

化学中的数学

刘剑

蒋然 王崇斌 文亦质

2021 年 7 月 19 日

目录

1	Hamilton 运动方程	1
1.1	牛顿运动方程	1
1.1.1	牛顿运动方程及保守系统	1
1.1.2	使用牛顿方程解决问题	2
1.1.3	遗留的一个问题	4
1.2	Hamilton 正则方程	5
1.2.1	Hamilton 方程的导出和性质	5
1.2.2	Hamilton 方程的数值解法	7
1.3	Homework	9
	参考文献	9
2	Liouville 定理	10
2.1	重新审视 Hamilton 方程	10
2.1.1	将 Hamilton 方程写为对称的形式	10
2.1.2	动力系统的概念	11
2.1.3	Hamilton 系统的稳定性矩阵	12
2.2	Liouville 定理	14
2.2.1	Liouville 定理的提出	14
2.2.2	Liouville 定理的证明	14
2.3	Homework	18
	参考文献	18
3	Liouville 方程	19
3.1	Liouville 方程	19
3.1.1	有关系综的概念	19
3.1.2	Liouville 方程	20
3.2	求解 Liouville 方程	23
3.2.1	从 Euler 图像求解任意时刻的密度分布	23

3.2.2	从 Lagrange 图像求解任意时刻密度分布	27
3.3	Homework	30
	参考文献	30
4	多自由度小振动	32
4.1	将平衡位置附近的势能函数展开为二次型	32
4.2	简正坐标	34
4.3	简正坐标和 Cartesian 坐标的关系	36
4.4	Homework	40
	参考文献	41
5	时间关联函数	42
5.1	物理量的期望值与时间关联函数	42
5.2	时间关联函数与光谱	44
5.2.1	经典光谱	45
5.2.2	量子力学下的光谱	46
	参考文献	48
6	Gauss 积分	49
6.1	20201106: Gauss 积分的计算	49
	参考文献	53
7	Hamilton 力学和量子力学的算符形式	54
7.1	20201109: 量子力学基本假设	54
7.2	20201113: 不确定性原理	57
7.3	20201116: 一维无限深势阱	59
7.4	20201120: 一维势阱求解自由粒子问题	63
7.5	20201123: 用一维势阱模型展开其他势能体系	65
7.6	20201127: 一维谐振子的求解 (1)	66
7.7	20201130: 一维谐振子的求解 (2)	69
7.8	20201204: 时间演化算符	70
7.9	20201207: 一维谐振子经典和量子处理的比较	72
	参考文献	73
8	Lagrange 力学和量子力学的路径积分形式	74
8.1	作用量与 Lagrange 力学	74
8.1.1	最小作用量原理	74
8.1.2	Lagrange 力学	75

8.1.3	Hamilton-Jacobi 方程	76
8.1.4	我们可以更深入一些	77
8.2	量子力学的路径积分形式	78
8.2.1	传播子与路径积分	78
8.2.2	路径积分的准经典近似	79
8.2.3	自由粒子的传播子	80
8.2.4	其他体系的传播子	82
8.3	虚时路径积分	82
8.3.1	路径积分分子动力学	82
8.3.2	量子 Monte-Carlo	84
	参考文献	85
9	Bohmian 动力学	86
9.1	连续性方程	86
9.2	Bohmian 动力学	87
	参考文献	88
10	Wigner 函数	89
10.1	统计力学基础回顾	89
10.2	Wigner 函数	90
	参考文献	91

Chapter 1

Hamilton 运动方程

1.1 牛顿运动方程

1.1.1 牛顿运动方程及保守系统

这里抛开经典力学的时空观和经典力学的相对性原理（即经典力学中的物理规律在伽利略变换下不变）不谈，关注经典力学的另一个特征——决定性. 实验事实（指一定精度下的实验，完全有可能被更为精确的实验所推翻）告诉我们对于一个封闭的力学系统，其初始位置 $\boldsymbol{x}(t_0)$ 和初始速度 $\dot{\boldsymbol{x}}(t_0)$ 的情况下可以唯一确定这个系统今后的运动状态.

既然对于一个力学系统其初始位置和初始速度可以决定其运动状态，那么它们也决定了系统任意时刻的加速度，即存在一个函数 \boldsymbol{F} 使得：

$$m\ddot{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}, \dot{\boldsymbol{x}}, t) \quad (1.1)$$

由微分方程解的存在唯一性定理，若已知 $\boldsymbol{x}(t_0)$, $\dot{\boldsymbol{x}}(t_0)$ 与 \boldsymbol{F} 则上述微分方程唯一确定了一个运动. 函数 \boldsymbol{F} 的形式要通过实验来确定，如果确定了其形式，那么就知道了对应力学系统的运动方程.

