化学中的数学

蒋然
王崇斌

2021 年 2 月 21 日

目录

Chapter 1

Hamilton 运动方程

1.1 20200925：正则方程

经典力学中常用的独立变量为位置 x 和动量 p, 且满足关系

$$\begin{aligned}\dot{x} &= \frac{p}{m} \\ \dot{p} &= -\frac{\partial V}{\partial x}\end{aligned}$$

首先研究 HCl 分子。每个原子的坐标有 3 个自由度，总共是 6 个自由度。而这个分子总体有 3 个平动自由度，2 个转动自由度，还剩余 1 个振动自由度。振动自由度的能量由**势能面**来描述。势能面是两个原子的距离 r 的函数，且

$$\lim_{r\to\infty} V(r) = 0$$

当 r 减小时，势能逐渐减小，有一个极小值，对应的两原子距离称为平衡位置 r_{eq}, 然后再减小 r 时，势能增大，最后达到

$$\lim_{r\to 0^+} V(r) = +\infty$$

实际上在平衡位置附近，我们把这个振动自由度近似为谐振子模型。通过改变势能零点的定义，我们总可以把势能写为

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_{\text{eq}})^2$$

根据势能的形式可以写出力的形式

$$F = -\frac{\partial V}{\partial r} = -k(r - r_{\text{eq}})$$

做变换 $x = r - r_{\text{eq}}$, 可以将势能写为

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

也可以将位置和动量对时间导数写为

$$\begin{aligned}\dot{x} &= \frac{p}{m}\\ \dot{p} &= -kx\end{aligned}$$

现在求解这个运动方程：

$$\ddot{x} = \frac{\dot{p}}{m} = -\frac{kx}{m}$$

这是一个二阶常微分方程，求解得到通解

$$\begin{aligned}x &= A\cos\omega t + B\sin\omega t\\ p &= -Am\omega\sin\omega t + Bm\omega\cos\omega t\end{aligned}$$

其中 $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$. 如果给定初始条件

$$\begin{aligned}x(0) &= x_0\\ p(0) &= p_0\end{aligned}$$

将这两个方程代入到通解中，得到

$$\begin{aligned}x &= x_0\cos\omega t + \frac{p_0}{m\omega}\sin\omega t\\ p &= p_0\cos\omega t - m\omega x_0\sin\omega t\end{aligned}$$

体系的 Hamilton 函数为

$$H(x,p,t) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

现在希望验算

$$H(x,p,t) = H(x,p,0), \quad \forall t$$

为了证明这个成立，首先可以推导**正则方程**：

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial x} = -\dot{p} \\
\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} = \dot{x}
\end{aligned}
$$

因此

$$
\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial x}\dot{x} + \frac{\partial H}{\partial p}\dot{p} + \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t}
$$

这个结论对任意正则方程成立的体系都成立。在谐振子模型中，Hamilton 函数不显含时间，故

$$
\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = 0
$$

这个体系可以在**相空间**中描述，即把它的状态画在一个 (x, p) 的二维空间中，观察它随时间的变化。显然地谐振子体系在相空间中的轨迹应该是一个椭圆。

$$
\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = E_0
$$

其周期为

$$
T = \frac{2\pi}{\omega}
$$

但是，对于任意的满足能量守恒的体系，其在相空间中的轨迹不一定是一条封闭的曲线，在一些情况下有可能充满相空间的某个区域。[?]

