作业 1

孙肇远 PB22030708

考虑与特定方向 $\vec{r}$ 夹角 θ 的圆锥, 考虑 $\theta \sim \theta + \delta\theta$ 的立体角, 并将无限小差分认作 1-形式, 则

$$\mathrm{d}\Omega = \frac{\mathrm{d}A}{r^2} = \frac{2\pi r \sin\theta r \,\mathrm{d}\theta}{r^2} = 2\pi \sin\theta \,\mathrm{d}\theta, \tag{1.1.}$$

于是位于其中的粒子数为

$$\mathrm{d}N = N\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi} = \frac{N}{2}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta, \tag{1.2.}$$

现考虑速度分布, 则楔积速度形式, 得到速度处于 $v \sim v + \delta v$, 方向在 $\theta \sim \theta + \delta\theta$ 的粒子数密度

$$\mathrm{d}n = \frac{n}{2}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \wedge f[v]\,\mathrm{d}v, \tag{1.3.}$$

于是单位时间中, 如上粒子对特定方向 $\vec{r}$ 的通量强度贡献

$$\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}A\,\mathrm{d}t} = v\cos\theta\,\mathrm{d}n = v\cos\theta\frac{n}{2}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \wedge f[v]\,\mathrm{d}v, \tag{1.4.}$$

对于如上粒子贡献的压强:

$$\mathrm{d}p = \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}A} = \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}A\,\mathrm{d}t}, \tag{1.5.}$$

其中 $\mathrm{d}I$ 是对通量面的冲量, 这对应了动量分量改变量 $2mv\cos\theta\,\mathrm{d}\Phi$, 故

$$\mathrm{d}p = \frac{2mv\cos\theta\,\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}A\,\mathrm{d}t} = 2mv\cos\theta v\cos\theta\frac{n}{2}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \wedge f[v]\,\mathrm{d}v \tag{1.6.}$$

$$= mn\cos^2\theta\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \wedge v^2 f[v]\,\mathrm{d}v, \tag{1.7.}$$

$$p = mn\int_0^{\pi/2}\cos^2\theta\sin\theta\int_0^\infty v^2 f[v]\,\mathrm{d}v \tag{1.8.}$$

$$= \frac{1}{3}mn\langle v^2\rangle, \tag{1.9.}$$

于是

$$pV = \frac{1}{3} mN\langle v^2 \rangle = \frac{2}{3}\langle \epsilon_{\mathrm{k}} \rangle, \tag{1.10.}$$

另一方面, 考虑任意以坐标或动量为变量的平方形式能量

$$\epsilon = kx^2, \tag{1.11.}$$

则根据 Boltzmann 分布,

$$f[x] = \frac{\exp[-\beta\epsilon]}{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta\epsilon]\,\mathrm{d}x}, \tag{1.12.}$$

$$\langle \epsilon \rangle = \int \epsilon[x] f[x]\,\mathrm{d}x \tag{1.13.}$$

$$= \frac{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon \exp[-\beta\epsilon]\,\mathrm{d}x}{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta\epsilon]\,\mathrm{d}x} \tag{1.14.}$$

$$= \frac{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} kx^2 \exp[-\beta kx^2]\,\mathrm{d}x}{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta kx^2]\,\mathrm{d}x} \tag{1.15.}$$

$$= \frac{1}{2\beta}, \tag{1.16.}$$

于是三维空间的简正平动

$$\langle \epsilon_{\mathrm{k}} \rangle = \frac{3}{2} k_{\mathrm{B}} T. \tag{1.17.}$$

物理化学 A 作业 2

王潇宇

2024 年 9 月 12 日

1. 在统计力学中我们往往会用到各种概率知识, 本次我们将从统计角度研究系统. 生成函数方法是研究随机变量概率分布的重要手段. 对于简单而经典的二项分布, 其生成函数为

$$G_N(p_1, p_2) \equiv (p_1 + p_2)^N = \sum_{n_1=0}^{N} \frac{N}{n_1!n_2!} p_1^{n_1} p_2^{n_2} \tag{1}$$

对于该数学模型, 我们可以对应许多实际情形. 比如, 对于无相互作用 N 粒子自旋体系, 我们在方程 (a) 中定义 n_1 为自旋向上的粒子数, 则 $n_2 = N - n_1$ 为自旋向下的粒子数, 因而在 N 粒子体系, 其中有 n_1 个自旋向上粒子的概率为

$$W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!n_2!} p_1^{n_1} p_2^{n_2} \tag{2}$$

(1) 对于随机变量, 我们重点关注两个特征, 均值和涨落, 在数学上关联变量的一阶矩和二阶矩 (原点矩). 请同学们计算在二项分布情况下,n_1 变量的均值和涨落 (甚至可以推导任意阶原点矩的表达式)

$$\langle n_1 \rangle \equiv \sum_{n_1=0}^{N} n_1 W_N(n_1), \langle n_1^2 \rangle \equiv \sum_{n_1=0}^{N} n_1^2 W_N(n_1)$$

(2) 很自然的, 我们可以把二项分布拓展到多项分布, 其生成函数和各项概率分别为

$$G = (\sum p_j)^N, V_N(n_1, n_2, \cdots, n_r) = N! \prod_{j=1}^{r} \frac{p_j^{n_j}}{n_j!}$$

对上式取对数, 我们可以得到对于多项分布的评估

$$\ln V_N = [\sum_{j=1}^{r} n_j \ln p_j] + [\ln N! - \sum_{j=1}^{r} \ln n_j!]$$

对于右边的第一项, 我们不妨可以定义成系统的负" 能量"(相当联系每个量的加权平均), 第二项是纯粹的统计性质, 因为可以我们定义成系统的熵, 表征统计信息, 这里我们不加说明的在右边添加温度因子, 即可得到

$$[\ln V_N] = \beta[-E] + \beta[TS]$$

从上式我们可以这样看待, 对于体系当我们希望概率尽可能大的呈现, 那联系到的等式右边展现的便是能量处于尽可能低的状态 (熵固定) 或者熵尽可能大的情形 (能量固定), 这便联系了我们热力学中的能量最低原理和熵增大的原理. 因而我们可以定义左边为 $-\beta F$,F 称为系统的自由能, 从而就有

$$F = E - TS$$

这便和热力学关系式相吻合.(我们之后很快会从 Ising 模型将这一概念进一步清晰地与热力学相结合)

同样地, 我们之前讨论了二项分布的均值, 这里请同学们同样求解多项分布中变量的均值, 同时求解最可能取值 (即 $\langle n_j \rangle$ 和 n_j 最大值)

提示: 统计及中一个很重要的量便是统计带来的阶乘. 一种常见的处理手段便是最速下降法, 即在最大处展开做近似, 我们可以利用这一手段对 $N!$ 进行估计. 由大一数学分析可知

$$N! = \Gamma(N+1) = \int_0^\infty t^N \mathrm{e}^{-t} \mathrm{d}t$$

对于被积函数, 我们可以在最大值处作二阶近似 (最值处一阶导为零), 代回积分, 便可得到阶乘的如下估计

$$N! = \sqrt{2N\pi}\mathrm{e}^{N \ln N - N} \Leftrightarrow \ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2N\pi \approx N \ln N - N$$

请同学们完善中间的过程, 这种做法和思想在统计力学中经常可见 (如 Darwin-Fowler 方法) 从而加上拉格朗日乘子法便可以轻松求解 n_j 最大值

这一结论我们将在后续课程包括统计力学中经常使用 (同样的, 如果你熟知 Stirling 公式, 也可以得到一样的结果) 利用上面对阶乘的化简估计, 加上拉格朗日乘子法便可以轻松求解 n_j 最大值

(3) 统计与热力学的结合:Ising 模型

我们考虑 N 粒子自旋体系, 其中 $s_j = \pm 1$, 每一个粒子在外场 B 作用下有一个磁矩 m_0, 因而在外场下单个自旋向上粒子的能量 $-m_0 B$, 自旋向下的能量则为 $+m_0 B$, 我们定义能量单元 $e_0 = m_0 B$. 假定其中有 n_1 个粒子自旋向上, 则有 $n_2 = N - n_1$ 个粒子自旋向下, 我们忽略电磁相互作用和交换积分等, 那么体系的总能量就可以写成

$$E(x) = -N(2x-1)e_0, x = \frac{n_1}{N}$$

因为没有相互作用, 因而由之前的说明我们可以得到, 体系中 n_1 粒子自旋向上的概率便为

$$Q_N(x) = P(E) \times \frac{N!}{n_1! n_2!}$$

同样地我们可以构造体系的热力学关系, 即

$$\ln Q_N(x) = \ln P(E(x)) - N[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

$$\Leftrightarrow -\beta F(x) = -\beta E(x) - N[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

这里 $\beta = \frac{1}{k_B T}$, 是统计中很常见的一个量

而平衡态往往对应最概然分布, 因而对上式求最值, 便可以得到 x 的最可能取值 $\tilde{x}$(这结果也符合我们物化中学到的粒子数分布 $n \propto \mathrm{e}^{-\beta E}$)

$$\tilde{x} = \frac{1}{1+\mathrm{e}^{-2\beta e_0}}$$

从而得到平衡态的自由能

$$F = F(\tilde{x}) = -\frac{N}{\beta}\ln 2\cosh \beta e_0$$

对应的

$$Q_N = \mathrm{e}^{-\beta F} = [2\cosh \beta e_0]^N$$

这便是我们将来学习统计力学所求得的 Ising 模型配分函数

请同学们完善中间的过程, 计算 $\tilde{x}$,$F(\tilde{x})$, 同时求解平衡态的总磁矩 $\langle M\rangle = \langle N m_0(2x-1)\rangle = N m_0 \tanh \beta e_0$