如果一个力学系统的运动方程可以写为：

$$m\ddot{\boldsymbol{x}} = -\frac{\partial V(\boldsymbol{x})}{\partial \boldsymbol{x}} \quad (1.2)$$

这样的力学系统称为保守系统. 一个完全等价的说法是，在外力场中运动的系统，外力对其所做的功与路径无关，只与起点和终点有关；用数学语言描述，对于位形空间中的任何一条

闭合的光滑曲线 C ，下式成立：

$$\int_C \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = 0 \quad (1.3)$$

可以证明，若上述条件满足，那么存在一个函数 $U(\mathbf{x})$ 使得 $\mathbf{F} = -\nabla U(\mathbf{x})$ ，这样的系统为保守系统。一般而言，我们讨论的系统都属于保守系统，比如重力场、中心力场等。

保守系统中的势能函数很大程度上决定了系统的性质，其中最基本的是势能的对称性确保了力学系统中的一些守恒量。下面仅用势能的时间平移不变性（势函数不显含时间）来说明系统的能量守恒。能量被定义为：

$$E = T + V = \frac{1}{2}m\dot{\mathbf{x}}^2 + V(\mathbf{x}) \quad (1.4)$$

考虑 E 对时间的全导数，即考虑一个真实路径 $\mathbf{x}(t)$ 上 E 对时间的导数（带入运动方程）：

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= m\ddot{\mathbf{x}}\dot{\mathbf{x}} + \frac{dV(\mathbf{x}(t))}{dt} \\ &= -\frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}} + \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (1.5)$$

这就说明在运动过程中能量 E 是一个守恒量。（类似的还有势能的平移对称性对应的动量守恒和旋转对称性对应的角动量守恒，这提示我们势能的对称性和守恒量之间存在对应关系）

1.1.2 使用牛顿方程解决问题

牛顿方程是一个二阶微分方程，对于高阶微分方程，一般的研究方法是将其化为一阶微分方程组。在这里仅考虑一维系统，引入物理中具有重要意义的量——动量： $\mathbf{p} := \frac{\dot{\mathbf{x}}}{m}$ ，将牛顿方程转化为一个微分方程组（此时动量 \mathbf{p} 与位置 \mathbf{x} 为独立的变量）：

$$\dot{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}} \quad (1.6)$$

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

①. 势能面是两个原子的距离 r 的函数, 满足

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0 \quad (1.10)$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0^+} V(r) = +\infty \quad (1.11)$$

这与两个原子的间距不能无穷近是一致的. 实际上在平衡位置附近, 我们把势能函数用二次函数近似^② (即将真实的物理系统想象成为谐振子). 通过改变势能零点的定义, 我们总可以把势能写为

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_{\text{eq}})^2 \quad (1.12)$$

根据势能的形式可以写出力的形式

$$F = -\frac{\partial V}{\partial r} = -k(r - r_{\text{eq}}) \quad (1.13)$$

做变换 $x = r - r_{\text{eq}}$, 可以将势能写为

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (1.14)$$

带入牛顿运动方程, 得到关于位置和动量的微分方程组:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{p}{m} \\ \dot{p} &= -kx \end{aligned} \quad (1.15)$$

^①按照笔记修改者的理解, 势能面应该是体系势能与坐标之间的函数关系. 对于二体问题而言, 仅用势能面来描述系统振动自由度的势能是不合适的, 它忽略了转动对于振动的影响. 如果严格处理这个问题, 首先在相对位置坐标 (直接采用极坐标 (r, ϕ) , 其中 μ 为折合质量) 下写出能量守恒的表达式:

$$E = \frac{1}{2}\mu(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2) + V(r) \quad (1.7)$$

考虑到中心力场中角动量守恒, 即 $J = \mu r^2 \dot{\phi}$ 是一个守恒量, 带入能量守恒的表达式:

$$E = \frac{1}{2}\mu\left(\dot{r}^2 + \frac{J^2}{\mu^2 r^2}\right) + V(r) \quad (1.8)$$

将上式对时间求导后就会得到径向运动方程:

$$\mu\ddot{r} - \frac{J^2}{\mu r^3} + \frac{\partial V}{\partial r} = 0 \quad (1.9)$$

可以看出, 只有在不考虑转动时 (角动量很小或者为 0) 才是正文中所讨论的情况

^②将势能函数在平衡位置 Taylor 展开, 保留到二阶 (除非没有二阶项)

现在求解这个运动方程：

$$\ddot{x} = \frac{\dot{p}}{m} = -\frac{kx}{m} \quad (1.16)$$

这是一个二阶常微分方程，通解为：

$$\begin{aligned} x &= A \cos \omega t + B \sin \omega t \\ p &= -Am\omega \sin \omega t + Bm\omega \cos \omega t \end{aligned} \quad (1.17)$$

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

$$x(0) = x_0, p(0) = p_0 \quad (1.18)$$

将这两个方程代入到通解中，得到：

$$\begin{aligned} x &= x_0 \cos \omega t + \frac{p_0}{m\omega} \sin \omega t \\ p &= p_0 \cos \omega t - m\omega x_0 \sin \omega t \end{aligned} \quad (1.19)$$