作业 1 *第 1 次作业第 1 题*：一维四次势的周期轨道

现在考虑质量是 x, p 的函数 $m_{\mathrm{eff}}(x, p)$, 在这种情况下 Hamilton 函数为

$$
H(x, p) = \frac{p^2}{2m_{\mathrm{eff}}(x, p)} + V(x)
$$

在这种情况下的运动方程为

$$
\begin{aligned}
\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{2m_{\mathrm{eff}}} - \frac{p^2}{2m_{\mathrm{eff}^2}}\frac{\partial m_{\mathrm{eff}}}{\partial p} \\
\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{p^2}{2m_{\mathrm{eff}}^2}\frac{\partial m_{\mathrm{eff}}}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x}
\end{aligned}
$$

这种情况下能量仍然守恒，因为 Hamilton 函数不显含时间，且正则方程成立。

作业 2 *第 1 次作业第 2 题*：竖立粉笔的问题

Chapter 2

Liouville 定理

2.1　20200928：相空间不同时刻体积元的关系

匀变速直线运动，应当有

$$\begin{aligned} x(t) &= x(0) + vt + \frac{1}{2}at^2 \\ &= x(0) + \dot{x}t + \frac{1}{2}\ddot{x}t^2 \end{aligned}$$

这相当于位置对时间作了 Taylor 展开，展开到二阶。但是为什么只考虑前两阶，而不考虑后面的项呢？

可以这样考虑：在给定了 Hamilton 函数的情形下，正则方程最多只涉及到对时间的二阶导数，最终解出位置对时间的函数，以及动量对时间的函数只有两个待定常数，因此只用位置和动量初始的条件。

现在开始研究一个多维体系，它的位置和动量分别不是一个标量，而是一个向量 $\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}$. 如果系统的在 t 时刻的状态 $(\boldsymbol{x}_t, \boldsymbol{p}_t)$ 对应一个相空间中的**体积元**：$\mathrm{d}\boldsymbol{x}_t\mathrm{d}\boldsymbol{p}_t$。如果给定初始条件 $(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{p}_0)$, 希望在正则方程成立的条件下，能够确定 0 时刻和 t 时刻的相空间体积元的关系。这个问题可以等效地理解为，将初始条件产生一个很小的偏差 $(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_0, \mathrm{d}\boldsymbol{p}_0)$，要求在 t 时刻的偏差和初始条件的关系。

这实际上给出了两种研究问题的办法：一种是参考系不动，一种是参考系随着时间跟踪系统在相空间中的轨线进行运动。

对于任意个不显含时间的函数 $f(\boldsymbol{x}_t, \boldsymbol{p}_t)$, 它和 $f(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{p}_0)$ 的关系为：

$$\int f(\boldsymbol{x}_t, \boldsymbol{p}_t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}_t\mathrm{d}\boldsymbol{p}_t = \int f(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{p}_0)\left|\frac{\partial(\boldsymbol{x}_t, \boldsymbol{p}_t)}{\partial(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{p}_0)}\right|\mathrm{d}\boldsymbol{x}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0$$

由此可知，算出 Jacobi 行列式的值是非常重要的。Jacobi 行列式的对应矩阵写为

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{x}_0} & \frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0} \\ \frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{x}_0} & \frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0} \end{pmatrix}$$

我们可以把 t 时刻的状态写成初始条件的函数：

$$\begin{aligned} \boldsymbol{x}_t &= \boldsymbol{x}_t(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{p}_0) \\ \boldsymbol{p}_t &= \boldsymbol{p}_t(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{p}_0) \end{aligned}$$

如果初始状态偏离 $(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_0, \mathrm{d}\boldsymbol{p}_0)$，那么

$$\begin{aligned} \boldsymbol{x}_t(\boldsymbol{x}_0 + \mathrm{d}\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{p}_0 + \mathrm{d}\boldsymbol{p}_0) &= \boldsymbol{x}_t(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{p}_0) + \frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{x_0}}\mathrm{d}x_0 + \frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0}\mathrm{d}p_0 \\ \boldsymbol{p}_t(\boldsymbol{x}_0 + \mathrm{d}\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{p}_0 + \mathrm{d}\boldsymbol{p}_0) &= \boldsymbol{p}_t(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{p}_0) + \frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{x_0}}\mathrm{d}x_0 + \frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0}\mathrm{d}p_0 \end{aligned}$$