作业 3

孙肇远 PB22030708

对于自旋体系,

$$p_1 = p_2 = \frac{1}{2} \implies \tag{3.1.}$$

$$\langle n_1 \rangle = \sum P[n_1] n_1 = \sum_{k=0}^{N} \frac{1}{2^N} \frac{N!}{k!(N-k)!} k \implies \tag{3.2.}$$

$$2\langle n_1 \rangle = \sum_{k=0}^{N} \frac{1}{2^N} \frac{N!}{k!(N-k)!} N = \frac{N}{2^N} \sum_{k=0}^{N} \frac{N!}{k!(N-k)!} = N \implies \tag{3.3.}$$

$$\langle n_1 \rangle = \frac{n_1}{2}, \tag{3.4.}$$

$$k\binom{N}{k} = N\binom{N-1}{k-1} \implies \tag{3.5.}$$

$$\langle n_1^2 \rangle = \frac{1}{2^N} \sum_{k=1}^{N} Nk\binom{N-1}{k-1} = \frac{1}{2^N}\left(\sum_{k=2}^{N} N(N-1)\binom{N-2}{k-2} + \sum_{k=1}^{N} N\binom{N-1}{n-1}\right) \tag{3.6.}$$

$$= \frac{N(N-1)}{4} + \frac{N}{2} = \frac{(N+1)N}{4}. \tag{3.7.}$$

如果是任意概率也都一样算, 总之就是用二项分布「2.5.」, 高阶的也一样算.
多项分布:

$$\langle n_j \rangle = \sum \frac{N!}{\prod n!} \prod p^n n_j = \sum_{n_j=0}^{N} \binom{N}{n_j} p_j^{n_j} (1-p_j)^{N-n_j} n_j \tag{3.8.}$$

$$= \sum_{n_j=1}^{N} N\binom{N-1}{n_j-1} p_j^{n_j} (1-p_j)^{N-n_j} = Np_j, \tag{3.9.}$$

极值, 考虑 $n_j \longrightarrow n_j + \delta n_j$:

$$\delta \ln V_N = \ln p_j \delta n_j - \ln(1-p_j)\delta n_j - \delta \ln n_j! - \delta \ln(N-n_j)! \tag{3.10.}$$

$$\approx \ln p_j \delta n_j - \ln(1-p_j)\delta n_j - \ln n_j \delta n_j + \ln(N-n_j)\delta n_j \tag{3.11.}$$

$$= \ln \frac{p_j(N-n_j)}{(1-p_j)n_j}\delta n_j = 0, \tag{3.12.}$$

$$n_j = N p_j. \tag{3.13.}$$

处理最速下降:

$$f[t] \equiv \ln[t^N \mathrm{e}^{-t}] = N \ln t - t, \tag{3.14.}$$

$$f'[t] = 0 \implies t = N, \tag{3.15.}$$

故在 $t = N$ 处对其进行 Taylor 展开:

$$f[t] = f[N] + \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}t^2}\bigg|_N (t-N)^2 + o((t-N)^2) \sim N \ln N - N - \frac{1}{2}\frac{N}{N^2}(t-N)^2, \tag{3.16.}$$

$$N! \sim \int_0^\infty \exp[N\ln N - N]\exp[-\frac{(t-N)^2}{2N}]\,\mathrm{d}t = \exp[N\ln N - N]\int_0^\infty \exp[-\frac{(t-N)^2}{2N}]\,\mathrm{d}t, \tag{3.17.}$$

我们近似认为 $(-\infty, 0)$ 是 $(0, N)$ 的部分积分的小量, 于是

$$N! \sim \exp[N\ln N - N]\int_{-\infty}^\infty \exp[-\frac{(t-N)^2}{2N}]\,\mathrm{d}t = \sqrt{2\pi N}\exp[N\ln N - N]. \tag{3.18.}$$

Ising 模型:

$$Q[x] = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E}}{Z} g[E] = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E}}{Z}\frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}, \tag{3.19.}$$

$$\ln g = N\ln N - Nx\ln(Nx) - N(1-x)\ln(N(1-x)) \tag{3.20.}$$

$$= N\ln N - Nx\ln N - Nx\ln x + Nx\ln N + Nx\ln(1-x) - N\ln N - N\ln(1-x) \tag{3.21.}$$

$$= -Nx\ln x + N(x-1)\ln(1-x) \tag{3.22.}$$

$$= -N(x\ln x + (1-x)\ln(1-x)), \tag{3.23.}$$

$$\ln Q = -\beta E - \ln Z + \ln g \implies \tag{3.24.}$$

$$-\beta F = -\beta E - \ln Z - N(x\ln x + (1-x)\ln(1-x)), \tag{3.25.}$$

对 $x \longrightarrow x + \delta x$ 变分:

$$\delta \ln Q = -\beta \delta E[x] - N\delta(x\ln x + (1-x)\ln(1-x)) \tag{3.26.}$$

$$= 2N\beta e_0 \delta x - N\ln x \delta x - N\delta x + N\ln(1-x)\delta x + N\delta x \tag{3.27.}$$

$$= (2\beta e_0 - \ln\frac{x}{1-x})N\delta x = 0 \implies \tag{3.28.}$$

$$\widetilde{x} = \frac{1}{\exp[-2\beta e_0] + 1}, \tag{3.29.}$$

$$\ln g[\widetilde{x}] = -N\left(x \ln x + \exp[-2\beta e_0] x(-2\beta e_0 + \ln x)\right) \tag{3.30.}$$

$$= -N(1 + \exp[-2\beta e_0]) x \ln x + 2N\beta e_0 \exp[-2\beta e_0] x, \tag{3.31.}$$

$$= N \ln(1 + \exp[-2\beta e_0]) + 2N\beta e_0 \frac{\exp[-2\beta e_0]}{\exp[-2\beta e_0] + 1}, \tag{3.32.}$$

$$-\beta E[\widetilde{x}] = \beta N e_0 \frac{1 - \exp[-2\beta e_0]}{1 + \exp[-2\beta e_0]}, \tag{3.33.}$$

$$-\beta E + \ln g = N \ln(1 + \exp[-2\beta e_0]) + N\beta e_0 \tag{3.34.}$$

$$= N \ln \frac{\exp[\beta e_0] + \exp[-\beta e_0]}{\exp[\beta e_0]} + N\beta e_0 \tag{3.35.}$$

$$= N \ln\left(2 \cosh[\beta e_0]\right), \tag{3.36.}$$

通过某些手段, 这个 Ising 模型的 $\ln Q[\widetilde{x}]$ 可视为 0, 则给出体系配分函数

$$\ln Z = N \ln\left(2 \cosh[\beta e_0]\right), \tag{3.37.}$$

$$E[x] = -N(2x - 1)e_0 \implies \tag{3.38.}$$

$$\langle N(2x - 1) \rangle = \frac{\mathrm{d} \ln Z}{\mathrm{d}(\beta e_0)} = N \frac{\sinh[\beta e_0]}{\cosh[\beta e_0]} = N \operatorname{tgh}[\beta e_0], \tag{3.39.}$$

$$\langle M \rangle = N m_0 \operatorname{tgh}[\beta e_0]. \tag{3.40.}$$

物理化学 A 作业 3

王潇宇

2024 年 9 月 28 日

关于布朗运动的理论是最简化的非平衡体系动力学研究. 而其遵循的运动方程被称为朗之万方程, 包括摩擦阻力和随机力. 这两种力之间存在着涨落耗散关系式, 揭示了涨落耗散的内在关系, 以此为根基我们甚至可以讨论更一般, 更深层次的涨落耗散定理

布朗运动是指微粒浸入在液体中的随机运动, 早期是在花粉粒子, 尘埃粒子被浸入水中所观测到, 建立的这一套理论之后被成功的应用到更广阔的现象. 因而布朗运动的粒子 (布朗粒子) 在理论中不光指原始这些粒子, 更一般的代表一大类具有类似统计性质的宏观体系, 例如化学反应在近平衡体系下各组分的浓度等. 我们本次作业将从牛顿力学出发研究最简单布朗运动, 并讨论涨落耗散关系.

对于单个布朗粒子, 显然有

$$m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = F_{total}$$

这里的 F_{total} 是粒子在 t 时刻感受到的瞬时力. 由经验可知, 在一大堆粒子中, 单粒子运动势必会受到周围粒子的" 阻碍", 这个力我们用经典摩擦阻力 $-\zeta v$ 描述, 即摩擦力正比于粒子速度. 而摩擦系数由粒子本身属性决定, 比如对于球形粒子, 由 $Stokes$ 定律,$\zeta = 6\pi\eta r$. 但如果只有摩擦力, 即

$$m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = -\zeta v$$

那么我们很容易求解运动方程, 其解为

$$v(t) = \mathrm{e}^{-\zeta t/m} v(0)$$

则当 $t \to \infty, v(t) \to 0$, 但我们知道当达到平衡时, 应有 $\langle v^2 \rangle_{eq} = \frac{kT}{m}$, 所以粒子速度极限不应该趋于 0, 因而需要修正.

我们通常选取的修正为添加噪声项, 即随机力 $\delta F(t)$, 这个力代表抵抗摩擦所引起的随机涨落效应, 从而运动方程变为

$$m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=-\zeta v+\delta F(t)$$

这就是单布朗粒子朗之万方程.$\delta F(t)$ 来自环境粒子的影响, 我们考虑其具有如下性质

$$\langle\delta F(t)\rangle=0,\langle\delta F(t)\delta F(t')=2B\delta(t-t')\rangle(Markov)$$

B 代表了涨落的强度

(1) 考虑在包含摩擦和随机力情况下, 求解粒子的运动方程, 得到

$$v(t)=\mathrm{e}^{-\zeta t/m}v(0)+\int_0^t \mathrm{d}t'\mathrm{e}^{-\zeta(t-t')/m}\delta F(t')/m$$

(2) 在得到运动状态后, 我们可以联系已有的 $\langle v^2\rangle_{eq}=\frac{kT}{m}$, 计算该体系的 $\langle v(t)^2\rangle$, 解应为

$$\langle v(t)^2\rangle=\mathrm{e}^{-2\zeta t/m}v(0)^2+\frac{B}{\zeta m}(1-\mathrm{e}^{-2\zeta t/m})$$

(3) 在 $t\to\infty$, 考虑达到平衡,$\langle v(t)^2\rangle=\frac{B}{\zeta m}=\frac{kT}{m}$, 从而得到

$$B=\zeta kT$$

这就是涨落耗散关系式, 刻画了摩擦大小和涨落强度之间的定量关系, 在长时下两者之间存在一个平衡, 维持体系的平衡.

