$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{kT}}$$

$$S = k\left[N\ln N + \sum_i a_i \ln\omega_i - \sum_i a_i \ln a_i\right]$$

$$F = U - TS$$

$$S = k\ln W_{BM}$$

统计物理学

徐来自　张雪峰 主编

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$E \approx \sum_i \varepsilon_i$$

$$C_v = \frac{3}{2}Nk$$

$$a_{BM} = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}$$

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

科学出版社

统 计 物 理 学

主编：徐来自　张雪峰
参编：刘　佳　慕利娟
韩向刚　陈伟丽

科 学 出 版 社
北　京

内 容 简 介

本书内容共分 8 章:首先简略介绍了与统计物理学密切相关的力学与热力学,以及在物理学中为何要引入几率概念,几率概念及统计方法与力学基础的结合如何产生统计物理学;其次着重介绍了统计物理学的基础,包括系综概念、系综运动方程及其特解,这些特解与热力学的关系;接着介绍了统计物理学中的单粒子模型统计方法以及这些方法与热力学的关系;然后介绍这些统计方法的应用;最后简要介绍了作者和合作者多年来关于“量子力学不是波动力学,而是波动统计力学”的探索结果,作为参考。

本书可供物理相关专业本科生、研究生以及教师使用。

图书在版编目(CIP)数据

统计物理学/徐来自,张雪峰主编.一北京:科学出版社,2012.5

ISBN 978-7-03-034066-5

Ⅰ.统… Ⅱ.①徐… ②张… Ⅲ.①统计物理学 Ⅳ.①0414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 072835 号

责任编辑:钱 俊 鲁永芳/责任校对:张怡君

责任印制:钱玉芬/封面设计:耕者设计

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

http://www.sciencep.com

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 4 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2012 年 4 月第一次印刷 印张:10 1/4

字数:197 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

目　录

第1章　经典力学与热力学简介

在19世纪，由于热力学三定律的确立，平衡热学理论变成了逻辑上完备的理论，这就是热力学。由于其前提的简单性与普遍性，热力学定律及其推论对一切物质形态都适用。因此，它是一种普遍的理论。但是，它在较大程度上仍是唯象理论。它的特征是：采用那些可以直接通过测量进行量度的概念，即采用那些不同于力学量的各种状态变量和物质常数来描述各自的现象；至于这些变量和常数的相互关系的定律只能通过不完善的归纳法由实验结果得到。

经典力学在天文学及物理学某些分支的应用所获得的巨大成就，促使人们去进行这样的尝试：用力学来解释热力学概念及其基本定律。由于力学基础和几率概念及统计方法的结合，这种尝试终于获得了成功，从而创立了经典统计力学。这样，热力学和统计力学相结合所构成的热学，不再是一种唯象理论。

可见，要掌握经典统计力学，必须从经典力学与热力学理论的简介开始。

1.1　经典力学的基础

就经典力学理论体系而言，其基本概念包括：

(1) 质点概念(质点系概念)。质点有惯性，以质量 m 量度之。许多质点构成质点系。质点或质点系就是力学系统。

(2) 时空概念。用一个均匀流逝的变量 t 表示时间；在时间的某一瞬间 t，质点能足够精确地被描述为一个具有坐标：

$$(x, y, z) = \boldsymbol{r}$$

的三维物理空间几何点。对于 n 个质点组成的质点系，能足够精确地被描述为一个具有坐标：

$$(x_1, x_2, x_3, x_4, \cdots, x_{3N}) = \boldsymbol{r}$$

的 $3N$ 维笛卡儿位形空间的几何点。同时具有相应的速度和加速度：

$$\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}\right) = \boldsymbol{v}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2}, \frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2}, \frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}t^2}\right) = \boldsymbol{a}$$

对于质点系,其速度和加速度为

$$\left(\frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}x_3}{\mathrm{d}t}, \cdots, \frac{\mathrm{d}x_{3n}}{\mathrm{d}t}\right) = \boldsymbol{v}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2 x_1}{\mathrm{d}t^2}, \frac{\mathrm{d}^2 x_2}{\mathrm{d}t^2}, \frac{\mathrm{d}^2 x_3}{\mathrm{d}t^2}, \cdots, \frac{\mathrm{d}^2 x_{3n}}{\mathrm{d}t^2}\right) = \boldsymbol{a}$$

（3）相互作用概念。一个质点对于另一个质点有一定的相互作用力 $\boldsymbol{F}$。在许多力学问题中,力 $\boldsymbol{F}$ 往往是两个质点之间的距离的函数,即

$$\begin{cases} \boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}(r) \\ r = |\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1| \end{cases}$$

若有空间的标量函数 $U(r)$,使作用力 $\boldsymbol{F}$ 可以从下面的运算导出：

$$\boldsymbol{F} = -\nabla U(r)$$

则受这种力作用的质点或质点系称为保守系。

联系以上诸概念的基本定律包括：

（1）惯性定律。一个质点离开其他所有质点都足够远时,它的加速度等于零。

（2）运动定律。此定律由下列微分方程表示：

$$\boldsymbol{F} = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t}$$

或

$$\boldsymbol{F}_i = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i}{\mathrm{d}t} \quad (i = 1, 2, 3, \cdots, N) \tag{1.1.1}$$

其中 $\boldsymbol{p}$（或 $\boldsymbol{p}_i$）表示质点的动量：

$$\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$$

或

$$\boldsymbol{p}_i = m\boldsymbol{v}_i \quad (i = 1, 2, 3, \cdots, N) \tag{1.1.2}$$

对于持续作用的力，而且质量 m 是常数的情况，如果采用运动方程的另一种形式则要方便得多，即

$$\boldsymbol{F} = m\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t^2}$$

或

$$\boldsymbol{F}_i = m_i\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{r}_i}{\mathrm{d}t^2},\ (i = 1,2,3,\cdots,N) \tag{1.1.3}$$

式(1.1.1)或者式(1.1.3)就是经典力学的质点或质点系运动方程，更确切地说，是质点或质点系运动方程的牛顿形式。而式(1.1.1)比式(1.1.3)具有更普遍的意义。我们注意到，运动方程只是坐标对时间的二阶微分方程。这样，除了运动方程以外，还需要给出某一特定时刻质点（或质点系）的坐标和速度（或者坐标和动量）作为方程的初始条件，才能推算出质点在任何时刻的坐标和速度（或者坐标和动量），从而得到质点运动的全部信息。可见，力学系统在任何时刻的运动状态必须用它在该时刻的坐标 $\boldsymbol{q}$ 和速度 $\boldsymbol{v}$（或者坐标 $\boldsymbol{q}$ 和动量 $\boldsymbol{p}$）来描述。