1.1.3 遗留的一个问题

匀变速直线运动，应当有

$$\begin{aligned} x(t) &= x(0) + vt + \frac{1}{2}at^2 \\ &= x(0) + \dot{x}t + \frac{1}{2}\ddot{x}t^2 \end{aligned} \quad (1.20)$$

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.^③

^③这里给出的是笔记书写者的看法. 为什么牛顿方程是二阶常微分方程，修改者认为这是由经典力学的 **决定性** 导致的. 力学系统的位置和位置对于时间的导数可以唯一决定力学系统今后的状态，如果在位形空间中列出运动方程（Newton 方程、Euler-Lagrange 方程），那必然是二阶微分方程（此时微分方程解的存在唯一性定理与经典力学的决定性相容）；如果在相空间

1.2 Hamilton 正则方程

1.2.1 Hamilton 方程的导出和性质

前面已经看到, 我们通过定义**动量**为独立变量的方式, 将一维系统的一个二阶常微分方程化为了两个变量组成的一阶常微分方程组. 这样的方法也能推广到 n 维系统, 由于 $2n$ 个初始条件 (初始坐标和初始速度) 决定了这个系统的运动, 对应的我们也需要 $2n$ 个一阶的方程组来描述这个系统; 另一个问题是如何选择独立的变量, 自然的想法是将 n 个坐标和 n 个“动量” (严格来讲是**广义动量**) 选为独立变量, 这样得到的方程组称为 Hamilton 正则方程.

关于 Hamilton 方程组的严格导出需要从 Lagrange 量和 Euler-Lagrange 方程出发, 这里仅给出相关结论 (具体的过程可以参考后面的章节). 一般而言, 系统的 Hamilton 函数是系统坐标、动量与时间的函数 $H = H(\{x_i\}, \{p_i\}, t)$, 系统的运动方程由 Hamilton 正则方程给出:

$$\begin{cases} \dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i} \end{cases} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (1.21)$$

这里不经证明地给出一维 (可以推广到高维) 保守体系在直角坐标系中的 Hamilton 函数:

$$H(x, p, t) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (1.22)$$

可以在一维情形下通过牛顿方程验证**正则方程**的正确性:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial x} &= \frac{\partial V}{\partial x} = -\dot{p} \\ \frac{\partial H}{\partial p} &= \frac{p}{m} = \dot{x} \end{aligned} \quad (1.23)$$

现在希望验算对于 Hamilton 量不含时 (具有时间平移对称性) 的系统, 在其任何一个由正则方程决定的路径上 Hamilton 量守恒, 即:

$$H(x(t), p(t), t) = H(x(0), p(0), 0) \quad \forall t \quad (1.24)$$

考虑 Hamilton 量对于时间的导数, 同时带入正则方程:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial H}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t} = 0 \quad (1.25)$$

在谐振子模型中, Hamilton 函数不显含时间, 故

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad (1.26)$$

这个体系可以在相空间^④中描述, 即把它的状态画在 (x, p) 二维平面上, 观察系统的代表点随时间的运动. 显然谐振子体系在相空间中的轨迹是一个椭圆:

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = E_0 \quad (1.27)$$

其中 E_0 由初始状态决定. 由于之前已经解出谐振子的运动方程, 容易得到运动的周期:

$$T = \frac{2\pi}{\omega} \quad (1.28)$$

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 (即并不是所有的运动都是周期的, 尤其是对于高维的问题), 在一些情况下有可能充满相空间的某个区域. 常见的例子有中心力场 [2]、二维谐振子等 [1], 这里给出一个简单的例子. 考虑一个二维的谐振子, 其 Hamilton 量为:

$$H = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) + \frac{m}{2}(\omega_1^2 x_1^2 + \omega_2^2 x_2^2) \quad (1.29)$$

可以解出运动方程为:

$$\begin{aligned} x_1 &= A_1 \cos(\omega_1 t + \phi_1) \\ x_2 &= A_2 \cos(\omega_2 t + \phi_2) \end{aligned} \quad (1.30)$$

可以看出, 如果 ω_1/ω_2 为一个有理数, 那么上面的运动 (参数方程所代表的二维曲线) 就是有周期的; 如果是无理数, 那么曲线应该在某个区域内是稠密的 (没有周期).