在统计中, 关联函数是反映体系性质的一个很重要的量, 我们下面来进行一定程度的讨论. 这里我们主要研究速度关联函数 $\langle v(t)v(t')\rangle$, 这直接关联体系的扩散系数 D.

对于扩散, 由 $Fick$ 定律, 体系的浓度 $C(x,t)$ 满足如下扩散方程

$$\frac{\partial}{\partial t}C(x,t)=D\frac{\partial^2}{\partial x^2}C(x,t)$$

(4) 考虑可以扩散到全空间, 并假定已经归一化, 那么我们可以通过扩散方程, 可以求解均方位移/爱因斯坦关系式 (这应该为长时极限)

$$\langle x(t)^2\rangle=2Dt$$

(通过分部积分, 计算 $\frac{\partial}{\partial t}\langle x(t)^2\rangle$) (5) 现在我们进行统计上的考虑,

$$x(t) = \int_0^t \mathrm{d}s v(s)$$

那么

$$\langle x(t)^2\rangle = \Big\langle \int_0^t \mathrm{d}s_1 v(s_1) \int_0^t \mathrm{d}s_2 v(s_2)\Big\rangle = \int_0^t \mathrm{d}s_1 \int_0^t \mathrm{d}s_2 \langle v(s_1)v(s_2)\rangle$$

因此

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle x(t)^2\rangle = 2\int_0^t \mathrm{d}s\langle v(t)v(s)\rangle$$

往往实际体系是宽平稳过程, 即自关联函数只与时间差有关, 再考虑我们之前由扩散得到的均方位移, 就有

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle x(t)^2\rangle = 2\int_0^t \mathrm{d}s\langle v(t-s)v(0)\rangle = 2\int_0^t \mathrm{d}u\langle v(u)v(0)\rangle$$

$$\Rightarrow D = \int_0^\infty \langle v(u)v(0)\rangle$$

所以体系的速度关联函数与扩散系数密切相关, 请同学们求解上述布朗粒子的关联函数 $\langle v(t)v(0)\rangle_e q$ (有兴趣的同学可以根据我们得到的速度表达式, 进一步刻画位移表达式, 从而求解该体系的均方位移, 得到进一步的扩散系数和摩擦的关系, 进而得到 $Stokes - Einstein$ 关系式)

作业 3

孙肇远 PB22030708

(1)

Let $v = v[0]\exp[-\frac{\zeta t}{m}] + f[t]$, we derive

$$m\frac{\mathrm{d}(v[0]\exp[-\frac{\zeta t}{m}] + f[t])}{\mathrm{d}t} = -\zeta(v[0]\exp[-\frac{\zeta t}{m}] + f[t]) + \delta F[t] \implies \tag{3.1.}$$

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = -\frac{\zeta}{m}f + \frac{\delta F}{m}, \tag{3.2.}$$

let

$$f = \int_0^t \exp[-kt]g[\tau]\,\mathrm{d}\tau \implies \tag{3.3.}$$

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \int_0^t -k\exp[-kt]g[\tau]\,\mathrm{d}\tau + \exp[-kt]g[t] = -\frac{\zeta}{m}\int_0^t \exp[-kt]g[\tau]\,\mathrm{d}\tau + \frac{\delta F}{m} \implies \tag{3.4.}$$

$$\begin{cases} k = \frac{\zeta}{m} \\ \exp[-kt]g[t] = \frac{\delta F[t]}{m} \end{cases} \implies \tag{3.5.}$$

$$g[t] = \exp[\frac{\zeta t}{m}]\frac{\delta F[t]}{m}, \tag{3.6.}$$

$$f = \int_0^t \exp[-\frac{\zeta(t-\tau)}{m}]\frac{\delta F[\tau]}{m}\,\mathrm{d}\tau, \tag{3.7.}$$

$$v[t] = v[0]\exp[-\frac{\zeta t}{m}] + \int_0^t \exp[-\frac{\zeta(t-\tau)}{m}]\frac{\delta F[\tau]}{m}\,\mathrm{d}\tau. \tag{3.8.}$$

(2)

$$v[t]^2 = v[0]^2 \exp[-\frac{2\zeta t}{m}] + v[0] \exp[-\frac{\zeta t}{m}] \int_0^t \exp[-\frac{\zeta(t-\tau)}{m}] \frac{\delta F[\tau]}{m} \,\mathrm{d}\tau + \int_0^t \exp[-\frac{\zeta(t-\tau_1)}{m}] \frac{\delta F[\tau_1]}{m} \,\mathrm{d}\tau_1 \int_0^t \exp[-\frac{\zeta(t-\tau_2)}{m}] \frac{\delta F[\tau_2]}{m} \,\mathrm{d}\tau_2, \quad \text{「3.9.」}$$

$$\langle v[t]^2 \rangle = v[0]^2 \exp[-\frac{2\zeta t}{m}] + \int_{(0,0)}^{(t,t)} \exp[-\frac{\zeta(2t-\tau_1-\tau_2)}{m}] \frac{\langle \delta F[\tau_1] F[\tau_2] \rangle}{m^2} \,\mathrm{d}\tau_1 \,\mathrm{d}\tau_2 \quad \text{「3.10.」}$$

$$= v[0]^2 \exp[-\frac{2\zeta t}{m}] + \int_{(0,0)}^{(t,t)} \exp[-\frac{\zeta(2t-\tau_1-\tau_2)}{m}] \frac{2B\delta(\tau_1-\tau_2)}{m^2} \,\mathrm{d}\tau_1 \,\mathrm{d}\tau_2 \quad \text{「3.11.」}$$

$$= v[0]^2 \exp[-\frac{2\zeta t}{m}] + \int_0^t \exp[-\frac{2\zeta(t-\tau_1)}{m}] \frac{2B}{m^2} \,\mathrm{d}\tau_1 \quad \text{「3.12.」}$$

$$= v[0]^2 \exp[-\frac{2\zeta t}{m}] + \frac{B}{\zeta m}(1 - \exp[-\frac{2\zeta t}{m}]). \quad \text{「3.13.」}$$

(3)

$$\lim_{t\to\infty} \langle v[t]^2 \rangle = \frac{B}{\zeta m} = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{m} \implies \quad \text{「3.14.」}$$

$$B = \zeta k_{\mathrm{B}} T. \quad \text{「3.15.」}$$

(4)

$$\widetilde{C}[k,t] = \int_{\mathbb{R}} \exp[-\mathtt{i} kx] C[x,t] \,\mathrm{d}x \implies \quad \text{「3.16.」}$$

$$\frac{\partial \widetilde{C}[k,t]}{\partial t} = -Dk^2 \widetilde{C}[k,t] \implies \quad \text{「3.17.」}$$

$$\widetilde{C}[k,t] = \widetilde{C}[k,0] \exp[-Dk^2 t] \implies \quad \text{「3.18.」}$$

$$C[x,t] = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} \exp[\mathtt{i} kx] \widetilde{C}[k,t] \,\mathrm{d}k, \quad \text{「3.19.」}$$

if the initial value of the momentum space is coordinate independent:

$$\widetilde{C}[x,t] \propto \int_{\mathbb{R}} \exp[\mathtt{i} kx] \exp[-Dk^2 t] \,\mathrm{d}k \propto \exp[-\frac{x^2}{4Dt}], \quad \text{「3.20.」}$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{\mathbb{R}} x^2 \exp[-\frac{x^2}{4Dt}] \,\mathrm{d}x}{\int_{\mathbb{R}} \exp[-\frac{x^2}{4Dt}] \,\mathrm{d}t} = 2Dt. \quad \text{「3.21.」}$$

Or we could use the commutation of integrals and partial derivatives:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathbb{R}} x^2 C[x,t] \,\mathrm{d}x = \int_{\mathbb{R}} x^2 \frac{\partial C[x,t]}{\partial t} \,\mathrm{d}x \quad \text{「3.22.」}$$

$$= D \int_{\mathbb{R}} x^2 \frac{\partial^2 C[x,t]}{\partial x^2} \,\mathrm{d}x \quad \text{「3.23.」}$$

$$= D \int_{\mathbb{R}} x^2 \,\mathrm{d}\frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{「3.24.」}$$

$$= Dx^2 \frac{\partial C}{\partial x}\bigg|_{\mathbb{R}} - D\int_{\mathbb{R}} \frac{\partial C}{\partial x} 2x\,\mathrm{d}x \tag{3.25.}$$

$$= -D\int_{\mathbb{R}} 2x\,\mathrm{d}C \tag{3.26.}$$

$$= -D2xC\bigg|_{\mathbb{R}} + D\int C2\,\mathrm{d}x \tag{3.27.}$$

$$= 2D. \tag{3.28.}$$

Here, we assume that $\frac{\partial^2 C[x,t]}{\partial x^2}$ is a higher-order small quantity of $1/x^2$ at infinity, and C is a higher-order small quantity of $1/x$ at infinity.

So that

$$\langle x^2\rangle = 2Dt \tag{3.29.}$$

for $\langle x[0]^2\rangle = 0$.