(3) 作用力定律。它包含两方面的内容，第一，普遍的作用力定律，即作用力与反作用力定律：

$$\boldsymbol{F}_{21} = -\boldsymbol{F}_{12} \tag{1.1.4}$$

其中 $\boldsymbol{F}_{12}$ 表示质点 2 作用于质点 1 的力，$\boldsymbol{F}_{21}$ 表示质点 1 作用于质点 2 的力，$\boldsymbol{F}_{12}$ 与 $\boldsymbol{F}_{21}$ 为作用力与反作用力。第二，具体的作用力定律，例如万有引力定律：

$$\boldsymbol{F}_{12} = G\frac{m_1 m_2}{r_{12}^2}\boldsymbol{r}_{12}$$

具体的作用力定律还包括其他一些性质的力的定律，例如静电力、静磁力、弹性力、摩擦力等。

如果一切力学事件是在上述各种已知力的作用下发生的，那么，通过解运动方程就能够根据某一特定瞬间 t 所给出的质点坐标和速度（或者坐标和动量）推算出它在过去或未来任何时刻的坐标和速度（或者坐标和动量），而不必求助于其他任何假设。这样，上述各种力学事件便都能在逻辑上从经典力学的基础推导出来。由此可见，力学系统（质点或质点系）的运动状态要用其在时空中的坐标和速度（或坐标和动量）来描述。这样，在物理学发展史上，经典力学形成了第一个逻辑上完

备的物理学理论演绎性体系。

牛顿之后，经典力学运动定律的牛顿形式所使用的概念，特别是“力”这个概念，受到各方面的质疑。在牛顿的著作《自然哲学的数学原理》一书中，涉及力的概念的惯性定律是这样陈述的：

> “任何物体都继续它的静止状态或匀速直线运动状态，除非它被力迫使改变那样的状态。”

如果我们事先对力的概念一无所知，这定律的陈述将成为这样的空话：

> “任何物体都继续它的静止状态或匀速直线运动状态，除非它不是如此。”

可见，牛顿在陈述惯性定律及运动定律时，认为力的概念是预先直觉地给出的，不需作进一步说明。而且，牛顿把影响物体运动的原因统统归结为力，这对研究受约束系统的力学问题是不方便的。从概念上说，虽然约束（至少是几何约束）的作用可以看成是沿约束面法线方向强度极大的吸力场作用的极限，但这种想法对动力学的研究来说并不富有成果。于是，出现了种种努力，去改变经典力学运动定律的陈述形式，使之尽量避免使用“力”的概念。在许多情况下采用了具有能量量纲的标量函数取代力矢量的概念。结果，相继产生了经典力学运动定律的多种陈述形式。

当然，这些形式没有一个是完全独立于牛顿形式的。这并不奇怪。在任何一种像经典力学这样的演绎性理论体系中，对于从最初被选定的公设（定律）导出的相当多的推论，强调其中无论哪几个都是允许的，只要它们是独立的且是完备的。如果把被强调的这些推论作为新的公设（定律），也可以导出原来的公设。经典力学运动定律的各种陈述形式之间的关系实际上就是如此。但是，这不等于说，陈述形式的各种变化只是一种无意义的数学游戏。因为，对于解决某一问题来说，用某一种形式可能比采用其他形式更简便；更为重要的是，由于陈述形式上的多样化，可以把物理学各分支理论的定律在数学形式上包括在经典力学运动定律的形式之中。诚然，这不意味着在物理意义方面该分支理论可归结为力学。

1.2　经典力学运动方程的各种形式

1.2.1　经典力学运动方程的各种形式及其数学推导

数学推导的出发点

我们进行数学推导的出发点是经典力学运动方程的牛顿形式，即式(1.1.3)：

$$\begin{cases} 单质点系统：m\ddot{\boldsymbol{r}}-\boldsymbol{F}=0 \\ 多质点系统：m_i\ddot{x}_i-F_i=0,\ (i=1,2,3,\cdots,3N) \end{cases} \tag{1.2.1}$$

将式(1.2.1)分别乘以全微分 $\mathrm{d}x_i$ 和变分 δx_i，然后相加得到

$$\sum_i m_i\ddot{x}_i\mathrm{d}x_i-\sum_i F_i\mathrm{d}x_i=0 \tag{1.2.2}$$

$$\sum_i m_i\ddot{x}_i\delta x_i-\sum_i F_i\delta x_i=0 \tag{1.2.3}$$

系统能量

由式(1.2.2)得：

$$\sum_i m_i\ddot{x}_i\mathrm{d}x_i-\sum_i F_i\mathrm{d}x_i=\sum_i m_i\dot{x}_i\mathrm{d}\dot{x}_i-\sum_i F_i\mathrm{d}x_i$$

$$=\mathrm{d}\left(\sum_i\frac{1}{2}m_i\dot{x}_i^2\right)-\sum_i F_i\mathrm{d}x_i=0$$

定义 $\sum_i\frac{1}{2}m_i\dot{x}_i^2$ 为系统的动能，用 T 表示。于是上式变成

$$\mathrm{d}T-\sum_i F_i\mathrm{d}x_i=0$$

对于保守系统，由于有 $F_i=-\frac{\partial U}{\partial x_i}$（$U$ 是系统的位能），于是上式又变成

$$\mathrm{d}T+\sum_i\frac{\partial U}{\partial x_i}\mathrm{d}x_i=\mathrm{d}T+\mathrm{d}U=\mathrm{d}(T+U)=0 \tag{1.2.4}$$

由此可见：$T+U=$ 常数 E，E 称为系统的能量。

拉格朗日函数与哈密顿变分原理

由式(1.2.3)得

$$\sum_i m_i \ddot{x}_i \delta x_i - \sum_i F_i \delta x_i = \sum_i m_i \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \dot{x}_i \right) \delta x_i - \sum_i F_i \delta x_i$$

$$= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\sum_i m_i \dot{x}_i \delta x_i \right) - \sum_i m_i \dot{x}_i \delta \dot{x}_i - \sum_i F_i \delta x_i$$

$$= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\sum_i m_i \dot{x}_i \delta x_i \right) - \delta T - \sum_i F_i \delta x_i = 0$$