此处只考虑 Taylor 展开到一阶的结果。或者写成

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\boldsymbol{x}_t &= \frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{x_0}}\mathrm{d}x_0 + \frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0}\mathrm{d}p_0 \\ \mathrm{d}\boldsymbol{p}_t &= \frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{x_0}}\mathrm{d}x_0 + \frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0}\mathrm{d}p_0 \end{aligned}$$

矩阵没有办法直接求出来，我们尝试对时间求导。

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{x}_0}\right)_{\boldsymbol{p}_0} &= \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}_0}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{x}_t\right)_{\boldsymbol{p}_0} = \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}_0}\left(\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_t}\right)_{\boldsymbol{x}_t}\right)_{\boldsymbol{p}_0} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{x}_t \partial \boldsymbol{p}_t}\right)\left(\frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{x}_0}\right)_{\boldsymbol{p}_0} + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{p}_t^2}\right)_{\boldsymbol{x}_t}\left(\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{x}_0}\right)_{\boldsymbol{p}_0} \\
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0}\right)_{\boldsymbol{x}_0} &= \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_0}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{x}_t\right)_{\boldsymbol{x}_0} = \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_0}\left(\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_t}\right)_{\boldsymbol{x}_t}\right)_{\boldsymbol{x}_0} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{x}_t \partial \boldsymbol{p}_t}\right)\left(\frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0}\right)_{\boldsymbol{x}_0} + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{p}_t^2}\right)_{\boldsymbol{x}_t}\left(\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0}\right)_{\boldsymbol{x}_0} \\
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{x}_0}\right)_{\boldsymbol{p}_0} &= \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}_0}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{p}_t\right)_{\boldsymbol{p}_0} = -\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}_0}\left(\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{x}_t}\right)_{\boldsymbol{p}_t}\right)_{\boldsymbol{p}_0} = -\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{x}_t^2}\right)_{\boldsymbol{p}t}\left(\frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{x}_0}\right)_{\boldsymbol{p}_0} - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{p}_t \partial \boldsymbol{x}_t}\right)\left(\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{x}_0}\right)_{\boldsymbol{p}_0} \\
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0}\right)_{\boldsymbol{x}_0} &= \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_0}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{p}_t\right)_{\boldsymbol{x}_0} = -\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_0}\left(\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{x}_t}\right)_{\boldsymbol{p}_t}\right)_{\boldsymbol{x}_0} = -\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{x}_t^2}\right)_{\boldsymbol{p}t}\left(\frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0}\right)_{\boldsymbol{x}_0} - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{p}_t \partial \boldsymbol{x}_t}\right)\left(\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0}\right)_{\boldsymbol{x}_0}
\end{aligned}$$

由此可以得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} \frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{x}_0} & \frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0} \\ \frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{x}_0} & \frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{x}_t \partial \boldsymbol{p}_t} & (\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{p}_t^2})_{\boldsymbol{x}_t} \\ -(\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{x}_t^2})_{\boldsymbol{p}_t} & -\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{x}_t \partial \boldsymbol{p}_t} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{x}_0} & \frac{\partial \boldsymbol{x}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0} \\ \frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{x}_0} & \frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial \boldsymbol{p}_0} \end{pmatrix}$$

将此处的 Jacobi 矩阵称为**稳定性矩阵**，其含义是如果系统初始时刻状态变化很小，那么 t 时刻的变化也很小。

作业 3 *第 1 次作业第 3 题：Liouville 定理的证明*

2.2 20201009：Liouville 定理

设矩阵

$$\boldsymbol{A}=\begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

它的行列式为

$$\det \boldsymbol{A}=\sum_{j=1}^{n}(-1)^{i+j}a_{ij}\boldsymbol{A}_{ij}^{*},\ \forall\, i$$