(5)

$$m\frac{\mathrm{d}v[t]}{\mathrm{d}t} = -\zeta v[t] + \delta F[t] \implies \tag{3.30.}$$

$$\frac{\mathrm{d}(v[0]v[t])}{\mathrm{d}t} = -\frac{\zeta v[0]v[t]}{m} + \frac{v[0]\delta F[t]}{m} \implies \tag{3.31.}$$

$$\frac{\mathrm{d}\langle v[0]v[t]\rangle}{\mathrm{d}t} = -\frac{\zeta\langle v[0]v[t]\rangle}{m} \implies \tag{3.32.}$$

$$\langle v[0]v[t]\rangle = \langle v[0]^2\rangle \exp[-\frac{\zeta t}{m}]. \tag{3.33.}$$

Generally:

$$\langle v[t_1]v[t_2]\rangle = v[0]^2\exp[-\frac{\zeta(t_1+t_2)}{m}] + \int_0^{t_1}\int_0^{t_2} \exp[-\frac{\zeta(t_1+t_2-\tau_1-\tau_2)}{m}]\frac{2B\delta(\tau_1-\tau_2)}{m^2}\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 \tag{3.34.}$$

$$= v[0]^2\exp[-\frac{\zeta(t_1+t_2)}{m}] + \int_0^{t_2} \exp[-\frac{\zeta(t_1+t_2-2\tau_2)}{m}]\frac{2B}{m^2}h[t_1-\tau_2]\,\mathrm{d}\tau_2 \tag{3.35.}$$

$$= v[0]^2\exp[-\frac{\zeta(t_1+t_2)}{m}] + \frac{2B}{m^2}\frac{m}{2\zeta}\exp[-\frac{\zeta(t_1+t_2-2\tau)}{m}]\bigg|_{\tau=0}^{\min[t_1,t_2]} \tag{3.36.}$$

$$= v[0]^2\exp[-\frac{\zeta(t_1+t_2)}{m}] + \frac{B}{\zeta m}\left(\exp[-\frac{\zeta(t_1+t_2-2\min[t_1,t_2])}{m}] - \exp[-\frac{\zeta(t_1+t_2)}{m}]\right) \tag{3.37.}$$

$$= (v[0]^2 - \frac{B}{\zeta m})\exp[-\frac{\zeta(t_1+t_2)}{m}] + \frac{B}{\zeta m}\exp[-\frac{\zeta(t_1+t_2-2\min[t_1,t_2])}{m}], \tag{3.38.}$$

now integrate:

$$\frac{\partial\langle x[t]^2\rangle}{\partial t} = 2\int_0^t \mathrm{d}s\langle v[t]v[s]\rangle \tag{3.39.}$$

$$= 2\int_0^t (v[0]^2 - \frac{B}{\zeta m})\exp[-\frac{\zeta(t+s)}{m}] + \frac{B}{\zeta m}\exp[-\frac{\zeta(t+s-2\min[t,s])}{m}]\,\mathrm{d}s \tag{3.40.}$$

$$= 2\int_0^t v[0]^2\exp[-\frac{\zeta(t+s)}{m}] + \frac{B}{\zeta m}\left(\exp[-\frac{\zeta(t-s)}{m}] - \exp[-\frac{\zeta(t+s)}{m}]\right)\mathrm{d}s \tag{3.41.}$$

$$= 2v[0]^2\frac{m}{\zeta}\left(\exp[-\frac{\zeta t}{m}] - \exp[-\frac{2\zeta t}{m}]\right) + \frac{2B}{\zeta m}\frac{m}{\zeta}\left(1 + \exp[-\frac{2\zeta t}{m}] - 2\exp[-\frac{\zeta t}{m}]\right), \tag{3.42.}$$

now the mean square displacement:

$$\langle x[t]^2\rangle = \int_0^t 2v[0]^2\frac{m}{\zeta}\left(\exp[-\frac{\zeta t}{m}] - \exp[-\frac{2\zeta t}{m}]\right) + \frac{2B}{\zeta m}\frac{m}{\zeta}\left(1 + \exp[-\frac{2\zeta t}{m}] - 2\exp[-\frac{\zeta t}{m}]\right)\mathrm{d}t + \langle x[0]^2\rangle \tag{3.43.}$$

$$= \frac{v[0]^2m^2}{\zeta^2}\left(1 - \exp[-\frac{\zeta t}{m}]\right)^2 - \frac{mB}{\zeta^3}\left(1 - \exp[-\frac{\zeta t}{m}]\right)\left(3 - \exp[-\frac{\zeta t}{m}]\right) + \frac{2B}{\zeta^2}t + \langle x[0]^2\rangle, \tag{3.44.}$$

notice that the factor m/ζ has a dimension of time, so we introduce notation:

$$\tau \equiv \frac{m}{\zeta}, \tag{3.45.}$$

$$\langle x[t]^2\rangle = v[0]^2\tau^2\left(1 - \mathrm{e}^{-t/\tau}\right)^2 - \frac{k_\mathrm{B}T\tau^2}{m}\left(1 - \mathrm{e}^{-t/\tau}\right)\left(3 - \mathrm{e}^{-t/\tau}\right) + \frac{2k_\mathrm{B}T\tau t}{m} + \langle x[0]^2\rangle. \tag{3.46.}$$

Cosnider infinite time:

$$\lim_{t\to\infty}\langle x^2\rangle \sim \frac{2k_\mathrm{B}T\tau}{m}t = 2Dt \implies \tag{3.47.}$$

$$D = \frac{k_\mathrm{B}T\tau}{m} = \frac{k_\mathrm{B}T}{\zeta}. \tag{3.48.}$$

Actual system:

$$D = \int_0^\infty \langle v[t]v[0]\rangle\,\mathrm{d}t \tag{3.49.}$$

$$= \int_0^\infty v[0]^2\exp[-\frac{t}{\tau}]\,\mathrm{d}t, \tag{3.50.}$$

$$= v[0]^2\tau, \tag{3.51.}$$

Another path:

$$m\frac{\mathrm{d}\dot{x}}{\mathrm{d}t} = -\zeta\dot{x} + \delta F[t], \quad ⌈3.52.⌋$$

$$m\frac{\mathrm{d}(x\dot{x})}{\mathrm{d}t} = m\dot{x}^2 - \zeta x\dot{x} + x\delta F[t] \implies \quad ⌈3.53.⌋$$

$$\frac{\mathrm{d}\langle x\dot{x}\rangle}{\mathrm{d}t} = \langle\dot{x}^2\rangle - \frac{\langle x\dot{x}\rangle}{\tau} + \frac{1}{m}\langle x\rangle\langle\delta F[t]\rangle \implies \quad ⌈3.54.⌋$$

$$\frac{\mathrm{d}\langle x\dot{x}\rangle}{\mathrm{d}t} = v[0]^2\exp[-\frac{2t}{\tau}] + \frac{k_\mathrm{B}T}{m}(1-\exp[-\frac{2t}{\tau}]) - \frac{\langle x\dot{x}\rangle}{\tau}, \quad ⌈3.55.⌋$$

notate

$$\langle x\dot{x}\rangle \equiv f[t], \quad ⌈3.56.⌋$$

$$f = \frac{k_\mathrm{B}T\tau}{m} + g \implies \quad ⌈3.57.⌋$$

$$\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}t} = \left(v[0]^2 - \frac{k_\mathrm{B}T}{m}\right)\mathrm{e}^{-2t/\tau} - \frac{g}{\tau}, \quad ⌈3.58.⌋$$

$$g = h\mathrm{e}^{-2t/\tau} \implies \quad ⌈3.59.⌋$$

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t}\mathrm{e}^{-2t/\tau} - \frac{2}{\tau}h\mathrm{e}^{-2t/\tau} = \left(v[0]^2 - \frac{k_\mathrm{B}T}{m}\right)\mathrm{e}^{-2t/\tau} - \frac{1}{\tau}h\mathrm{e}^{-2t/\tau} \implies \quad ⌈3.60.⌋$$

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} = v[0]^2 - \frac{k_\mathrm{B}T}{m} + \frac{h}{\tau} \implies \quad ⌈3.61.⌋$$

$$h = -\tau\left(v[0]^2 - \frac{k_\mathrm{B}T}{m}\right) + C\mathrm{e}^{t/\tau} \implies \quad ⌈3.62.⌋$$

$$f = \frac{k_\mathrm{B}T\tau}{m} + \left(-\tau\left(v[0]^2 - \frac{k_\mathrm{B}T}{m}\right) + C\mathrm{e}^{t/\tau}\right)\mathrm{e}^{-2t/\tau}, \quad ⌈3.63.⌋$$

$$f[0] = 0 \implies \quad ⌈3.64.⌋$$

$$C = \tau\left(v[0]^2 - \frac{k_\mathrm{B}T}{m}\right) - \frac{k_\mathrm{B}T\tau}{m} \implies \quad ⌈3.65.⌋$$

$$f = \frac{k_\mathrm{B}T\tau}{m}\left(1 + \mathrm{e}^{-2t\tau} - 2\mathrm{e}^{-t\tau}\right) + \tau v[0]^2\left(\mathrm{e}^{-t/\tau} - \mathrm{e}^{-2t\tau}\right), \quad ⌈3.66.⌋$$

$$\frac{\mathrm{d}\langle x^2\rangle}{\mathrm{d}t} = 2\langle x\dot{x}\rangle \implies \quad ⌈3.67.⌋$$

$$\langle x^2\rangle = v[0]^2\tau^2\left(1-\mathrm{e}^{-t/\tau}\right)^2 - \frac{k_\mathrm{B}T\tau^2}{m}\left(1-\mathrm{e}^{-t/\tau}\right)\left(3-\mathrm{e}^{-t/\tau}\right) + \frac{2k_\mathrm{B}T\tau t}{m}. \quad ⌈3.68.⌋$$

物理化学 A 作业 4

王潇宇

2024 年 10 月 26 日

演化算符:

量子力学基本假设我们知道, 微观系统的状态 $|\psi(t)\rangle$ 随时间的演化为薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle$$

其中 H 为系统的哈密顿量

薛定谔方程为时间的一阶微分方程, 因此当给定体系的初态 $|\psi(t_0)\rangle$ 时, 原则上我们可以解出任意时刻的状态 $|\psi(t)\rangle$ 由此我们可以定义演化算符 $U(t,t_0)$, 其满足

$$|\psi(t)\rangle = U(t,t_0)|\psi(t)\rangle$$

显然,$U(t,t_0)$ 的具体形式取决于薛定谔方程中的哈密顿量 H. 将演化算符的定义式代入薛定谔方程, 便得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0)|\psi(t)\rangle = HU(t,t_0)|\psi(t)\rangle$$

此式对同一系统的一切初态 $|\psi(t)\rangle$ 均成立, 于是得到了演化算符所满足的微分方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0) = HU(t,t_0)$$

其初值条件很自然的为 $U(t_0,t_0) = 1$.