对于保守系统,由于有 $F_i = -\frac{\partial U}{\partial x_i}$（$U$ 是系统的位能),于是上式变成

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\sum_i m_i \dot{x}_i \delta x_i \right) - \delta(T - U) = 0 \tag{1.2.5}$$

将式(1.2.5)对时间进行积分得

$$\sum_i m_i \dot{x}_i \delta x_i \Big|_{t_0}^{t} - \delta \int_{t_0}^{t} (T - U)\mathrm{d}t = 0$$

若假设:$\delta x_i \big|_{t_0} = \delta x_i \big|_t = 0$,则由上式得

$$\delta \int_{t_0}^{t} (T - U)\mathrm{d}t = 0$$

令 $T - U = L$,称为拉格朗日函数,它具有能量的量纲。并令$\int_{t_0}^{t} L\mathrm{d}t = S$,称为作用量函数。这样得到经典力学运动方程的哈密顿变分原理形式:

$$\begin{cases} \delta S = 0 \\ S = \int_{t_0}^{t} L\mathrm{d}t \\ L = T - U \end{cases} \tag{1.2.6}$$

莫培督原理

由于 $T + U = E$,于是有 $S = \int_{t_0}^{t} L\mathrm{d}t = 2\int_{t_0}^{t} T\mathrm{d}t - \int_{t_0}^{t} E\mathrm{d}t$。若假设 $\delta\int_{t_0}^{t} E\mathrm{d}t = 0$,则由式(1.2.6)得到经典力学运动方程的莫培督原理形式:

$$\delta \int_{t_0}^{t} T\mathrm{d}t = 0 \tag{1.2.7a}$$

对于单质点系统它变成

$$\delta \int_{r_0}^{r} \boldsymbol{p} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r} = 0 \tag{1.2.7b}$$

广义坐标与拉格朗日方程

现在用 $3N$ 维广义坐标 $(q_1, q_2, q_3, \cdots, q_{3N})$ 代替 $3N$ 维笛卡儿位形空间(组态空间)坐标 $(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_{3N})$,即进行如下变换:

$$x_j = x_j(q_1, q_2, q_3, \cdots, q_{3N}),\ (j = 1,2,3,\cdots,3N) \tag{1.2.8}$$

在这里只要求这 $3N$ 个函数相互独立,除此之外,这 $3N$ 个函数的具体函数形式,以及 $3N$ 个参数 $(q_1, q_2, q_3, \cdots, q_{3N})$ 都可以是任意的。这样一来,拉格朗日函数 L 便是 $(q, \dot{q})$ 的函数,而对于非保守系来说,则是 $(q, \dot{q}, t)$ 的函数,即

$$L = L(q, \dot{q}, t) \tag{1.2.9}$$

而相应的作用量函数为

$$S = \int_{t_0}^{t} L(q, \dot{q}, t)\mathrm{d}t \tag{1.2.10}$$

对式(1.2.10)进行变分得

$$\begin{aligned}
\delta S &= \int_{t_0}^{t} \left[\sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i}\delta q_i + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\delta \dot{q}_i \right] \mathrm{d}t \\
&= \int_{t_0}^{t} \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\delta q_i \right) + \sum_i \left\{ \frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \right\} \delta q_i \right] \mathrm{d}t \\
&= \left(\sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\delta q_i \right) \Bigg|_{t_0}^{t} + \int_{t_0}^{t} \sum_i \left\{ \frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \right\} \delta q_i \mathrm{d}t
\end{aligned} \tag{1.2.11}$$

根据哈密顿原理,有

$$\delta S = 0,\ \delta q_i \mid_{t_0} = \delta q_i \mid_t = 0$$

由于在 t_0 到 t 之间,δq_i 完全是任意的,因此得

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) = 0,\ (i = 1,2,3,\cdots,3N) \tag{1.2.12}$$

这就是经典力学运动方程的拉格朗日形式,称为拉格朗日方程。若设广义坐标就是组态空间坐标,则有

$$L = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 - U(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_{3N})$$

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} \equiv \frac{\partial L}{\partial x_i} = -\frac{\partial U}{\partial x_i} = F_i$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) \equiv \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(m_i \dot{x}_i) = \frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} = m_i \ddot{x}_i$$

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) = 0 \Rightarrow F_i - m_i \ddot{x}_i = 0$$

可见,在这种情况下,拉格朗日方程变成牛顿方程,$\frac{\partial L}{\partial x_i}$是系统所受的力的第 i 个分量,$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i}$是系统动量的第 i 个分量;在一般情况下,$\frac{\partial L}{\partial q_i}$是系统所受的广义力的第 i 个分量 Q_i,$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$是系统广义动量的第 i 个分量 p_i,而拉格朗日方程可以表示成

$$Q_i = \frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t}$$

这在形式上与牛顿方程相同。

作用量函数 S——“动量势”

现在考察系统的广义坐标在真实运动轨道上的运动。在这种情况下,拉格朗日方程成立;若假设 $\delta q_i|_{t_0}=0$,$\delta q_i|_t=\delta q_i\neq 0$,则由式(1.2.11)得

$$\begin{aligned}\delta S &= \left(\sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\delta q_i\right)\Bigg|_{t_0}^{t} + \int_{t_0}^{t}\sum_i\left\{\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right)\right\}\delta q_i \mathrm{d}t \\ &= \left(\sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\delta q_i\right)\Bigg|_{t_0}^{t} = \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\delta q_i = \sum_i p_i \delta q_i\end{aligned}$$

由此可见,若不考虑时间 t 的因素,作用量函数 S 是 q 的函数;若考虑时间 t 的因素,作用量函数 S 是 (q,t) 的函数,由此得

$$\mathrm{d}S = \sum_i p_i \mathrm{d}q_i + \frac{\partial S}{\partial t}\mathrm{d}t \tag{1.2.13}$$

$$\frac{\partial S}{\partial q_i} = p_i \tag{1.2.14a}$$

对于单质点系统来说,式(1.2.14a)变成

$$\nabla S = \boldsymbol{p} \tag{1.2.14b}$$

可见,作用量函数 S 是“动量势”。

哈密顿函数

现在我们来考察这里引进的第一个类能量函数(即具有能量的量纲但不是能量的函数)——式(1.2.9)所表示的拉格朗日函数 $L(q, \dot{q}, t)$,并将它对时间进行微商:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t} &= \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i}\dot{q}_i + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\ddot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial t} \\ &= \sum_i\left[\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right)\right]\dot{q}_i + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\dot{q}_i\right) + \frac{\partial L}{\partial t} \\ &= \sum_i\left[\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right)\right]\dot{q}_i + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\sum_i p_i\dot{q}_i\right) + \frac{\partial L}{\partial t}\end{aligned}$$