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

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m_{\text{eff}}(x, p)} + V(x) \quad (1.31)$$

在这种情况下的运动方程为:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{2m_{\text{eff}}} - \frac{p^2}{2m_{\text{eff}}^2} \frac{\partial m_{\text{eff}}}{\partial p} \\ \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{p^2}{2m_{\text{eff}}^2} \frac{\partial m_{\text{eff}}}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x} \end{aligned} \quad (1.32)$$

^④相空间就是 Hamilton 方程中独立变量所张成的空间

这种情况下能量仍然守恒，因为 Hamilton 函数不显含时间。

1.2.2 Hamilton 方程的数值解法

容易想象（从上面的习题同样可以看出），对于一般的力学系统，给出运动方程的解析形式非常困难，这时候就要求我们通过一些其他的手段来获取运动方程的信息，一个常用的方法是数值求解。数值求解的基本思路是用有限差分代替微分，然后利用计算机来求解差分方程。对于同一个微分方程，可以设计不同的差分格式，它们在极限情况下（步长趋于 0）都会回到原来的微分方程，但是在步长有限的情况下，这些差分方程对于问题的描述可能会有明显的差异，这里只做简单的介绍。首先考虑一般形式微分方程的初值问题：

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= f(x, t) \\ x(t_0) &= x_0\end{aligned}\tag{1.33}$$

Euler 法

考虑使用有限差分代替微分：

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t) \approx \frac{x(t+h) - x(t)}{h}\tag{1.34}$$

将上式改写为递推的形式：

$$x_{n+1} = x_n + h \cdot f(x_n, t_n)\tag{1.35}$$

只要知道初始条件，上式可以不断递推。上面的方法称为向前欧拉法，是一种显式的单步算法。^⑤ 相应的有向后欧拉法：

$$x_{n+1} = x_n + h \cdot f(x_{n+1}, t_{n+1})\tag{1.36}$$

这是一个隐式的单步算法，需要在知道 f 的具体形式后从上式中反解 x_{n+1} 。

^⑤单步：可以通过 x_n 的数值计算 x_{n+1} 的数值；显式：如果 x_{n+1} 只需要 $x_{m < n}$ 的数值计算

Runge-Kutta 法

二阶 Runge-Kutta 法

$$\begin{cases} k_1 = h \cdot f(x_n, t_n) \\ k_2 = h \cdot f(x_n + \frac{1}{2}k_1, t_n + \frac{1}{2}h) \\ x_{n+1} = x_n + k_2 + O(h^3) \end{cases} \quad (1.37)$$

四阶 Runge-Kutta 法

$$\begin{cases} k_1 = h \cdot f(x_n, t_n) \\ k_2 = h \cdot f(x_n + \frac{1}{2}k_1, t_n + \frac{1}{2}h) \\ k_3 = h \cdot f(x_n + \frac{1}{2}k_2, t_n + \frac{1}{2}h) \\ k_4 = h \cdot f(x_n + k_3, t_n + h) \\ y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}k_1 + \frac{1}{3}k_2 + \frac{1}{3}k_3 + \frac{1}{6}k_4 + O(h^5) \end{cases} \quad (1.38)$$

Runge-Kutta 法是一种常用的精度较高的单步算法，在同样的 t 步长下拥有比 Euler 法更高的精度.^⑥ 对于常微分方程组，只用将上述差分格式中的 k_i, x_n, f 改为向量即可。

velocity-Verlet 方法

容易想象，前几种方法求解微分方程时每一步误差都会累积，一定时间后数值解就会与真实解产生明显偏离. 由于 Hamilton 方程具有比一般微分方程更加丰富的性质，这就意味着有可能存在适用于 Hamilton 系统的差分方案，它可以保持 Hamilton 系统中的一些守恒量^⑦，从而在相当长时间内给出较为精确的数值解^⑧，下面给出的 velocity—Verlet 方法就是这样一个差分格式. 这里只给出一维系统的例子，容易推广到任意维系统. 假设系统的哈密顿量为：

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (1.39)$$

^⑥关于差分格式的误差估计与稳定性分析这里无法展开讨论，应参考相关书籍

^⑦可以通过数值计算验证无论是 Euler 法还是 Runge-Kutte 法都不能保证演化过程中系统的能量稳定

^⑧当然，保证了能量守恒并不一定能保证数值解在任意时刻都可以与真实解任意接近。

$$\begin{cases} p_{j+0.5} = p_j - \frac{\Delta t}{2} \frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{x=x_j} \\ x_{j+1} = \frac{p_{j+0.5}}{m} \Delta t + x_j \\ p_{j+1} = p_{j+0.5} - \frac{\Delta t}{2} \frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{x=x_{j+1}} \end{cases} \quad (1.40)$$

可以写程序验证，至少对于一维四次方势系统，velocity-Verlet 方法给出的数值解能量是稳定的。

1.3 Homework

作业 1 一维四次势中粒子的运动. 尝试在给定初始条件的情况下给出解析解；同时尝试用不同的数值方法求解运动方程，比较几种方法的差异（能量是否稳定？）

作业 2 竖立粉笔的问题. 竖立在桌面上的粉笔是否会永远静止？如果不是，请求出粉笔偏离平衡位置的角度的平均值与平方平均值。

参考文献

- [1] B.И. 阿诺尔德, 阿诺尔德, and 齐民友. 经典力学的数学方法, pages 18–21. 高等教育出版社, 2006.
- [2] 朗道, 栗弗席兹, and 李俊峰. 理论物理学教程: 力学, pages 32–34. 高等教育出版社, 2007.