其中，$\boldsymbol{A}_{ij}^{*}$ 表示 a_{ij} 的代数余子式。定义 $\boldsymbol{A}$ 的**伴随矩阵** $\bar{\boldsymbol{A}}$ 为

$$\bar{\boldsymbol{A}}_{ij}=\boldsymbol{A}_{ji}^{*}$$

矩阵的逆矩阵为

$$\boldsymbol{A}^{-1}=\frac{1}{\det \boldsymbol{A}}\bar{\boldsymbol{A}}$$

对行列式的求导并不是对每个元素求导再求行列式，而是依照下列方法：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\det \boldsymbol{A}=\sum_{i}\det \tilde{\boldsymbol{A}}_{i}$$

其中，$\boldsymbol{A}_i$ 是只对第 i 行的所有元素对时间求导，其他元素不变得到的矩阵。进一步得到

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\det \boldsymbol{A}&=\sum_{i}\det \tilde{\boldsymbol{A}}_{i}=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\frac{\mathrm{d}a_{ij}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{A}_{ij}^{*}\\&=\mathrm{Tr}\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}}{\mathrm{d}t}\bar{\boldsymbol{A}}\right)=\mathrm{Tr}\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{A}^{-1}\right)\det \boldsymbol{A}\end{aligned}$$

将两边同时除以 $\boldsymbol{A}$ 的行列式，得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\ln\det \boldsymbol{A}=\mathrm{Tr}\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{A}^{-1}\right)$$

如果

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{A}=\boldsymbol{M}\boldsymbol{A}$$

就有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\ln\det \boldsymbol{A}=\mathrm{Tr}\ \boldsymbol{M}$$

对于上一节讲的 Jacobi 矩阵，有

$$\boldsymbol{M}=\begin{pmatrix}\frac{\partial^2 H}{\partial\vec{x}_t\partial\vec{p}_t} & (\frac{\partial^2 H}{\partial\vec{p}_t^2})_{\vec{x}_t}\\ -(\frac{\partial^2 H}{\partial\vec{x}_t^2})_{\vec{p}_t} & -\frac{\partial^2 H}{\partial\vec{x}_t\partial\vec{p}_t}\end{pmatrix}$$

显然这个矩阵的迹为 0，所以

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\det\left|\frac{\partial(\boldsymbol{x}_t,\boldsymbol{p}_t)}{\partial(\boldsymbol{x}_0,\boldsymbol{p}_0)}\right|=0$$

但初始时刻显然 Jacobi 行列式为 1，所以 Jacobi 行列式一直为 1，就有

$$\mathrm{d}\boldsymbol{x}_t\mathrm{d}\boldsymbol{p}_t=\mathrm{d}\boldsymbol{x}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0$$

这个结论称为 **Liouville 定理**。注意到这个结论的推导只用到了正则方程，只要正则方程成立，这个结论就成立。

如果定义一个概率密度 $\rho(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p})$，它满足归一化条件，且处处不小于 0. 假设初始条件下在 $\boldsymbol{x}_0,\boldsymbol{p}_0$ 位置有个体积元 $\mathrm{d}\boldsymbol{x}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0$，跟踪这个体积元经历的轨线，达到 $\mathrm{d}\boldsymbol{x}_t\mathrm{d}\boldsymbol{p}_t$ 时，在这个体积元的概率应为不变的。这可以理解为，根据 Liouville 定理，最开始在体积元里面的状态仍然会在初始状态演化后的体积元里。这可以表述为

$$\rho(\boldsymbol{x}_t,\boldsymbol{p}_t)=\rho(\boldsymbol{x}_0,\boldsymbol{p}_0)$$

它对任意的 t 都成立，则

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{\partial\rho}{\partial\boldsymbol{x}_t}\dot{\boldsymbol{x}}_t+\frac{\partial\rho}{\partial\boldsymbol{p}_t}\dot{\boldsymbol{p}}_t=0$$