根据拉格朗日方程,上式的第一项等于零,因此得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\sum_i p_i\dot{q}_i - L\right) = -\frac{\partial L}{\partial t} \tag{1.2.15}$$

对于保守系,由于 $\frac{\partial L}{\partial t} = 0$,因此,$\left(\sum_i p_i\dot{q}_i - L\right)$ 是运动守恒量,它是系统重要的特征函数,称为哈密顿函数,是这里引进的第二个类能量函数,用 H 表示,即

$$H = \sum_i p_i\dot{q}_i - L \tag{1.2.16a}$$

对于保守系,有

$$\begin{aligned}H &= \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\dot{q}_i - L = \sum_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}\dot{q}_i - (T - U) \\ &= \sum_i\left(\sum_k a_{ik}\dot{q}_k + \sum_j a_{ji}\dot{q}_j\right)\dot{q}_i - (T - U) \\ &= 2T - (T - U) = T + U = E\end{aligned} \tag{1.2.16b}$$

可见,对于保守系,哈密顿函数就是系统的能量。

哈密顿正则方程

现在我们来考察这里引进的第二个类能量函数——式(1.2.16a)所表示的哈密顿函数 H ,对它进行微分,并引用拉格朗日方程得

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}H &= \sum_i p_i \mathrm{d}\dot{q}_i + \sum_i \dot{q}_i \mathrm{d}p_i - \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i}\mathrm{d}q_i - \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\mathrm{d}\dot{q}_i - \frac{\partial L}{\partial t}\mathrm{d}t \\
&= \sum_i \dot{q}_i \mathrm{d}p_i - \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i}\mathrm{d}q_i - \frac{\partial L}{\partial t}\mathrm{d}t \\
&= \sum_i \dot{q}_i \mathrm{d}p_i - \sum_i \dot{p}_i \mathrm{d}q_i - \frac{\partial L}{\partial t}\mathrm{d}t \qquad (1.2.17\mathrm{a})
\end{aligned}
$$

由式(1.2.17a)可知,哈密顿函数 H 是 (q, p, t) 的函数,即

$$
H = H(q, p, t)
$$

对上式进行微分得

$$
\mathrm{d}H = \sum_i \frac{\partial H}{\partial q_i}\mathrm{d}q_i + \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i}\mathrm{d}p_i + \frac{\partial H}{\partial t} \qquad (1.2.17\mathrm{b})
$$

把式(1.2.17a)与式(1.2.17b)加以比较,得

$$
\begin{cases}
\dot{q}_i = \dfrac{\partial H}{\partial p_i} \\
\dot{p}_i = -\dfrac{\partial H}{\partial q_i}
\end{cases}
\quad (i = 1, 2, 3, \cdots, 3N) \qquad (1.2.18)
$$

$$
\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial L}{\partial t} \qquad (1.2.19)
$$

式(1.2.18)称为哈密顿正则方程,它就是经典力学运动方程的哈密顿正则形式。由式(1.2.10)与式(1.2.16a),得

$$
\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = L = \sum_i p_i \dot{q}_i - H \qquad (1.2.20)
$$

哈密顿正则方程式(1.2.18)可以由如下变分而得

$$
\delta S = \delta \int_{t_0}^{t} L \mathrm{d}t = \delta \int_{t_0}^{t} \left(\sum_i p_i \dot{q}_i - H\right)\mathrm{d}t = 0
$$

由于 $\delta q_i \mid_{t_0} = \delta q_i \mid_t = 0$,由上式得

$$
\begin{aligned}
\delta S &= \int_{t_0}^{t} \left[\sum_i \dot{q}_i \delta p_i + \sum_i p_i \delta \dot{q}_i - \sum_i \frac{\partial H}{\partial q_i}\delta q_i - \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i}\delta p_i\right]\mathrm{d}t \\
&= \int_{t_0}^{t} \left[\sum_i \dot{q}_i \delta p_i + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\sum_i p_i \delta q_i\right) - \sum_i \dot{p}_i \delta q_i - \sum_i \frac{\partial H}{\partial q_i}\delta q_i - \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i}\delta p_i\right]\mathrm{d}t \\
&= \int_{t_0}^{t} \left[\sum_i \left(\dot{q}_i - \frac{\partial H}{\partial p_i}\right)\delta p_i - \sum_i \left(\dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial q_i}\right)\delta q_i\right]\mathrm{d}t = 0
\end{aligned}
$$

由此得式(1.2.18)。

哈密顿-雅可比方程

前面所讨论到的经典力学运动方程的各种形式是变分形式或时间的常微分方程形式。这两者都同力学系统运动的轨道描述相关。能否用场论方法(即偏微分方程形式的描述方法)来描述经典力学的运动定律呢？答案是肯定的,这就是经典力学运动方程的哈密顿-雅可比形式。由式(1.2.13)可得

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial S}{\partial t}+\sum_i p_i\dot{q}_i$$

由此式及式(1.2.20)可得

$$H(q,p,t)+\frac{\partial S}{\partial t}=0$$

我们知道 S 是 (q,t) 的函数,上式中的 p 若根据式(1.2.14a)用 $\frac{\partial S}{\partial q_i}$ 来取代,就得到偏微分方程：

$$\frac{\partial S}{\partial t}+H\left(q_1,q_2,\cdots,q_{3N};\frac{\partial S}{\partial q_1},\frac{\partial S}{\partial q_2},\cdots,\frac{\partial S}{\partial q_{3N}}\right)=0 \tag{1.2.21a}$$

这方程称为哈密顿-雅可比方程,它就是经典力学运动方程的哈密顿-雅可比形式。

对于单质点系统,由于 H 函数具有如下形式：

$$H=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+U(x,y,z)$$

于是,哈密顿-雅可比方程变为

$$\frac{\partial S}{\partial t}+\frac{1}{2m}(\nabla S)^2+U=0 \tag{1.2.21b}$$

若单质点系统是保守系,由式(1.2.16b)及式(1.2.20)可得

$$S=S_0(q)-Et$$

于是,式(1.2.21b)变成

$$\frac{1}{2m}(\nabla S_0)^2+U=E \tag{1.2.21c}$$

单质点系统的哈密顿-雅可比方程还可以直接由牛顿运动方程导出。对于单质点

系统，牛顿方程为

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t}=-\nabla U$$

我们把单质点系统及其在物理空间中的“副本”想象成物理空间“连续媒质”。组成这种想象的“连续媒质”的“质点”具有相同的质量，而且各“质点”除了受位能 U 所代表的力场的作用外，没有相互作用。这样，$\boldsymbol{p}$ 可以看作是动量场，它是 (x,y,z,t) 的函数。于是有：