Chapter 2

Liouville 定理

2.1 重新审视 Hamilton 方程

2.1.1 将 Hamilton 方程写为对称的形式

由于 Hamilton 方程是一阶微分方程组，其变量 \mathbf{x}, \mathbf{p} 拥有比牛顿方程中位置和速度更加平等的地位^①，所以我们希望能将 Hamilton 方程写为对称的形式. 对于一个 n 自由度的力学系统^②，考虑引入一个新变量 $\boldsymbol{\eta} := (\mathbf{x}, \mathbf{p})$ ，那么正则方程可以写为：

$$\begin{cases} \dot{\eta}_i = \dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{\partial H}{\partial \eta_{i+n}} \\ \eta_{i+n} = \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i} = -\frac{\partial H}{\partial \eta_i} \end{cases} \quad i = 1, \dots, n \quad (2.1)$$

引入 $2n \times 2n$ 方阵 \mathbf{J} ：

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{I}_n \\ -\mathbf{I}_n & \mathbf{0} \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

那么 Hamilton 方程可以写为：

$$\dot{\boldsymbol{\eta}} = \mathbf{J} \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{\eta}} \quad (2.3)$$

^① 正则变量之间平等地位更应该通过 [1] 来说明

^② 即 \mathbf{x} 是一个 n 维向量

2.1.2 动力系统的概念

这一节讨论一下比 Hamilton 方程更加普遍的情况. 考虑如下微分方程组 (Hamilton 方程显然是下面所述微分方程的一个特例):

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{v}(\mathbf{x}) \quad (2.4)$$

其中 \mathbf{v} 是一个 $\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ 的连续可微映射. 这个方程可以看作一个在给定速度场中运动的粒子的运动方程. 对于任何给定的初始条件:

$$\mathbf{x}(t_0) = \mathbf{x}_0 \quad (2.5)$$

方程满足微分方程解的存在唯一性定理 [2], 因此对于初始条件有唯一解:

$$\mathbf{x} = \phi(t; t_0, \mathbf{x}_0) \quad (2.6)$$

我们将 ϕ 在给定 t_0, \mathbf{x}_0 时作为 t 的函数的“函数图像”^③称为积分曲线. 其中 \mathbf{x} 取值的空间 \mathbb{R}^n 称为**相空间**. 给定初始条件之后微分方程的解给出了相空间中一条以 t 为参数并且在 t_0 时间通过 \mathbf{x}_0 的曲线, 称之为**轨线**. 从直观上讲, 这个曲线就是我们能看到的在速度场中运动的粒子所走过的轨迹. 一般称这样的方程为动力系统 (注意速度场并不显含时间).

下面介绍几个动力系统的基本性质, 有助于我们理解本节讲授的 Liouville 定理.

(1) 积分曲线的平移不变性. 考虑 $\mathbf{x} = \phi(t; t_0, \mathbf{x}_0)$ 是初始条件 2.5 对应的解, 那么 $\mathbf{x} = \phi(t; t_0 + C, \mathbf{x}_0)$ 依然满足方程 (但是不再满足初始条件), 这个结论的正确性是由速度场不含时间保证的, 可以直接将解带入微分方程进行验证. 容易想象, 时间平移之后相空间中的轨线完全没有变化, 可以形象地理解, 在不含时速度场中粒子运动的轨迹只取决于粒子的初始位置而与粒子开始运动的时间无关.

(2) 过相空间每一点轨线的唯一性. 这是动力系统 (同样是 Hamilton 方程) 的一个重要性质, 它说明了从相空间中不同点出发的轨线不可能相交. 考虑两个不同初始条件的积分曲线 $\phi(t; t_1, \mathbf{x}_1), \phi(t; t_2, \mathbf{x}_2)$ 在相空间中相交于同一点 \mathbf{x}' , 那么可以对其中一个曲线进行时间平移, 使得在某个时刻 t' 两个积分曲线相交于 (\mathbf{x}', t') , 由微分方程解的存在唯一性定理, 这两个积分曲线必须完全重合, 那么它们对应的相空间中的轨线也必须完全重合, 这说明了通过相空间中每一点有且只有一条轨线.