作业 1: 根据演化算符满足的微分方程, 证明 $U(t,t_0)$ 是幺正算符, 即

$$U^\dagger(t,t_0)U(t,t_0) = 1$$

当 H 不含显含时间时, 其解为

$$U(t,t_0)=\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)}$$

当哈密顿量 $H(t)$ 显含时间时, 由于 $H(t_1)$ 与 $H(t_2)$ 不一定对易, 故上述解不再成立, 我们下面给出一种原则上的形式解. 将演化方程两边对 t 积分, 得到

$$U(t,t_0)=1+(-\frac{i}{\hbar})\int_{t_0}^{t}H(t_1)U(t_1,t_0)\mathrm{d}t_1$$

这是一个积分方程, 我们通过迭代法可以写出形式解, 通过逐次迭代, 其级数解为

$$U(t,t_0)=1+(-\frac{i}{\hbar})\int_{t_0}^{t}H(t_1)[1+(-\frac{i}{\hbar})\int_{t_0}^{t_1}H(t_2)U(t_2,t_0)\mathrm{d}t_2]\mathrm{d}t_1=\cdots$$

$$=1+\sum_{n=1}^{\infty}(-\frac{i}{\hbar})^n\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t_0}^{t_{n-1}}\mathrm{d}t_nH(t_1)H(t_2)\cdots H(t_n)$$

式中各个积分变量必须满足

$$t\geq t_1\geq t_2\geq\cdots\geq t_{n-1}\geq t_n\geq t_0$$

通常我们会引入阶梯函数

$$\theta(t-t')=\begin{cases}1,若t>t'\\0,若t<t'\end{cases}\tag{1}$$

这样我们便可重写上式解为

$$U(t,t_0)=1+\sum_{n=1}^{\infty}(-\frac{i}{\hbar})^n\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t_0}^{t_{n-1}}\mathrm{d}t_n\theta(t-t_1)\theta(t_1-t_2)\cdots$$

$$\times\theta(t_{n-1}-t_n)H(t_1)H(t_2)\cdots H(t_n)$$

进一步, 我们可以定义一个时序算符 T, 它作用在一系列时间算符的乘积上, 会使这一乘积的次序按时间重新排列, 时间大的因子排在左边, 按时间依次排列, 时间最小的因子在最右边, 即

$$T[H(t_1)H(t_2)\cdots H(t_n)]=\sum\theta(t_1-t_2)\cdots\times\theta(t_{n-1}-t_n)H(t_1)H(t_2)\cdots H(t_n)$$

求和是对所有 $t_1, t_2, \cdots, t_n$ 的一切排列进行, 因此上式右边一共有 $n!$ 项, 从而便可将演化算符写成

$$U(t,t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!}(-\frac{i}{\hbar})^n \int_{t_0}^{t_1} \mathrm{d}t_1 \int_{t_0}^{t_1} \mathrm{d}t_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} \mathrm{d}t_n T[H(t_1)H(t_2)\cdots H(t_n)]$$

简记为如下记号

$$U(t,t_0) = Texp[-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} H(\tau)\mathrm{d}\tau]$$

绘景变换:

对于系统的演化, 我们可以从不同的角度去分析看待. 一般来说量子力学有三种绘景: 薛定谔绘景, 海森堡绘景, 相互作用绘景. 这三种绘景尽管观察的角度不同, 但是它们在物理上应该是等价的, 可观测量数值上必须相同. 即

$$\langle\psi^S|\hat{O}^S|\psi^S\rangle = \langle\psi^H|\hat{O}^H|\psi^H\rangle = \langle\psi^I|\hat{O}^I|\psi^I\rangle$$

这里 S 表示薛定谔绘景,H 表示海森堡绘景,I 表示相互作用绘景

之前我们讨论, 是基于系统的态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 在随时间演化, 服从薛定谔方程, 但是算符 $\hat{O}$ 往往是不含时的 (一些含时微扰暂不考虑), 因而就有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle^S = H|\psi(t)\rangle^S, i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{O}^S = 0$$

即在薛定谔绘景中, 态矢承担系统全部动力学演化, 算符不随时间变化.

而在海森堡绘景中, 我们考虑算符承担系统全部的动力学演化 (这里我们要求系统的哈密顿 H^S 不含时), 而态矢不随时间变化, 即

$$|\psi^H(t)\rangle = |\psi^H(t_0)\rangle = |\psi^S(t)\rangle$$

根据我们上面说的基本原则

$$\langle\psi^H(t)|\hat{O}^H(t)|\psi^H(t)\rangle = \langle\psi^S(t)|\hat{O}^S|\psi^S(t)\rangle = \langle\psi^S(t_0)U^\dagger(t,t_0)|\hat{O}^S|U(t,t_0)\psi^S(t_0)$$

故海森堡绘景中的算符

$$\hat{O}^H(t) = U^\dagger(t,t_0)\hat{O}^S U(t,t_0)$$

通过推导我们可以得到运动方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{O}^H(t) = -[H^H, \hat{O}^H(t)]$$

这里 $H^H = U^\dagger H U, \hat{O}^H = U^\dagger \hat{O}^S U$ 显然, 当 H 不含显含时间时, 若物理量 A 和 H 对易, 则其为守恒量

作业 2: 请详细推导海森堡绘景中算符的运动方程

相互作用绘景:

当系统的哈密顿量 H^S 可以分为两部分

$$H^S = H_0^S + H_1^S$$

其中主要部分 H_0^S 不含时, 而微扰部分 H_1^S 只给出较小影响, 我们便可以建立相互作用绘景, 这里 H_1^S 可以含时这里我们定义相互作用绘景中的态矢量和算符为如下形式:

$$|\psi(t)\rangle^I = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0^S t}|\psi(t)\rangle^S$$

$$A^I(t) = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0^S t}A^S\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}}$$

相互作业绘景中态矢和算符的运动方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle^I = H_1^I(t)|\psi(t)\rangle^I$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|A^I(t) = -[H_0^I, A^I(t)]$$

其中 $H_0^I = H_0^S, H_1^I(t) = U_0(t)H_1^S(t)U_0^\dagger, U_0(t) = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0^S(t)}$

在相互作用绘景中, 如果将相互作用 H_1 所导致的变化称为动力学演化, 而将 H_0 导致的变化称为运动学演化, 则在相互作用绘景下, 算符承担着运动学演化, 而态矢则荷载这动力学演化, 而我们经常关心的则是这种起因于相互作用的动力学演化, 故以后我们会经常遇到并应用相互作用绘景.

作业 3: 请详细推导相互作用绘景中态矢和算符的运动方程

作业 4

孙肇远 PB22030708

(1)

$$|\psi[t]\rangle = U[t]|\psi[0]\rangle, \tag{3.1.}$$

$$\langle\psi[t]| = \langle\psi[0]|U^\dagger[t], \tag{3.2.}$$

$$1 = \langle\psi[t]|\psi[t]\rangle = \langle\psi[0]|U^\dagger[t]U[t]|\psi[0]\rangle \implies \tag{3.3.}$$

$$U^\dagger U = \hat{I}. \tag{3.4.}$$

(2)

$$\langle\psi^{\mathcal{H}}[t]|O^{\mathcal{H}}[t]|\psi^{\mathcal{H}}[t]\rangle = \langle\psi^{\mathcal{S}}[t]|O^{\mathcal{S}}[t]|\psi^{\mathcal{S}}[t]\rangle \implies \tag{3.5.}$$

$$\langle\psi^{\mathcal{S}}[t_0]|O^{\mathcal{H}}[t]|\psi^{\mathcal{S}}[t_0]\rangle = \langle\psi^{\mathcal{S}}[t_0]U^\dagger[t,t_0]|O^{\mathcal{S}}[t]|U[t,t_0]\psi^{\mathcal{S}}[t_0]\rangle \implies \tag{3.6.}$$

$$O^{\mathcal{H}}[t] = U^\dagger[t,t_0]O^{\mathcal{S}}[t]U[t,t_0], \tag{3.7.}$$

Time-independent Schrödinger Equation:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}U[t,t_0] = HU[t,t_0], \tag{3.8.}$$

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}U^\dagger[t,t_0] = U^\dagger[t,t_0]H, \tag{3.9.}$$

Leibniz:

$$\begin{aligned}
\mathrm{i}\hbar\frac{\partial O^{\mathcal{H}}[t]}{\partial t} &= \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(U^\dagger[t,t_0]O^{\mathcal{S}}[t]U[t,t_0]\right) && (3.10.)\\
&= \mathrm{i}\hbar\frac{\partial U^\dagger[t,t_0]}{\partial t}O^{\mathcal{S}}[t]U[t,t_0] + \mathrm{i}\hbar U^\dagger[t,t_0]O^{\mathcal{S}}[t]\frac{\partial U[t,t_0]}{\partial t} && (3.11.)\\
&= -HU^\dagger[t,t_0]O^{\mathcal{S}}[t]U[t,t_0] + U^\dagger[t,t_0]O^{\mathcal{S}}[t]U[t,t_0]H && (3.12.)\\
&= -HO^{\mathcal{H}}[t] + O^{\mathcal{H}}[t]H && (3.13.)\\
&= [O^{\mathcal{H}}, H]. && (3.14.)
\end{aligned}$$

(3)

Foundations:

$$H_0^{\mathcal{I}} = H_0^{\mathcal{S}}, \tag{3.15.}$$

$$\mathtt{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi^{\mathcal{S}}[t]\rangle = H^{\mathcal{S}}|\psi^{\mathcal{S}}[t]\rangle, \tag{3.16.}$$

$$U_0[t] = \exp[-\frac{\mathtt{i}}{\hbar}H_0^{\mathcal{S}}t], \tag{3.17.}$$

$$|\psi^{\mathcal{I}}[t]\rangle = U_0^{\dagger}[t]|\psi^{\mathcal{S}}[t]\rangle, \tag{3.18.}$$

$$A^{\mathcal{I}}[t] = U_0^{\dagger}[t]A^{\mathcal{S}}[t]U_0[t], \tag{3.19.}$$

「**??**」 could be derived from $[H_0^{\mathcal{S}}, \exp[-\frac{\mathtt{i}}{\hbar}H_0^{\mathcal{S}}t]] = 0$.