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial\boldsymbol{p}}{\partial t}+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{p} \tag{1.2.22}$$

其中 $\boldsymbol{v}$ 是“质点”的运动速度。它与 $\boldsymbol{p}$ 的关系为

$$\boldsymbol{v}=\frac{\boldsymbol{p}}{m} \tag{1.2.23}$$

m 是常数，其物理意义是质点的质量。由式(1.2.14b)可知，S 函数是 $\boldsymbol{p}$ 的势函数。将式(1.2.14b)及式(1.2.23)代入式(1.2.22)，将结果再代入牛顿运动方程，得

$$\nabla\left\{\frac{\partial S}{\partial t}+\frac{1}{2m}(\nabla S)^2+U\right\}=0$$

由此得

$$\frac{\partial S}{\partial t}+\frac{1}{2m}(\nabla S)^2+U=\text{常数}$$

由于 U 只确定到任意常数，于是上式等号右边的常数可转移到等号左边并吸收到 U 里面。这样，上式就是单质点系统的哈密顿-雅可比方程式(1.2.21b)。由此可见，哈密顿-雅可比方程是动量势的运动方程。由于

$$S(x,y,z;\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3;t)=\text{常数 } C \tag{1.2.24}$$

所决定的曲面同质点运动轨道正交，称为“波阵面”，因此，哈密顿-雅可比方程也就是上述“波阵面”的运动方程。由此可见，经典力学运动方程的哈密顿-雅可比形式同力学系统运动的“波阵面”描述相关。至此，我们对于力学系统的运动有两种描述方式：**力学系统运动的轨道描述**和**“波阵面”描述**。前者表示运动过程的纵向关系，即在运动方向上的关系；后者表示运动过程的横向关系，即正交于运动方向上的关系。

1.2.2　泊松括号

考虑 (q,p) 的任意两个连续、可微函数 $f(q,p)$ 与 $\varphi(q,p)$，定义 f 与 φ 的泊松括号如下：

$$(f,\varphi)=\sum\left[\frac{\partial f}{\partial q_i}\frac{\partial \varphi}{\partial p_i}-\frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial \varphi}{\partial q_i}\right] \tag{1.2.25}$$

由此定义推得

$$\begin{cases}(q_i,q_k)=(p_i,p_k)=0\\(q_i,p_k)=\delta_{ik}\end{cases} \tag{1.2.26}$$

其中 δ_{ik} 表示克罗内克符号：

$$\delta_{ik}=\begin{cases}0\ (\text{当 } i\neq k)\\1\ (\text{当 } i=k)\end{cases}$$

其泊松括号等于 δ_{ik} 的一对物理量，称为互相正则共轭的量。由式(1.2.26)可知，q 与 p 是正则共轭量。泊松括号具有如下性质：

(1) $(u,v)=-(v,u)$；

(2) $(u,c)=0$，其中 c 是任意数；

(3) $\begin{cases}(u_1+u_2,v)=(u_1,v)+(u_2,v)\\(u,v_1+v_2)=(u,v_1)+(u,v_2)\end{cases}$；

(4) $\begin{cases}(u_1u_2,v)=(u_1,v)u_2+u_1(u_2,v)\\(u,v_1v_2)=(u,v_1)v_2+v_1(u,v_2)\end{cases}$；

(5) 若 u 与 v 是一对正则共轭量，则有：$(u,v)=1$。

由这些性质得

$$[u,(v,w)]+[v,(w,u)]+[w,(u,v)]=0$$

由泊松括号的定义和哈密顿正则方程得

$$\dot f=(f,H)+\frac{\partial f}{\partial t} \tag{1.2.27}$$

于是，哈密顿正则方程式(1.2.18)可表示成

$$\begin{cases} \dot{q}_i = (q_i, H) \\ \dot{p}_i = (p_i, H) \end{cases} \quad (i = 1, 2, \cdots, 3N) \tag{1.2.28}$$

这就是用泊松括号所表示的哈密顿正则方程。由式(1.2.27)可推得

$$(t, H) = 1 \tag{1.2.29}$$

这表明，H 与 t 也是互为正则共轭的量。

1.2.3　小结

现在把上面的讨论作一个小结。

(1) 经典力学运动方程的牛顿形式(牛顿方程)——式(1.2.1)

$$\begin{cases} \text{单质点系统：} m\ddot{\boldsymbol{r}} - \boldsymbol{F} = 0 \\ \text{多质点系统：} m_i \ddot{x}_i - F_i = 0, (i = 1, 2, 3, \cdots, 3N) \\ \text{或：} \dot{p}_i - F_i = 0 \end{cases}$$

(2) 经典力学运动方程的哈密顿变分原理形式——式(1.2.6)

$$\begin{cases} \delta S = 0 \\ S = \int_{t_0}^{t} L\mathrm{d}t \\ L = T - U \end{cases}$$

(3) 经典力学运动方程的拉格朗日形式——拉格朗日方程式(1.2.12)

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) = 0, (i = 1, 2, 3, \cdots, 3N)$$

(4) 经典力学运动方程的哈密顿正则形式——哈密顿正则方程式(1.2.18)

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \dfrac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\dfrac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases}$$

用泊松括号所表示的哈密顿正则方程——式(1.2.28)

$$\begin{cases} \dot{q}_i = (q_i, H) \\ \dot{p}_i = (p_i, H) \end{cases} \quad (i = 1, 2, \cdots, 3N)$$

（5）经典力学运动方程的哈密顿-雅可比形式——哈密顿-雅可比方程式(1.2.21a)

$$\frac{\partial S}{\partial t}+H\left(q_1,q_2,\cdots,q_{3N};\frac{\partial S}{\partial q_1},\frac{\partial S}{\partial q_2},\cdots,\frac{\partial S}{\partial q_{3N}}\right)=0$$