(3) 相流. 考虑将初始条件设为 $t = 0, \mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0$, 定义 $\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ 的映射:

$$\phi^t : \mathbf{x}_0 \rightarrow \phi(t; 0, \mathbf{x}_0) \quad (2.7)$$

^③即集合 $\{(\phi(t; t_0, \mathbf{x}_0), t) | t > t_0\}$

这个映射将 $t = 0$ 时粒子在相空间中的位置映射为粒子沿着轨线运动 t 时间后粒子在相空间中的位置. 由轨线的唯一性可知, 对于 $\forall t$ 映射 ϕ^t 是一个双射. 更进一步, 由于已经假设了 $v(x)$ 是一个连续可微映射, 因此 $\phi(t; 0, x_0)$ 对于初值 x_0 也是连续可微的 [3], 那么映射 ϕ^t 是 \mathbb{R}^n 上的一个微分同胚. 事实上, 容易根据微分方程解的存在唯一性证明 $\forall s, t \in \mathbb{R}$:

$$\phi^{s+t} = \phi^s \circ \phi^t \quad (2.8)$$

这样 ϕ^t 组成的集合就有了群的结构^④, 将这样的单参数微分同胚群称为**相流**.

2.1.3 Hamilton 系统的稳定性矩阵

在这一节中我们讨论改变初值对于轨线的影响. 固定初始时刻 $t = 0$, 初始位置为 (x_0, p_0) , 将 t 时刻系统在相空间中的位置写成初始条件的函数 (这个函数就是 Hamilton 方程的解):

$$\begin{aligned} x_t &= x_t(x_0, p_0) \\ p_t &= p_t(x_0, p_0) \end{aligned} \quad (2.9)$$

若初始位置偏离 (dx_0, dp_0) (假设偏离量是小量), 那么

$$\begin{aligned} x_t(x_0 + dx_0, p_0 + dp_0) &= x_t(x_0, p_0) + \frac{\partial x_t}{\partial x_0} dx_0 + \frac{\partial x_t}{\partial p_0} dp_0 \\ p_t(x_0 + dx_0, p_0 + dp_0) &= p_t(x_0, p_0) + \frac{\partial p_t}{\partial x_0} dx_0 + \frac{\partial p_t}{\partial p_0} dp_0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

这里只考虑了 Taylor 展开到一阶的结果. 或者写成

$$\begin{aligned} dx_t &= \frac{\partial x_t}{\partial x_0} dx_0 + \frac{\partial x_t}{\partial p_0} dp_0 \\ dp_t &= \frac{\partial p_t}{\partial x_0} dx_0 + \frac{\partial p_t}{\partial p_0} dp_0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

现在已经将 t 时刻的位置偏离表示成了 0 时刻位置偏离的函数^⑤, 但是由于 Hamilton 方程的解是未知的, 系数矩阵没有办法直接求出来. 为了获取系数矩阵的一些信息, 我们尝试对时

^④严格来讲, 应该验证存在单位元、逆元等, 使这个集合满足群的定义

^⑤初始时刻只有无穷小偏离, 因此只考虑线性近似

间求导：

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathbf{x}_t}{\partial \mathbf{x}_0} \right)_{p_0} &= \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_0} \frac{d\mathbf{x}_t}{dt} \right)_{p_0} = \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_0} \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_t} \right)_{x_t} \right)_{p_0} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{x}_t \partial \mathbf{p}_t} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{x}_t}{\partial \mathbf{x}_0} \right)_{p_0} + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{p}_t^2} \right)_{x_t} \left(\frac{\partial \mathbf{p}_t}{\partial \mathbf{x}_0} \right)_{p_0} \\
 \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathbf{x}_t}{\partial \mathbf{p}_0} \right)_{x_0} &= \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_0} \frac{d\mathbf{x}_t}{dt} \right)_{x_0} = \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_0} \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_t} \right)_{x_t} \right)_{x_0} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{x}_t \partial \mathbf{p}_t} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{x}_t}{\partial \mathbf{p}_0} \right)_{x_0} + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{p}_t^2} \right)_{x_t} \left(\frac{\partial \mathbf{p}_t}{\partial \mathbf{p}_0} \right)_{x_0} \\
 \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathbf{p}_t}{\partial \mathbf{x}_0} \right)_{p_0} &= \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_0} \frac{d\mathbf{p}_t}{dt} \right)_{p_0} = - \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_0} \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}_t} \right)_{p_t} \right)_{p_0} = - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{x}_t^2} \right)_{p_t} \left(\frac{\partial \mathbf{x}_t}{\partial \mathbf{x}_0} \right)_{p_0} - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{p}_t \partial \mathbf{x}_t} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{p}_t}{\partial \mathbf{x}_0} \right)_{p_0} \\
 \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathbf{p}_t}{\partial \mathbf{p}_0} \right)_{x_0} &= \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_0} \frac{d\mathbf{p}_t}{dt} \right)_{x_0} = - \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_0} \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}_t} \right)_{p_t} \right)_{x_0} = - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{x}_t^2} \right)_{p_t} \left(\frac{\partial \mathbf{x}_t}{\partial \mathbf{p}_0} \right)_{x_0} - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{p}_t \partial \mathbf{x}_t} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{p}_t}{\partial \mathbf{p}_0} \right)_{x_0}
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