State vector:

$$|\psi^{\mathcal{I}}[t]\rangle = \exp[\frac{\mathtt{i}}{\hbar}H_0^{\mathcal{S}}]|\psi^{\mathcal{S}}[t]\rangle, \tag{3.20.}$$

$$\mathtt{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi^{\mathcal{I}}[t]\rangle = -H_0^{\mathcal{S}}\exp[\frac{\mathtt{i}}{\hbar}H_0^{\mathcal{S}}]|\psi^{\mathcal{S}}[t]\rangle + \exp[\frac{\mathtt{i}}{\hbar}H_0^{\mathcal{S}}]\mathtt{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi^{\mathcal{S}}[t]\rangle \tag{3.21.}$$

$$= -\exp[\frac{\mathtt{i}}{\hbar}H_0^{\mathcal{S}}]H_0^{\mathcal{S}}|\psi^{\mathcal{S}}\rangle + \exp[\frac{\mathtt{i}}{\hbar}H_0^{\mathcal{S}}]H^{\mathcal{S}}|\psi^{\mathcal{S}}\rangle \tag{3.22.}$$

$$= \exp[\frac{\mathtt{i}}{\hbar}H_0^{\mathcal{S}}]H_1^{\mathcal{S}}|\psi^{\mathcal{S}}\rangle \tag{3.23.}$$

$$= U_0^{\dagger}H_1^{\mathcal{S}}U_0U_0^{\dagger}|\psi^{\mathcal{S}}\rangle \tag{3.24.}$$

$$= H_1^{\mathcal{I}}|\psi^{\mathcal{I}}\rangle. \tag{3.25.}$$

Operator:

$$\mathtt{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}A^{\mathcal{I}} = \mathtt{i}\hbar\frac{\partial U_0^{\dagger}}{\partial t}A^{\mathcal{S}}U_0 + \mathtt{i}\hbar U_0^{\dagger}A^{\mathcal{S}}\frac{\partial U_0}{\partial t} \tag{3.26.}$$

$$= -H_0^{\mathcal{S}}U_0^{\dagger}A^{\mathcal{S}}U_0 + U_0^{\dagger}A^{\mathcal{S}}H_0^{\mathcal{S}}U_0 \tag{3.27.}$$

$$= -H_0^{\mathcal{S}}A^{\mathcal{I}} + A^{\mathcal{I}}H_0^{\mathcal{S}} \tag{3.28.}$$

$$= -[H_0^{\mathcal{S}}, A^{\mathcal{I}}]. \tag{3.29.}$$

物理化学 A 作业 5

王潇宇

2024 年 11 月 16 日

1. 费米黄金规则

动力学体系往往关注量子态之间的转移 (跃迁), 利用量子力学的含时微扰论我们可以推导其一般规则, 就是费米黄金规则

含时微扰薛定谔方程如下:(H 为非微扰项,V 作微扰)

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) = -\frac{i}{\hbar}(H+V)\Psi(t)$$

我们考虑量子态最开始处在如下非微扰态 (我们以下考虑的态均为非微扰项 H 的本征态)

$$\Psi(0) = |n\rangle$$

为了获得体系在不同态的跃迁概率, 我们将波函数在不同态进行展开

$$\Psi(t) = \sum_j a_j(t)|j\rangle$$

将其代入薛定谔方程, 可以得到

$$\frac{\partial}{\partial t}a_j(t) = -\frac{i}{\hbar}E_j a_j(t) - \frac{i}{\hbar}\sum_k V_{jk}a_k(t)$$

由初始条件可知 $a_j(0) = \delta_{jn}$. 对上式两侧进行积分, 可以得到

$$a_j(t) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}E_j t}\delta_{jn} - \frac{i}{\hbar}\sum_k \int_0^t \mathrm{d}s\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}E_j(t-s)}V_{jk}(s)a_k(s)$$

通过将 0 阶解迭代回积分中, 便可得到

$$a_j(t) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}E_j t}\delta_{jn} - \frac{i}{\hbar}\sum_k \int_0^t \mathrm{d}s \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}E_j(t-s)} V_{jk}(s)\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}E_k s}\delta_{kn} + \cdots$$

因而对于初始在 $|n\rangle$, 跃迁到 $|m\rangle$ 态的概率幅 $(m \neq n)$

$$a_m(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t \mathrm{d}s \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}E_m(t-s)} V_{mn}(s)\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}E_n s} + \cdots$$

在大部分应用下, 微扰项一般有两种情况:

$$V(t) = V, V(t) = V\cos\omega t$$

方便起见, 我们假设

$$\frac{E_m - E_n}{\hbar} = \omega_{mn}$$

只考虑第一阶项的影响时 (比如 V 很小时), 我们便可以直接积分得到态转移概率

$$P_{mn}(t) = |a_{mn}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}|V_{mn}|^2\Delta(t), \Delta(t) = \frac{4\sin^2\frac{\omega_{mn}t}{2}}{\omega_{mn}^2}$$

作业 (1) 请同学们补充这里的概率计算细节

这里我们考察 $\Delta(t)$ 作为 ω_{mn} 的函数, 在 $\omega_{mn} = 0$ 处很尖锐, 其图像如下所示 其

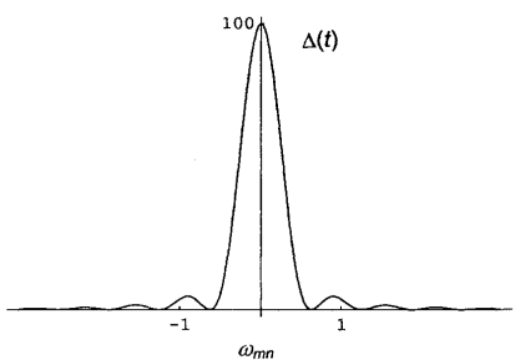

图 1: Δ 函数 (t=10)

峰的高度正比于 t^2, 峰宽正比于 $\frac{1}{t}$, 利用积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \frac{\sin^2 x}{x^2} = \pi$$

我们知道 Δ 函数的面积为 $2\pi t$, 因而当 t 很大的时候, 这个峰会越高越窄, 极限情况下我们可以近似为 δ 函数

$$\Delta(t) \to 2\pi t \delta(\omega_{mn}) = 2\pi t \hbar \delta(E_m - E_n)$$

因而在初始 $|n\rangle$ 态, 我们找在 $|m\rangle$ 态的概率为

$$P_m(t) = \frac{2\pi t}{\hbar} |V_{mn}|^2 \delta(E_m - E_n)$$

从而态转移速率为

$$\nu_{mn} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} P_{mn}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mn}|^2 \delta(E_m - E_n)$$

这便是态转移的费米黄金规则

作业 (2): 请同学们类比上述推导, 得到周期微扰下的态转移速率

$$\nu_{mn} = \frac{\pi}{2\hbar} |V_{mn}|^2 (\delta(E_m - E_n + \hbar\omega) + \delta(E_m - E_n - \hbar\omega))$$

(这里需要将双峰近似成两个 δ 函数叠加)

2. 光吸收系数

许多谱学上的测量量实际上是由关联函数所决定. 例如依赖频率的光吸收系数便是由电偶极关联函数所决定. 现在我们利用费米黄金规则来推导光吸收系数

同在费米黄金规则里的讨论, 我们考虑周期微扰. 我们考虑微扰项 $V_{fi} = |\langle f|V|i\rangle|$ 不含对角元. 则从初始态 (initial) 跃迁到末态 (final) 的速率为

$$\nu_{fi} = \frac{\pi}{2\hbar} |\langle f|V|i\rangle|^2 (\delta(E_m - E_n + \hbar\omega) + \delta(E_m - E_n - \hbar\omega))$$

下面我们关注能量转移速率 $\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right)_{abs}$, 则能量转移便可表示为 $\nu_{fi}(E_f - E_i)$. 初始状态一般我们考虑处于热平衡, 即 ρ_i 满足玻尔兹曼分布, 因而在只考虑能量在 ω 处有吸收

的情况下转移速率可进一步表示为

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right)_{abs} = \sum_f \sum_i \rho_i (E_f - E_i)\nu_{fi}$$

意义便是遍历所有可能的初末态下所有可能能量转移速率的加权求和, 这里的权重便是玻尔兹曼分布因子.

利用费米黄金规则, 上式便是

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right)_{abs} = \frac{\pi}{2\hbar}\hbar\omega \sum_{f,i} \rho_i |\langle f|V|i\rangle|^2 (\delta(E_f - E_i + \hbar\omega) - \delta(E_f - E_i - \hbar\omega))$$

由于相互作用强度关于 (i,f) 对称, 因而我们将第二项交换 (i,f), 进而合并 δ 函数, 化简为

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right)_{abs} = \frac{\pi\omega}{2} \sum_{i,f} (\rho_i - \rho_f) |\langle f|V|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

由于 ρ 为玻尔兹曼分布, 所以

$$\rho_f = \rho_i \mathrm{e}^{-\beta(E_f - E_i)}$$

代回能量吸收速率, 可化简为

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right)_{abs} = \frac{\pi\omega}{2}(1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}) \sum_{i,f} \rho_i |\langle f|V|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

下一步化简 δ 函数, 这里我们利用下面的等式 (δ 函数积分表示)

$$\delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{i\omega x} \mathrm{d}\omega$$

同时将 V 进入海森堡表象, 便可得到

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right)_{abs} = \frac{\omega}{4\hbar}(1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}) \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t \mathrm{e}^{-i\omega t} \sum_{i,f} \rho_i \langle i|V|f\rangle \langle f|V(t)|i\rangle$$

作业 (3): 请同学们补充完整 δ 函数积分表示代入原式并将 V 进入海森堡表象从而得到上述表达式的细节

而由 $\sum_f |f\rangle\langle f| = 1$(完备性条件) 我们便可将末态求和消除, 因此上式变为

$$\Big(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\Big)_{abs} = \frac{\omega}{4\hbar}(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega})\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\mathrm{e}^{-i\omega t}\sum_i \rho_i\langle i|VV(t)|i\rangle$$

上式剩余的对初态求和, 观察发现便是关联函数的热力学平均, 即

$$\Big(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\Big)_{abs} = \frac{\omega}{4\hbar}(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega})\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\mathrm{e}^{-i\omega t}\langle i|VV(t)|i\rangle_{eq}$$

