化学中的数学

蒋然

王崇斌

2021 年 2 月 20 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

$$\dot{x} = \frac{p}{m}$$
$$\dot{p} = -\frac{\partial V}{\partial x}$$

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

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

根据势能的形式可以写出力的形式

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

做变换 $x = r - r_{\mathrm{eq}}$, 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**：

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

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 $m_{\text{eff}}(x, p)$, 在这种情况下 Hamilton 函数为

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

在这种情况下的运动方程为

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{2m_{\text{eff}}} - \frac{p^2}{2m_{\text{eff}^2}}\frac{\partial m_{\text{eff}}}{\partial p}$$
$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{p^2}{2m_{\text{eff}}^2}\frac{\partial m_{\text{eff}}}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x}$$

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