由此可以得到一个微分方程组：

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \frac{\partial \mathbf{x}_t}{\partial \mathbf{x}_0} & \frac{\partial \mathbf{x}_t}{\partial \mathbf{p}_0} \\ \frac{\partial \mathbf{p}_t}{\partial \mathbf{x}_0} & \frac{\partial \mathbf{p}_t}{\partial \mathbf{p}_0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{x}_t \partial \mathbf{p}_t} & \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{p}_t^2} \right)_{x_t} \\ - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{x}_t^2} \right)_{p_t} & - \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{x}_t \partial \mathbf{p}_t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial \mathbf{x}_t}{\partial \mathbf{x}_0} & \frac{\partial \mathbf{x}_t}{\partial \mathbf{p}_0} \\ \frac{\partial \mathbf{p}_t}{\partial \mathbf{x}_0} & \frac{\partial \mathbf{p}_t}{\partial \mathbf{p}_0} \end{bmatrix} \tag{2.13}$$

等式右边由 Hamilton 量二阶偏导数组成的矩阵称为 Hamilton 系统的稳定性矩阵，其决定了在相空间某一点附近，初值改变引起的短时间内轨线改变的趋势，下面给以简单说明. 考虑一般的微分方程组 2.4，初始条件分别为 $t=0, \mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0$; $t=0, \mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0 + \delta \mathbf{x}_0$ ，写出对应的解：

$$\begin{aligned}
 \dot{\phi}(t, \mathbf{x}_0) &= \mathbf{v}(\phi(t, \mathbf{x}_0)) \\
 \dot{\phi}(t, \mathbf{x}_0 + \delta \mathbf{x}_0) &= \mathbf{v}(\phi(t, \mathbf{x}_0 + \delta \mathbf{x}_0))
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

将上两式相减，得到改变初值引起的积分曲线的变化所满足的方程：

$$\delta \dot{\phi} = \left. \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\phi(t, \mathbf{x}_0)} \delta \phi \tag{2.15}$$

上式是一个线性的微分方程，其系数矩阵显然是时间的函数，如果我们认为在较短的时间内系数矩阵不随时间变化，而且取初始位置 \mathbf{x}_0 的值，那么上述方程在短时间内的解近似为：

$$\delta \phi \approx \exp \left(\left. \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} \right) \delta \mathbf{x}_0 \tag{2.16}$$

可以看到短时间内矩阵 $\left. \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0}$ 的性质决定了 $\delta \phi$ 的行为（主要是其特征值实部的正负^⑥）。对于 Hamilton 系统， $\mathbf{v} = \mathbf{J} \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{\eta}}$ ，容易验证 $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}}$ 就是之前定义的 Hamilton 系统的稳定性矩阵。

2.2 Liouville 定理

2.2.1 Liouville 定理的提出

前一节已经指出了 ϕ^t 是一个 $\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ 的微分同胚，其意义是将 0 时刻相空间中的点映射到 t 时刻相空间中的点。我们关心这个映射的性质，对于 Hamilton 系统^{2.3} 一个重要的性质是 ϕ^t 是一个保持体积的映射，具体来说，假设 $V(D)$ 表示 $D \in \mathbb{R}^n$ （前提是 D 的体积有定义）的体积，那么：

$$V(\phi^t(D)) = V(D) \quad (2.17)$$

这个结论并不需要用到 Hamilton 系统的全部性质，可以期待 ϕ^t 保持了相空间中更多的量。同时也可以探究一般的动力系统^{2.4}中相体积在 ϕ^t 下的变化。

2.2.2 Liouville 定理的证明

t 时刻 $\phi^t(D)$ 的体积用积分表示为：

$$V(\phi^t(D)) = \int_{\phi^t D} x_1 x_2 \cdots x_n \quad (2.18)$$

考虑到重积分的换元公式，可以将 $\phi^t(D)$ 的体积写为：

$$V(\phi^t(D)) = \int_D \left| \frac{\partial \phi^t(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}} \right| x_1 x_2 \cdots x_n \quad (2.19)$$

^⑥若实部最大的特征值实部若大于 0，则在该点邻域内初值小的偏移都会引起轨线以指数增长的偏移，称这样的区域为轨道的不稳定区域；若特征值实部全部小于 0，那么初值小的偏移引起的轨线偏移是指数衰减的，称这样的区域为轨道的稳定区域

那么只用知道映射 ϕ^t 的 Jacobi 行列式 $\left| \frac{\partial \phi^t(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}} \right|$ 的表达式就可以计算出 ϕ^t 映射下体积的变化. 但是这个行列式本身的性质无法直接看出, 我们对其求导:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial \phi^t(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}_0} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_0} \frac{d\phi(t, \mathbf{x}_0)}{dt} \\ &= \frac{\partial \mathbf{v}(\phi(t, \mathbf{x}_0))}{\partial \mathbf{x}_0} \\ &= \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \bigg|_{\mathbf{x}=\phi(t, \mathbf{x}_0)} \cdot \frac{\partial \phi^t(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}_0} \end{aligned} \quad (2.20)$$

我们希望通过上面得到的等式来计算 Jacobi 行列式 $\frac{\partial \phi^t(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}_0}$.