在入射光与系统的相互作用中, 除了携带周期性作用, 还会与体系的电偶极矩产生极化, 即

$$V(t) = V\cos\omega t, V = -\vec{M}\cdot\epsilon E_0$$

假设吸收为各向同性, 且与电场极化无关, 则

$$\langle\epsilon\cdot\vec{M}\epsilon\cdot\vec{M(t)}\rangle_{eq} = \frac{1}{3}\langle\vec{M}\cdot\vec{M(t)}\rangle_{eq}$$

为了关联实验上的可观测量, 我们再将单位时间吸收的能量除以单位截面能流 S

$$S = \frac{cn}{8\pi}E_0^2$$

这里 c 为真空中光速,n 为折射率

最后我们就可以得到吸收系数

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{S}\Big(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\Big)_{abs} = \frac{2\pi\omega}{3nc\hbar}(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega})\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\mathrm{e}^{-i\omega t}\langle\vec{M}\cdot\vec{M(t)}\rangle_{eq}$$

其正比于偶极时间关联函数的傅里叶变换. 当取经典极限 $\hbar\to 0$ 时, 便回到经典体系

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{S}\Big(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\Big)_{abs} = \frac{2\pi\omega^2\beta}{3nc}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\mathrm{e}^{-i\omega t}\langle\vec{M}\cdot\vec{M(t)}\rangle_{eq}$$

作业 5

孙肇远 PB22030708

1.
对于不含时的零摄动 Hamiltonian H, 具有本征态

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle, \tag{5.1.}$$

$$|\Phi_n[t]\rangle = U[t]|n[0]\rangle, \quad U[t] = \exp[-\frac{\mathrm{i}}{h}E_n t], \tag{5.2.}$$

故上述 $|\Phi_n[t]\rangle$ 构成完备集, 其可以展开摄动 $H \longrightarrow H+V$ 后的波函数:

$$|\Psi[t]\rangle = a^k[t]|\Phi_k[t]\rangle \implies \tag{5.3.}$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial(a^k[t]|\Phi_k[t]\rangle)}{\partial t} = (H+V)[a^k[t]|\Phi_k[t]\rangle] \implies \tag{5.4.}$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial a^k[t]}{\partial t}|\Phi_k[t]\rangle = a^k[t]V|\Phi_k[t]\rangle, \tag{5.5.}$$

此处我们选用包含时间演化的完备集,
故 $a^k[t]$ 的微分方程中不再含有本征能量 E_k.

乘以左矢, 得到:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial a^l[t]}{\partial t} = a^k[t]\exp[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_l-E_k)t]\langle l[0]|V|k[0]\rangle \equiv a^k[t]\exp[\mathrm{i}\omega_{lk}t]V_{lk}, \tag{5.6.}$$

初始态出于零摄动本征态 $|n[0]\rangle$:

$$a^k[0] = \delta^k_n, \tag{5.7.}$$

$$\mathrm{i}\hbar(a^l[t]-a^l[0]) = \int_0^t a^k[s]V_{lk}\exp[\mathrm{i}\omega_{lk}s]\,\mathrm{d}s. \tag{5.8.}$$

若初态极小, 即 $V \ll H$ 时, 将上述方程右侧中的 $a^k[s]$ 视作其初值, 为常数, 则

$$\mathtt{i}\hbar(a^l[t]-\delta_n^l)=\int_0^t V_{ln}\exp[\mathtt{i}\omega_{ln}s]\,\mathrm{d}s, \tag{5.9.}$$

$$a^l[t]=\frac{1}{\mathtt{i}\hbar}\int_0^t V_{ln}\exp[\mathtt{i}\omega_{ln}s]\,\mathrm{d}s, \quad l\neq n \tag{5.10.}$$

$$P^{nl}[t]=|a^l[t]|^2=\frac{|V_{ln}|^2}{\hbar^2}\left|\frac{\exp[\mathtt{i}\omega_{ln}t-1]}{\mathtt{i}\omega_{ln}}\right|^2 \tag{5.11.}$$

$$=\frac{|V_{ln}|^2}{\hbar^2}\frac{4\sin^2\dfrac{\omega_{ln}t}{2}}{\omega_{ln}^2}. \tag{5.12.}$$

以上推导中, 可以看出此处 V_{nl} 不是时间的函数,
即摄动 V 是不含时的.

2.

$$\mathtt{i}\hbar a^m[t]=\int_0^t\delta_n^k V_{mk}\cos[\omega s]\exp[\mathtt{i}\omega_{mk}s]\,\mathrm{d}s \tag{5.13.}$$

$$=V_{mn}\int_0^t\frac{\exp[\mathtt{i}(\omega_{mn}+\omega]s)+\exp[\mathtt{i}(\omega_{mn}-\omega)s]}{2}\,\mathrm{d}s \tag{5.14.}$$

$$=\frac{V_{mn}}{2}\left(\frac{\exp[\mathtt{i}(\omega_{mn}+\omega)t]-1}{\mathtt{i}(\omega_{mn}+\omega)}+\frac{\exp[\mathtt{i}(\omega_{mn}-\omega)t]-1}{\mathtt{i}(\omega_{mn}-\omega)}\right), \tag{5.15.}$$

when $\omega\to\omega_{mn}$:

$$\exp[\mathtt{i}(\omega_{mn}-\omega)t]-1\sim\mathtt{i}(\omega_{mn}-\omega)t \implies \tag{5.16.}$$

$$\left|\frac{\exp[\mathtt{i}(\omega_{mn}-\omega)t]-1}{\mathtt{i}(\omega_{mn}-\omega)}\right|\sim t\gg\left|\frac{\exp[\mathtt{i}(\omega_{mn}+\omega)t]-1}{\mathtt{i}(\omega_{mn}+\omega)}\right|, \tag{5.17.}$$

$$P_+^{mn}[t]=\frac{|V_{mn}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{\exp[\mathtt{i}(\omega_{mn}-\omega)t]-1}{\mathtt{i}(\omega_{mn}-\omega)}\right|^2=\frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2\dfrac{(\omega_{mn}-\omega)t}{2}}{(\omega_{mn}-\omega)^2} \tag{5.18.}$$

$$\sim\frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2}\frac{\pi t}{2}\delta[\omega_{mn}-\omega] \tag{5.19.}$$

$$=\frac{|V_{mn}|^2\pi t}{2\hbar}\delta[E_m-E_n-\hbar\omega], \tag{5.20.}$$

similarly for $\omega\to-\omega_{mn}$:

$$P_-^{mn}[t]=\frac{|V_{mn}|^2\pi t}{2\hbar}\delta[E_m-E_n+\hbar\omega], \tag{5.21.}$$

$$P^{mn}[t]=\frac{|V_{mn}|^2\pi t}{2\hbar}(\delta[E_m-E_n-\hbar\omega]+\delta[E_m-E_n+\hbar\omega]), \tag{5.22.}$$

$$\nu_{mn}=\frac{|V_{mn}|^2\pi}{2\hbar}(\delta[E_m-E_n-\hbar\omega]+\delta[E_m-E_n+\hbar\omega]). \tag{5.23.}$$

3.

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{abs}} = \frac{\pi\omega}{2\hbar}(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega})\sum_{i,f}\rho_i|\langle f|V|i\rangle|^2\delta[\omega_{fi}-\omega] \qquad \text{「5.24.」}$$

$$= \frac{\omega}{4\hbar}(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega})\sum_{i,f}\rho_i\langle i|V|j\rangle\langle f|V|i\rangle\int_{-\infty}^{\infty}\exp[\mathtt{i}(\omega_{fi}-\omega)t]\,\mathrm{d}t \qquad \text{「5.25.」}$$

$$= \frac{\omega}{4\hbar}(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega})\sum_{i,f}\rho_i\langle i|V|j\rangle\langle f|U[t]V[t]U^{\dagger}[t]|i\rangle\int_{-\infty}^{\infty}\exp[\mathtt{i}(\omega_{fi}-\omega)t]\,\mathrm{d}t \qquad \text{「5.26.」}$$

$$= \frac{\omega}{4\hbar}(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega})\sum_{i,f}\rho_i\langle i|V|j\rangle\langle f|V[t]|i\rangle\exp[\mathtt{i}\omega_{if}t]\int_{-\infty}^{\infty}\exp[\mathtt{i}(\omega_{fi}-\omega)t]\,\mathrm{d}t \qquad \text{「5.27.」}$$

$$= \frac{\omega}{4\hbar}(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega})\sum_{i,f}\rho_i\langle i|V|j\rangle\langle f|V[t]|i\rangle\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-\mathtt{i}\omega t]\,\mathrm{d}t. \qquad \text{「5.28.」}$$

作业 6

孙肇远 PB22030708

3.18.

(a)

$$E_\nu = \sum_i -n_i[\nu]\mu H, \tag{5.1.}$$

$$P_\nu = \frac{\exp[-\beta E_\nu]}{\sum \exp[-\beta E_\nu]}, \tag{5.2.}$$

$$U = \langle E \rangle = \sum P_\nu E_\nu = \frac{\sum E_\nu \exp[-\beta E_\nu]}{\sum \exp[-\beta E_\nu]} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \tag{5.3.}$$

$$Z = \sum_\nu \exp[-\beta E_\nu] = \sum_\nu \prod_i \exp[\beta n_i \mu H] = \left(\sum_{n_i} \exp[\beta n_i \mu H] \right)^N \tag{5.4.}$$

$$= (2\cosh[\beta\mu H])^N, \tag{5.5.}$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{N}{\cos[\beta\mu H]} \frac{\partial \cos[\beta\mu H]}{\partial \beta} = -N\mu H \operatorname{tgh}[\beta\mu H]. \tag{5.6.}$$

(b)

$$S = \frac{U}{T} + k_\mathrm{B} \ln Z = k_\mathrm{B}\beta U + k_\mathrm{B} N \ln (2\cos[\beta\mu H]) \tag{5.7.}$$

$$= k_\mathrm{B} N \left(\ln (2\cos[\beta\mu H]) - \beta\mu H \operatorname{tgh}[\beta\mu H]\right). \tag{5.8.}$$

(c)

$$\lim_{\beta\to+\infty} U = -N\mu H, \tag{5.9.}$$

$$\lim_{\beta\to+\infty} S = \lim_{\beta\to+\infty} k_\mathrm{B} N \left(\ln(\exp[\beta\mu H]) - \beta\mu H\right) = 0. \tag{5.10.}$$

3.19.