对于单质点系统，则为式(1.2.21b)

$$\frac{\partial S}{\partial t}+\frac{1}{2m}(\nabla S)^2+U=0$$

1.3　正则变换，相空间，刘维尔定理

1.3.1　正则变换

可以证明，拉格朗日方程式(1.2.12)相对于点变换

$$Q_i = Q_i(q_1,q_2,\cdots,q_{3N})\quad(i=1,2,\cdots,3N)$$

是不变的。这一特征和广义坐标的选择的任意性是一致的。对于哈密顿正则方程来说，上述点变换不是使它不变的唯一的变换。现在考虑比点变换更一般的变换，如下

$$\begin{cases} Q_i = Q_i(q_1,q_2,\cdots,q_{3n};p_1,p_2,\cdots,p_{3N}) \\ P_i = P_i(q_1,q_2,\cdots,q_{3n};p_1,p_2,\cdots,p_{3N}) \end{cases}\quad(i=1,2,\cdots,3N)\tag{1.3.1}$$

式(1.3.1)所表示的，并且使哈密顿正则方程不变的变换，称为正则变换。也就是说，若式(1.3.1)是正则变换，则下式成立

$$\begin{cases} \dot{q}_i=\dfrac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i=-\dfrac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases}\Rightarrow\begin{cases} \dot{Q}_i=\dfrac{\partial H'}{\partial P_i} \\ \dot{P}_i=-\dfrac{\partial H}{\partial Q_i} \end{cases}$$

$H'(P,Q)$ 是新变量 (P,Q) 下的哈密顿函数。上式要求

$$\delta\int\left(\sum p_i\mathrm{d}q_i-H\mathrm{d}t\right)=0\quad\Rightarrow\quad\delta\int\left(\sum P_i\mathrm{d}Q_i-H'\mathrm{d}t\right)=0$$

即

$$\sum_i p_i\mathrm{d}q_i-H\mathrm{d}t=\sum_i P_i\mathrm{d}Q_i-H'\mathrm{d}t+\mathrm{d}F\tag{1.3.2}$$

式(1.3.2)乃是使 (q,p) 至 (P,Q) 的变换(式(1.3.1))成为正则变换的充分而非

必要条件。函数 F 称为正则变换的母函数(或导出函数)。母函数的自变量有下列四种情况

$$(q,Q,t),\ (q,P,t),\ (p,P,t),\ (p,Q,t)$$

而必须排除下列两种情况:

$$(q,p,t),\ (Q,P,t)$$

现对四种情况分别加以讨论。

(1) 母函数是 (q,Q,t) 的函数,以 $F(q,Q,t)$ 表示。

$$\begin{cases} \sum_i p_i \mathrm{d}q_i - H\mathrm{d}t = \sum_i P_i \mathrm{d}Q_i - H'\mathrm{d}t + \mathrm{d}F \\ \mathrm{d}F = \sum \dfrac{\partial F}{\partial q_i}\mathrm{d}q_i + \sum \dfrac{\partial F}{\partial Q_i}\mathrm{d}Q_i + \dfrac{\partial F}{\partial t}\mathrm{d}t \end{cases}$$

由此得

$$\begin{cases} p_i = \dfrac{\partial F}{\partial q_i} \\ P_i = -\dfrac{\partial F}{\partial Q_i} \\ H' = H + \dfrac{\partial F}{\partial t} \end{cases} \tag{1.3.3}$$

由式(1.3.3)可解出 P_i 与 Q_i,于是得到式(1.3.1)所表示的正则变换的具体形式。

(2) 母函数是 (q,P,t) 的函数,以 $G(q,P,t)$ 表示。首先求出 G 与 F 的关系,如下

$$G = F + \sum_i P_i Q_i$$

由此得

$$\sum p_i \mathrm{d}q_i + \sum Q_i \mathrm{d}P_i + (H' - H)\mathrm{d}t = \sum \frac{\partial G}{\partial q_i}\mathrm{d}q_i + \sum \frac{\partial G}{\partial P_i}\mathrm{d}P_i + \frac{\partial G}{\partial t}\mathrm{d}t$$

于是可得

$$\begin{cases} p_i = \dfrac{\partial G}{\partial q_i} \\ Q_i = \dfrac{\partial G}{\partial P_i} \\ H' = H + \dfrac{\partial G}{\partial t} \end{cases} \tag{1.3.4}$$

(3) 母函数是 (p, P, t) 的函数，以 $K(p, P, t)$ 表示。

$$K = F + \sum P_i Q_i - \sum p_i q_i$$

因此得

$$\begin{cases} q_i = -\dfrac{\partial K}{\partial p_i} \\ Q_i = \dfrac{\partial K}{\partial P_i} \\ H' = H + \dfrac{\partial K}{\partial t} \end{cases} \tag{1.3.5}$$

(4) 母函数是 (p, Q, t) 的函数，以 $\Phi(p, Q, t)$ 表示。

$$\Phi = F - \sum p_i q_i$$

因此得

$$\begin{cases} q_i = -\dfrac{\partial \Phi}{\partial p_i} \\ P_i = -\dfrac{\partial \Phi}{\partial Q_i} \\ H' = H + \dfrac{\partial \Phi}{\partial t} \end{cases} \tag{1.3.6}$$

值得注意的是，实际运动所引起的 q 与 p 的变化也可以看作是正则变换

$$\begin{cases} q = q(q_0, p_0, t) \\ p = p(q_0, p_0, t) \end{cases} \tag{1.3.7}$$

要求上述变换式满足

$$\begin{cases} q_0 = q_0(q, p, t_0) \\ p_0 = p_0(q, p, t_0) \end{cases}$$

因为 (q_0, p_0) 与 (q, p) 都满足哈密顿正则方程，因此式(1.3.7)所代表的变换是正则变换。此外值得注意的是，不论母函数怎么变化，新旧哈密顿函数之差总是等于母函数对时间的偏微商。若母函数对时间的偏微商为零，则 $H' = H$ 。若母函数为作用量函数 S ，由哈密顿-雅可比方程式(1.2.21)得

$$H' = H + \frac{\partial S}{\partial t} = 0 \tag{1.3.8}$$

式(1.3.8)意味着什么呢？哈密顿-雅可比方程的完全积分 S，即含有 $3N+1$ 个任意常数 $\alpha_i(i=1,2,\cdots,3N+1)$ 的解

$$S(q_1,q_2,\cdots,q_{3n};\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha_{3N};t)+\alpha_{3N+1} \tag{1.3.9}$$