再利用正则方程，得到

$$-\frac{\partial\rho}{\partial t}=\left(\frac{\partial\rho}{\partial\boldsymbol{x}_t}\right)^{\mathrm{T}}\frac{\partial H}{\partial\boldsymbol{p}_t}-\left(\frac{\partial\rho}{\partial\boldsymbol{p}_t}\right)^{\mathrm{T}}\frac{\partial H}{\partial\boldsymbol{x}_t}$$

定义 **Poisson 括号**为

$$\{\rho,H\}=\left(\frac{\partial\rho}{\partial\boldsymbol{x}_t}\right)^{\mathrm{T}}\frac{\partial H}{\partial\boldsymbol{p}_t}-\left(\frac{\partial\rho}{\partial\boldsymbol{p}_t}\right)^{\mathrm{T}}\frac{\partial H}{\partial\boldsymbol{x}_t}$$

则有

$$-\frac{\partial\rho}{\partial t}=\{\rho,H\}$$

这也是 Liouville 定理的一种形式。如果 Hamilton 函数满足形式

$$H(\boldsymbol{x}_t,\boldsymbol{p}_t)=\frac{1}{2}\boldsymbol{p}_t^{\mathrm{T}}\boldsymbol{M}^{-1}\boldsymbol{p}_t+V(\boldsymbol{x}_t)$$

则有

$$-\frac{\partial\rho}{\partial t}=\left(\frac{\partial\rho}{\partial\boldsymbol{x}_t}\right)^{\mathrm{T}}\boldsymbol{M}^{-1}\boldsymbol{p}_t-\left(\frac{\partial\rho}{\partial\boldsymbol{p}_t}\right)^{\mathrm{T}}\frac{\partial V}{\partial\boldsymbol{x}_t}$$

一种常见的分布：**Boltzmann 分布**：

$$\rho(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p}) \propto \mathrm{e}^{-\beta H(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p})}$$

如果一个分布满足

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

则称为**稳态分布**。但是即使不是稳态分布，它也会满足对时间的全导数是 0。这也是 Liouville 定理的一个形式。

作业 4 *第 2 次作业第 1 题: Boltzmann 分布是否为稳态分布?*

研究一个概率密度的时候，有两种方式：一种是研究密度对时间的偏导，看静止空间的概率密度的变化，这称为 **Euler 图象**。另一种方式是研究密度对时间的劝导，跟踪状态运动的轨线，研究这个密度体积元在不同的时间的位置，这称为 **Lagrange 图象**。

Chapter 3

Liouville 方程

3.1 20201012：Euler 图象演化概率密度

Liouville 定理有两种表述形式：

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t}=\{\rho, H\}$$

以及

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

第一种形式下，$\rho=\rho(x,p,t)$, 第二种形式下 $\rho=\rho(x_t,p_t,t)$. 分别表示了 Euler 和 Lagrange 两种图象。

回顾描述 HCl 分子的振动的例子，我们可以用 Morse 势来描述这个振动：

$$V(x)=D_e(1-\mathrm{e}^{-a(r-r_{\mathrm{eq}})})^2=D_e(1-\mathrm{e}^{-ax})^2$$

其中有 $a>0$, 在平衡位置附近可以使用谐振子近似。写出其 Boltzmann 分布

$$\rho(x,p,0)=\frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta(\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2)}$$

由概率密度的归一化，可以得到配分函数的值，这里涉及到 Gauss 函数的积分

$$I=\int_0^{+\infty}\mathrm{e}^{-ax^2}x^n\mathrm{d}x$$

令 $t=ax^2$, 则 $\mathrm{d}t=2ax\mathrm{d}x$ 所以

$$\begin{aligned}I&=\int_0^{+\infty}\mathrm{e}^{-t}\left(\frac{t}{a}\right)^{\frac{n}{2}}\frac{\mathrm{d}t}{\sqrt{at}}\\&=\frac{1}{2a^{\frac{n+1}{2}}}\int_0^{+\infty}\mathrm{e}^{-t}t^{\frac{n-1}{2}}\mathrm{d}t\\&=\frac{\Gamma(\frac{n+1}{2})}{2a^{\frac{n+1}{2}}}\end{aligned}$$