(a)

$$\langle M\rangle = -\frac{U}{H} = N\mu\,\mathrm{tgh}[\beta\mu H]. \tag{5.11.}$$

(b)

$$\langle(\delta M)^2\rangle = \langle M^2\rangle - \langle M\rangle^2, \tag{5.12.}$$

$$\langle M^2\rangle = \frac{\sum\left(\frac{E_\nu}{-H}\right)^2\exp[-\beta E_\nu]}{\sum\exp[-\beta E_\nu]} = \frac{1}{H^2}\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\left(\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta}\right), \tag{5.13.}$$

$$\langle M\rangle^2 = \left(\frac{\sum\frac{E_\nu}{-H}\exp[-\beta E_\nu]}{\sum\exp[-\beta E_\nu]}\right)^2 = \frac{1}{H^2}\left(\frac{\mathrm{d}\ln Z}{\mathrm{d}\beta}\right)^2, \tag{5.14.}$$

$$\begin{aligned}
\langle(\delta M)^2\rangle &= \frac{1}{H^2}\left(\frac{1}{Z}\partial_\beta\left(Z\partial_\beta\ln Z\right) - \left(\partial_\beta\ln Z\right)^2\right) && (5.15.)\\
&= \frac{1}{H^2}\left(\partial_\beta\partial_\beta\ln Z\right) && (5.16.)\\
&= \frac{1}{H^2}\left(-\partial_\beta U\right) && (5.17.)\\
&= N\mu^2\,\mathrm{sech}^2[\beta\mu H]. && (5.18.)
\end{aligned}$$

(c)

$$\lim_{\beta\to+\infty}\langle M\rangle = N\mu, \tag{5.19.}$$

$$\lim_{\beta\to+\infty}\langle(\delta M)^2\rangle = 0. \tag{5.20.}$$

3.20.

M is constant implies the total number of spinning up or down is constant, let the number of spinning up be n, then

$$M = n\mu - (N-n)\mu = (2n-N)\mu, \tag{5.21.}$$

$$n = \frac{1}{2}\left(\frac{M}{\mu} + N\right) \tag{5.22.}$$

is constant, all states have the same energy, which means we are dealing with a micro conanical ensemble.

$$\varOmega = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \tag{5.23.}$$

$$\beta = \frac{\partial\ln\varOmega}{\partial E} = \frac{\partial\varOmega}{\partial n}\frac{\partial n}{\partial E} = \frac{\partial\ln[n!(N-n)!]}{\partial n}\frac{1}{2\mu H}, \tag{5.24.}$$

when $N > n \gg 0$, we derive

$$\beta = \frac{1}{2\mu H}\frac{\partial}{\partial n}\left(n\ln n + (N-n)\ln(N-n) - N\right) = \ln n - \ln[N-n], \tag{5.25.}$$

$$\beta H = \frac{1}{2\mu}\ln\frac{n}{N-n} = \frac{1}{2\mu}\ln\frac{M/\mu + N}{N - M/\mu} \Longleftrightarrow \tag{5.26.}$$

$$\beta H\mu = \frac{1}{2}\ln\frac{N\mu + M}{N\mu - M} \Longleftrightarrow \tag{5.27.}$$

$$\frac{N\mu + M}{N\mu - M} = \exp[2\beta H\mu] \Longleftrightarrow \tag{5.28.}$$

$$M = \frac{\exp[2\beta H\mu] + 1}{\exp[2\beta H\mu] - 1}N\mu = N\mu\,\mathrm{tgh}[\beta\mu H]. \tag{5.29.}$$

物理化学 3A

2024 年 12 月 10 日

1. 推导三维单粒子平动配分函数

$$q_t = \frac{V}{\Lambda^3}, \quad \text{with} \quad \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}}. \tag{1}$$

   (提示：参考 Chandler《现代统计力学导论》93 页 4.7 节内容，掌握离散求和变换到连续积分的操作.)

2. 只考虑基态和第一激发态两个能级的情况下，电子配分函数可以写为

$$\begin{aligned} q_e =& g_e^{(0)} \mathrm{e}^{-\beta \epsilon_e^{(0)}} + g_e^{(1)} \mathrm{e}^{-\beta \epsilon_e^{(1)}} \\ =& \mathrm{e}^{-\beta \epsilon_e^{(0)}} \left(g_e^{(0)} + g_e^{(1)} \mathrm{e}^{-\beta \Delta \epsilon_e^{(1)}} \right) \end{aligned} \tag{2}$$

   计算热容 C_V 和熵 S，并证明表达式中不出现 $\epsilon_e^{(0)}$，即其与初态绝对能量无关。

作业 7

孙肇远 PB22030708

1.

$$Z = \sum_\nu \exp[-\beta\epsilon_\nu], \tag{5.1.}$$

$$\epsilon_\nu = \frac{p_\nu^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_\nu^2}{2m}, \tag{5.2.}$$

$$\psi = C\sin[kx] \implies \tag{5.3.}$$

$$kL = n\pi, \quad n \in \mathbb{N}, \tag{5.4.}$$

$$\boldsymbol{k}_\nu = \frac{\pi}{L}\left(n_x\hat{\boldsymbol{\imath}} + n_y\hat{\boldsymbol{\jmath}} + n_z\hat{\boldsymbol{k}}\right), \tag{5.5.}$$

$$Z = \sum_\nu \exp[-\beta\epsilon[|\boldsymbol{k}_\nu|]] \longrightarrow \int \exp[-\beta\epsilon]\,\mathrm{d}\nu \implies \tag{5.6.}$$

$$\begin{aligned}
Z &= \int_{(0,0,0)}^{(\infty,\infty,\infty)} \exp[-\beta\frac{\hbar^2 k[n_x,n_y,n_z]^2}{2m}]\,\mathrm{d}n_x\,\mathrm{d}n_y\,\mathrm{d}n_z && (5.7.)\\
&= \frac{1}{8}\int_0^\infty \exp[-\frac{\beta\hbar^2\pi^2 n^2}{2mL^2}]4\pi n^2\,\mathrm{d}n && (5.8.)\\
&= \frac{\pi}{2}\int_0^\infty \exp[-Cn^2]n^2\,\mathrm{d}n && (5.9.)\\
&= \frac{\pi}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{4C^{3/2}} && (5.10.)\\
&= \frac{\pi\sqrt{\pi}}{8}\left(\frac{2mL^2}{\beta\hbar^2\pi^2}\right)^{3/2} && (5.11.)\\
&= L^3\left(\frac{2m(2\pi)^2}{4\beta h^2\pi}\right)^{3/2} && (5.12.)\\
&= V\left(\frac{2mk_\mathrm{B}T\pi}{h^2}\right)^{3/2} && (5.13.)
\end{aligned}$$

$$= \frac{V}{\lambda_{\mathrm{th}}^3}. \quad 「5.14.」$$

2.

$$Z = g^0 \exp[-\beta\epsilon^0] + g^1 \exp[-\beta\epsilon^1], \quad 「5.15.」$$

$$U = \frac{g^0\epsilon^0 \exp[-\beta\epsilon^0] + g^1\epsilon^1 \exp[-\beta\epsilon^1]}{g^0 \exp[-\beta\epsilon^0] + g^1 \exp[-\beta\epsilon^1]} \quad 「5.16.」$$

$$= \frac{g^0\epsilon^0 + g^1\epsilon^1 \exp[-\beta\Delta\epsilon]}{g^0 + g^1 \exp[-\beta\Delta\epsilon]}, \quad 「5.17.」$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial \beta}\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}T} \quad 「5.18.」$$

$$= \frac{(-g^1\epsilon^1\Delta\epsilon \exp[-\beta\Delta\epsilon])(g^0 + g^1 \exp[-\beta\Delta\epsilon]) - (g^0\epsilon^0 + g^1\epsilon^1 \exp[-\beta\Delta\epsilon])(-g^1\Delta\epsilon \exp[-\beta\Delta\epsilon])}{(g^0 + g^1 \exp[-\beta\Delta\epsilon])^2}(-k_{\mathrm{B}}\beta \quad 「5.19.」$$

$$\sim (g^0\epsilon^0 + g^1\epsilon^1 \exp[-\beta\Delta\epsilon])(g^1\Delta\epsilon \exp[-\beta\Delta\epsilon]) - g^1\epsilon^1\Delta\epsilon \exp[-\beta\Delta\epsilon](g^0 + g^1 \exp[-\beta\Delta\epsilon]) \quad 「5.20.」$$

$$\sim g^0\epsilon^0 g^1 + g^1 g^1\epsilon^1 \exp[-\beta\Delta\epsilon] - g^0 g^1\epsilon^1 - g^1 g^1\epsilon^1 \exp[-\beta\Delta\epsilon] \quad 「5.21.」$$

$$= -g^0 g^1\Delta\epsilon. \quad 「5.22.」$$

$$\mathrm{e}^{-\beta F} = Z \implies \quad 「5.23.」$$

$$F = -\frac{\ln Z}{\beta} = -\frac{-\beta\epsilon^0 + \ln[g^0 + g^1 \exp[-\beta\Delta\epsilon]]}{\beta}, \quad 「5.24.」$$

$$S = \frac{U - F}{T} = k_{\mathrm{B}}\beta(U - F) \quad 「5.25.」$$

$$\sim \frac{g^0\epsilon^0 + g^1\epsilon^1 \exp[-\beta\Delta\epsilon]}{g^0 + g^1 \exp[-\beta\Delta\epsilon]} - \epsilon^0 \quad 「5.26.」$$

$$\sim g^1\Delta\epsilon \exp[-\beta\Delta\epsilon]. \quad 「5.27.」$$

中间过程略去了一些协变的系数.