它不仅是广义动量 P 的势函数，而且由式(1.3.8)可知，若把哈密顿-雅可比方程的完全积分 S 看做正则变换的一种母函数，求解力学问题就变得较简单。此时把任意常数 α_i 可当做新的广义坐标。设它们对应的广义动量为 β_i，于是，由哈密顿正则方程及式(1.3.8)得

$$\begin{cases} \dot{\alpha}_i = \dfrac{\partial H'}{\partial \beta_i} = 0 \\ \dot{\beta}_i = -\dfrac{\partial H'}{\partial \alpha_i} = 0 \end{cases}$$

由此得

$$\begin{cases} \alpha_i = c_i(\text{常数}) \\ \beta_i = d_i(\text{常数}) \end{cases}$$

另一方面，由式(1.3.3)得

$$\begin{cases} p_i = \dfrac{\partial S}{\partial q_i} \\ \beta_i = -\dfrac{\partial S}{\partial \alpha_i} \end{cases} \quad (i=1,2,\cdots,3N) \tag{1.3.10}$$

由式(1.3.10)可得到将 (q,p) 表示成 (α,β,t) 的函数的 $6N$ 个方程式，即

$$\begin{cases} q_i = q_i(\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha_{3n};\beta_1,\beta_2,\cdots,\beta_{3n};t) \\ p_i = p_i(\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha_{3n};\beta_1,\beta_2,\cdots,\beta_{3n};t) \end{cases} \quad (i=1,2,\cdots,3n) \tag{1.3.11}$$

这样也就解出了有关的力学问题。其中 α 与 β 决定力学系统的运动轨道，因此它们是轨道参数。

1.3.2　相空间

由于引入了广义坐标的概念，从而能够使力学从几何图像的联系中解脱出来并采用纯数学分析的方法。这样，我们才能够依靠数学分析方法的灵便性得到经典力学运动方程的各种各样的数学形式。可是，为此所付出的代价是我们远离了

概念的直观性。为了弥补这种缺陷，现在我们还要回头来为力学系统的运动建立某种几何形象。为此，我们引入“相空间”的概念：**哈密顿正则方程所有可能的解 (q, p) 的集合构成空间，我们称之为“相空间”**。

也就是说，“相空间”是力学系统所有可能的运动状态构成的空间，它是 $6N$ 维的。它的每个点对应于力学系统的一个可能的运动状态，故称为该系统的代表点。当力学系统运动时，它的代表点也在相空间内运动，而且这种运动服从哈密顿正则方程式(1.2.18)。代表点在运动时在相空间所描画出来的曲线称为相轨道。由于哈密顿函数 H 的单值性，相空间任何一点都不可能具有 $(\dot{q}, \dot{p})$ 的多组值，因此，相轨道之间是互不相交的。

1.3.3　刘维尔定理

庞加莱线性积分不变量定理

设有偶数个状态参数

$$(q_1, q_2, \cdots, q_{3N}, p_1, p_2, \cdots, p_{3N})$$

其状态的运动方程为

$$\dot{q}_i = Q_i(q_1, q_2, \cdots, q_{3N}, p_1, p_2, \cdots, p_{3N}, t)$$

$$\dot{p}_i = P_i(q_1, q_2, \cdots, q_{3N}, p_1, p_2, \cdots, p_{3N}, t)$$

上述状态运动方程成为哈密顿正则方程的充分必要条件是

$$I = \oint \sum_{i=1}^{3N} p_i \mathrm{d} q_i$$

是积分不变量(在运动过程中不变的量)，这个积分不变量称为庞加莱(Poincaré)线性积分不变量，它是庞加莱积分不变量的一阶形式。相空间中的运动实际上就是与正则变换相对应的相空间映象。

庞加莱积分不变量的二阶形式

$$I = \iint_{\sigma} \sum_{i=1}^{3N} \mathrm{d} q_i \mathrm{d} p_i$$

刘维尔定理

前面讨论过的正则变换实际上就是相空间内的某种映象。与正则变换相对应的相空间映象具有如下重要性质：**相空间中某一区域 M 的体积 Ω，相对于正则变换所对应的映象是不变的**。

这就是说，对于相空间映象，下式成立：

$$\begin{cases} \Omega_1 = \Omega_2 \\ \Omega_1 = \int\cdots\int \mathrm{d}q_1\,\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_{3n}\,\mathrm{d}p_1\,\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_{3N} \\ \Omega_2 = \int\cdots\int \mathrm{d}Q_1\,\mathrm{d}Q_2\cdots\mathrm{d}Q_{3n}\,\mathrm{d}P_1\,\mathrm{d}P_2\cdots\mathrm{d}P_{3N} \end{cases} \tag{1.3.12}$$

实际上这是 $6N$ 维相空间的庞加莱积分不变量的 $6N$ 阶形式，即

$$I = \int\cdots\int \mathrm{d}q_1\,\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_{3n}\,\mathrm{d}p_1\,\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_{3N}$$

由于积分变量的变换，积分发生如下变换：

$$\int\cdots\int \mathrm{d}Q_1\,\mathrm{d}Q_2\cdots\mathrm{d}Q_{3n}\,\mathrm{d}P_1\,\mathrm{d}P_2\cdots\mathrm{d}P_{3N} = \int\cdots\int |D|\,\mathrm{d}q_1\,\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_{3n}\,\mathrm{d}p_1\,\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_{3N}$$

其中 D 是雅可比行列式：

$$\begin{aligned} D &= \frac{\partial(Q_1,\cdots,Q_{3N};P_1,\cdots,P_{3N})}{\partial(q_1,\cdots,q_{3N};p_1,\cdots,p_{3N})} \\ &= \frac{\dfrac{\partial(Q_1,\cdots,Q_{3N};P_1,\cdots,P_{3N})}{\partial(q_1,\cdots,q_{3N};P_1,\cdots,P_{3N})}}{\dfrac{\partial(q_1,\cdots,q_{3N};p_1,\cdots,p_{3N})}{\partial(q_1,\cdots,q_{3N};P_1,\cdots,P_{3N})}} = \frac{\dfrac{\partial(Q_1,\cdots,Q_{3N})}{\partial(q_1,\cdots,q_{3N})}}{\dfrac{\partial(p_1,\cdots,p_{3N})}{\partial(P_1,\cdots,P_{3N})}} \end{aligned} \tag{1.3.13}$$

