в фазовом пространстве

Осталось вспомнить, что  $\frac{dX}{dt} = \frac{d}{dt}(\mathbf{q}_{1\dots N}, \mathbf{p}_{1\dots N}) = \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_1}, \dots, \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_N}, -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_1}, \dots, -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_N} \right)$

# Нулевое начало термодинамики

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial w}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial w}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} \right) = 0$$

- Термодинамическая система (если ее не трогать) обязательно придет в состояние, в котором ее макропараметры перестанут изменяться. Интуитивно, это соответствует распределениям с  $\partial w / \partial t = 0$ . Но это не означает, что остановилось движение частиц в системе.
- Значит, мы ищем стационарные решения уравнения Лиувилля. Это проще, чем кажется. **Любая** функция гамильтониана является таким решением, т.е.  $w(X) = f(\mathcal{H}(X))$ .

Доказательство:

$$1) \frac{\partial w}{\partial \mathbf{p}_i} = f'(\mathcal{H}) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \qquad 2) \frac{\partial w}{\partial \mathbf{q}_i} = f'(\mathcal{H}) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} \qquad 3) \text{ далее очевидно}$$

- В нашем курсе мы рассмотрим два конкретных случая (распределения Гиббса):

$$\text{I) Изолированная система с заданным объемом} \qquad w(X) = \frac{1}{W} \delta(\mathcal{H}(X) - E_0)$$

$$\text{II) Неизолированная система с заданным объемом} \qquad w(X) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta \mathcal{H}(X)]$$

# Нулевое начало термодинамики

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial w}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial w}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} \right) = 0$$

- Термодинамическая система (если ее не трогать) обязательно придет в состояние, в котором ее макропараметры перестанут изменяться. Интуитивно, это соответствует распределениям с  $\partial w / \partial t = 0$ . Но это не означает, что соответствующее динамическое уравнение выполняется.

- Значит, мы имеем дело с неустойчивым состоянием, как нам кажется. Любая функция  $w(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  (или  $w(\mathbf{q})$ ).

Доказательство

1)  $\frac{\partial w}{\partial \mathbf{p}_i}$

**сложный вопрос на будущее**

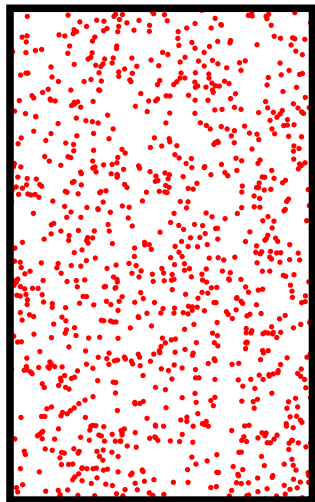
соответствует ли уравнение Лиувилля нулевому началу термодинамики?

- В нашем курсе (или в литературе) это не рассматривается (или рассматривается в са):

I) Изолированная система с заданным объемом  $w(X) = \frac{1}{W} \delta(\mathcal{H}(X) - E_0)$

II) Неизолированная система с заданным объемом  $w(X) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta \mathcal{H}(X)]$

# Микроканоническое распределение Гиббса



теплоизолированные стенки  
энергия фиксирована

- В изолированной системе гамильтониан  $\mathcal{H}(X)$  является постоянным и равен полной энергии системы  $E_0$

- 1) Состояния  $X$ , для которых  $\mathcal{H}(X) \neq E_0$ , невозможны
- 2) Состояния  $X$ , для которых  $\mathcal{H}(X) = E_0$ , равновероятны

$$w(X) = \frac{1}{W} \delta(\mathcal{H}(X) - E_0), \text{ где } W = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\mathcal{H}(X) - E_0) dX$$

Грубо говоря,  $W$  — число микросостояний с энергией  $E_0$

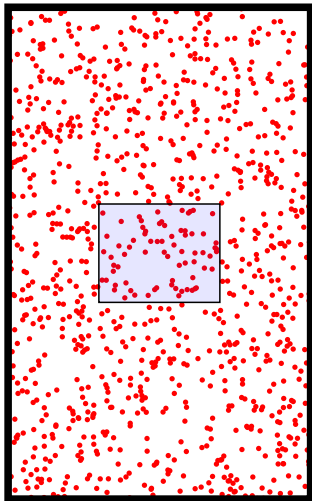
- Средние значения вычисляются легко:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{W} \int_{\Omega_{E_0}} f(X) dX, \text{ где } \Omega_{E_0} = \{ \forall X : \mathcal{H}(X) = E_0 \}$$

- Пусть система состоит из двух слабо взаимодействующих подсистем:  $X = (X_1, X_2)$

$\mathcal{H}(X) = \mathcal{H}(X_1) + \mathcal{H}(X_2) + \mathcal{H}_{\text{вз}}(X)$ , где  $\mathcal{H}_{\text{вз}}(X) \ll \mathcal{H}(X_{1,2})$   
тогда  $\mathcal{H}(X_{1,2})$  могут быть самыми разными, и PDF у подсистем точно не  $\delta$ -функции.

# Каноническое распределение Гиббса



система не изолирована  
ее энергия не фиксирована

- В неизолированной системе гамильтониан  $\mathcal{H}(X)$  не является постоянным. Можно показать, что если систему окружает большая теплоизолированная система (термостат), то

$$w(X) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \mathcal{H}(X)), \text{ где } Z = \int_{\infty} \exp(-\beta \mathcal{H}(X)) dX$$

Это уже приближение, т.к. разрешает **любые**  $\mathcal{H}$   
 $Z$  нужна для расчета свободной энергии  $F$

Смысл параметра  $\beta$  мы раскроем в дальнейшем  
Он одинаков для любой системы в том же термостате

- Пусть система состоит из двух слабо взаимодействующих подсистем:  $\mathcal{H}(X) = \mathcal{H}(X_1) + \mathcal{H}(X_2) + \mathcal{H}_{\text{вз}}(X)$ . Тогда

$$w(\underbrace{X_1, X_2}_X) \approx \underbrace{\frac{1}{Z_1} \exp(-\beta \mathcal{H}(X_1))}_{w(X_1)} \underbrace{\frac{1}{Z_2} \exp(-\beta \mathcal{H}(X_2))}_{w(X_2)}$$

Подсистемы с хорошей точностью статистически независимы, и каждая имеет такую же по форме PDF, как и вся система, с тем же значением параметра  $\beta$ .