据此算出配分函数

$$Z=\int\mathrm{e}^{-\beta(\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2)}\mathrm{d}x\mathrm{d}p=\frac{2\pi}{\beta\omega}$$

从量纲上分析，在配分函数中少了 $\mathrm{d}x\mathrm{d}p$ 的量纲。本质上应该除以 $2\pi\hbar$, 相当于对相空间做了量子化。于是

$$Z=\frac{1}{\beta\hbar\omega}$$

就是无量纲的配分函数。

回到用 Morse 势描述 HCl 的振动的问题，Morse 势的常数 a 可以用谐振子近似的 ω 进行估计。令 $x\to0$，对 $V(x)$ 在平衡位置附近作 Taylor 展开，展开到二阶。

$$V(x)=D_ea^2x^2+o(x^2)$$

它与谐振子近似一致，因此

$$\frac{1}{2}m\omega^2x^2=D_ea^2x^2$$

于是

$$\omega=\sqrt{\frac{2D_ea^2}{m}}$$

作业 5 *第 2 次作业第 2 题：构造H_2 分子的 Morse 势*

作业 6 *第 2 次作业第 3 题：以 Boltzmann 分布为初始分布，在 Morse 势，Euler 图象下演化H_2 的 t 时刻的分布。*

事实上，对双原子分子 HCl, 它有 6 个自由度，3 个平动，2 个转动，所以我们可以只用振动自由度来描述 HCl 的分子结构。

3.2 20201016：Lagrange 图象演化概率密度

除了用 Euler 图象来演化密度以外，也可以用 Lagrange 图象来演化密度。由

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(x_t,p_t,t)=0$$

可以得到 t 时刻的概率密度为

$$\rho(x,p,t)=\int\rho(x_0,p_0,0)\delta(x-x_t(x_0,p_0))\delta(p-p_t(x_0,p_0))\mathrm{d}x_0\mathrm{d}p_0$$

这里引入了 δ 函数。δ 函数满足

$$\begin{aligned}\delta(x-x_0)=0,\ \forall\, x\neq x_0\\ \int_{-\infty}^{+\infty}\delta(x-x_0)\mathrm{d}x=1\\ \int_{-\infty}^{+\infty}f(x)\delta(x-x_0)\mathrm{d}x=f(x_0)\end{aligned}$$

现在希望给 δ 函数给一个形式，让它和上面满足的性质自洽：可以利用 Fourier 变换及其逆变换的定义

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}f(x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\mathrm{d}x=F(k)\\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}F(k)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}\mathrm{d}k=f(x)\end{aligned}$$

于是有

$$\begin{aligned}f(x_0)&=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}f(x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\mathrm{d}x\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx_0}\mathrm{d}k\\ &=\frac{1}{2\pi}\iint f(x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(x-x_0)}\mathrm{d}x\mathrm{d}k\\ &=\frac{1}{2\pi}\iint f(x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(x-x_0)}\mathrm{d}k\mathrm{d}x\end{aligned}$$

于是可以写出 δ 函数为

$$\delta(x-x_0)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(x-x_0)}\mathrm{d}k$$

某个物理量的期望定义为

$$\langle B(t)\rangle=\int\rho(x,p,t)B(x,p)\mathrm{d}x\mathrm{d}p$$

回到用 Morse 势描述 HCl 的振动的问题，在这个问题下，初始时刻为 Boltzmann 分布时，

$$
\begin{aligned}
\langle x \rangle &= 0 \\
\langle x^2 \rangle &= \frac{1}{\beta m \omega^2} \\
\Delta x &= \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \frac{1}{\sqrt{\beta m \omega^2}}
\end{aligned}
$$

作业 7 *第 3 次作业第 2 题：以 Boltzmann 分布为初始分布，在 Morse 势，Lagrange 图象下演化H_2 的 t 时刻的分布。*