由式(1.3.4)可知，式(1.3.13)的分子行列式与分母行列式的元素分别为

$$\frac{\partial Q_i}{\partial q_j} = \frac{\partial^2 G}{\partial q_j \partial P_i}$$

$$\frac{\partial p_j}{\partial P_i} = \frac{\partial^2 G}{\partial P_i \partial q_j}$$

可见，分子行列式与分母行列式的区别只在于行与列互为对调，因此，分子行列式与分母行列式的值相等，即

$$|D| = 1$$

于是得到式(1.3.12)。由于力学系统的真实运动所引起的(q,p)变化可以看作是正则变换,于是相空间代表点遵循哈密顿正则方程所发生的运动可以看作是正则变换所对应的相空间映象。因此,根据式(1.3.12),可以推得如下推论:**当相空间中某一区域 M 内的代表点运动时,这些代表点所在区域的体积始终保持不变**。即

$$\begin{cases} \int_{M(t)} \mathrm{d}\Gamma = \int_{M(t_0)} \mathrm{d}\Gamma \\ \mathrm{d}\Gamma = \mathrm{d}q_1\,\mathrm{d}q_2 \cdots \mathrm{d}q_{3n}\,\mathrm{d}p_1\,\mathrm{d}p_2 \cdots \mathrm{d}p_{3n} \end{cases} \tag{1.3.14}$$

或者

$$\Delta q_1\,\Delta q_2 \cdots \Delta q_{3n}\,\Delta p_1\,\Delta p_2 \cdots \Delta p_{3n}\big|_t = \Delta q_1\,\Delta q_2 \cdots \Delta q_{3n}\,\Delta p_1\,\Delta p_2 \cdots \Delta p_{3n}\big|_{t_0} \tag{1.3.15}$$

这就是刘维尔定理。

1.4　热力学简介

1.4.1　热力学的特点

热力学系统是多自由度宏观系统,它研究的是热力学系统达到平衡态时的行为。所谓平衡态是指稳定的、不随时间变化的宏观状态。热力学与力学不同。力学描述多自由度(例如,N个自由度)系统的行为需要 $2N$ 个状态参数,而热力学只需要与自由度无关的少数几个状态参数就足够了;这些少数几个状态参数中,除了力学参数之外,还有力学所没有的、热力学所独有的热学状态参数(熵 S 与温度 T)。在统计力学出现之前,热力学所需要的少数几个状态参数,特别是其中的热学参数,只能通过实验来理解。因此,在统计力学出现之前,热力学是一种唯象理论。

1.4.2　热力学系统的状态参数

热力学系统有三种状态参数:力学参数(体积 V、压强 P;面积 A、表面张力 σ;长度 L、张力 J;磁化强度 $\boldsymbol{M}$、磁场强度 $\boldsymbol{H}$;极化强度 $\boldsymbol{I}$、电场强度 $\boldsymbol{E}$),化学参数(粒子数 N、化学势 μ)和热学参数(熵 S 与温度 T)。这三种状态参数都是成对的。这些成对的状态参数中,有一个是广延量,而另一个是强度量。所谓广延量,是指随系统在空间中延伸范围或自由度的增加而增加的量;所谓强度量,是指与系

统在空间中延伸范围或自由度无关的量。

广延量	强度量
熵 S	温度 T
体积 V	压强 P
面积 A	表面张力 σ
长度 L	张力 J
磁化强度 $\boldsymbol{M}$	磁场强度 $\boldsymbol{H}$
极化强度 $\boldsymbol{I}$	电场强度 $\boldsymbol{E}$
粒子数 N	化学势 μ

力学参数中的广延量统称为广义位移,用 X_i 表示;强度量统称为广义力,用 Y_i 表示。即

$$\begin{cases} X_i \cdots, V, A, L, \boldsymbol{M}, \boldsymbol{I} \\ Y_i \cdots, -P, \sigma, J, \boldsymbol{H}, \boldsymbol{E} \end{cases}$$

1.4.3 热力学势与热力学基本公式

热力学势

在力学中,对于保守系来说,功可以用势能的形式储存起来,然后再释放。在某些情况下,热力学系统也一样;我们可以通过可逆过程对系统做功来把能量储存于热力学系统中,再以功的形式将能量取出。储存于系统之中后能再以功的形式释放的这部分能量称为“自由能”,或者称为“热力学势”。由于采用不同的约束,或者说采用不同的状态参数组合,从而有不同的“自由能”,或者说不同的“热力学势”。我们将讨论五种热力学势:内能 U,焓 H,亥姆霍兹自由能 F,吉布斯自由能 G,巨势 Ω。

热力学基本公式

把热力学第一定律和第二定律结合起来,得到

$$对于可逆过程 —— T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U - Y\mathrm{d}X - \mu\mathrm{d}N \tag{1.4.1a}$$

$$对于不可逆过程 —— T\mathrm{d}S \geqslant \mathrm{d}U - Y\mathrm{d}X - \mu\mathrm{d}N \tag{1.4.1b}$$

这就是热力学基本公式。

麦克斯韦关系式

从热力学基本公式可以导出一系列看起来很不同的量变化率之间的关系式，称为麦克斯韦关系式。无论在理论上还是在实验上，这些关系式都极为重要。

内能 U 及其对应的热力学基本公式、麦克斯韦关系式

$$\begin{matrix} U = ST + XY + N\mu = ST + \Omega + G \\ \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + Y\mathrm{d}X + \mu\mathrm{d}N \end{matrix} \Rightarrow \begin{cases} T = \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_{X,N} \\ Y = \left(\dfrac{\partial U}{\partial X}\right)_{S,N} \\ \mu = \left(\dfrac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,X} \end{cases} \tag{1.4.2}$$

$\Downarrow$麦克斯韦关系式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial Y}{\partial S}\right)_{X,N}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,X} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{X,N}$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial N}\right)_{S,X} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial X}\right)_{S,N}, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{S,X,N(i\neq j)} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_i}\right)_{S,X,N(j\neq i)}$$

焓 H 及其对应的热力学基本公式、麦克斯韦关系式

$$\begin{matrix} H = U - XY = ST + N\mu = ST + G \\ \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S - X\mathrm{d}Y + \mu\mathrm{d}N \end{matrix} \Rightarrow \begin{cases} T = \left(\dfrac{\partial H}{\partial S}\right)_{Y,N} \\ X = -\left(\dfrac{\partial H}{\partial Y}\right)_{S,N} \\ \mu = \left(\dfrac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,Y} \end{cases} \tag{1.4.3}$$

$\Downarrow$麦克斯韦关系式