首先给出一个利用矩阵函数性质的证明. 考虑方阵 \mathbf{A} :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

它的行列式可以表示为 (行列式按行展开):

$$\det \mathbf{A} = \sum_{j=1}^n a_{ij} A_{ij}^* \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.22)$$

其中, A_{ij}^* 表示 a_{ij} 的代数余子式^⑦. 定义 \mathbf{A} 的伴随矩阵 $\bar{\mathbf{A}}$ 为:

$$\bar{\mathbf{A}}_{ij} = A_{ji}^* \quad (2.24)$$

矩阵 \mathbf{A} 的逆矩阵 (假设可逆) 可以用伴随矩阵 $\bar{\mathbf{A}}$ 表示为^⑧:

$$\mathbf{A}^{-1} = \frac{1}{\det \mathbf{A}} \bar{\mathbf{A}} \quad (2.25)$$

假设方阵 \mathbf{A} 中的每个元素 a_{ij} 均是 t 的函数, 可以想象对于方阵 \mathbf{A} 求导即是对每个元素求导组成的方阵, 但是对 $\det \mathbf{A}$ 求导并不是这样. 利用行列式是每一行 (每一列) 的多重线性

^⑦ 方阵 \mathbf{A} 的 i, j 元 a_{ij} 余子式 M_{ij} 定义为将方阵 \mathbf{A} 的 i 行 j 列去掉后组成的方阵的行列式, 容易通过行列式的多重线性和交错对称性证明:

$$\det \mathbf{A} = \sum_{j=1}^n (-1)^{i+j} a_{ij} \cdot M_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.23)$$

a_{ij} 的代数余子式 A_{ij}^* 定义为 $A_{ij}^* := (-1)^{i+j} M_{ij}$

^⑧ 可以通过矩阵乘法与行列式的性质验证下面所表示的矩阵就是 \mathbf{A} 的逆矩阵

函数这个性质^⑨，可以给出对行列式求导的结果：

$$\frac{d}{dt} \det \mathbf{A} = \sum_i \det \dot{\mathbf{A}}_i \quad (2.27)$$

其中， $\dot{\mathbf{A}}_i$ 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

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \det \mathbf{A} &= \sum_i \det \dot{\mathbf{A}}_i = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{da_{ij}}{dt} \mathbf{A}_{ij}^* \\ &= \text{Tr} \left(\frac{d\mathbf{A}}{dt} \bar{\mathbf{A}} \right) = \text{Tr} \left(\frac{d\mathbf{A}}{dt} \mathbf{A}^{-1} \right) \det \mathbf{A} \end{aligned} \quad (2.28)$$

将两边同时除以 \mathbf{A} 的行列式，得到一个重要的公式：

$$\frac{d}{dt} \ln \det \mathbf{A} = \text{Tr} \left(\frac{d\mathbf{A}}{dt} \mathbf{A}^{-1} \right) \quad (2.29)$$

假设 \mathbf{A} 满足（就是 ϕ^t 的 Jacobi 行列式满足的条件）：

$$\frac{d}{dt} \mathbf{A} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{A} \quad (2.30)$$

就有：

$$\frac{d}{dt} \ln \det \mathbf{A} = \text{Tr} \mathbf{M} \quad (2.31)$$

将这个结论应用于 ϕ^t 满足的方程2.20，可以得到：

$$\frac{d}{dt} \ln \left| \frac{\partial \phi^t(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}_0} \right| = \text{Tr} \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} \right)_{\mathbf{x}=\phi(t, \mathbf{x}_0)} \quad (2.32)$$

将上式两边对时间积分，同时考虑到初始条件 $\frac{\partial \phi^0}{\partial \mathbf{x}_0} = 1$ ，可以给出 t 时刻 Jacobi 矩阵的表达式：

$$\left| \frac{\partial \phi^t(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}_0} \right| = \exp \left(\int_0^t \text{Tr} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} \Big|_{\mathbf{x}=\phi(u, \mathbf{x}_0)} du \right) \quad (2.33)$$

将上式带入2.19就可以得到理论上的体积公式. 可以看出，要计算出 Jacobi 行列式必须要方程的显式解，这在大多数情况下并不能够得到满足，但是当 $\text{Tr} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}}$ 与时间无关时，就容易计

^⑨ 设 $T(v_1, \dots, v_n)$ 是 $V \times \dots \times V \rightarrow \mathbb{R}$ 的多重线性映射，那么：

$$\frac{dT(v_1, \dots, v_n)}{dt} = T \left(\frac{dv_1}{dt}, v_2, \dots, v_n \right) + T \left(v_1, \frac{dv_2}{dt}, \dots, v_n \right) + \dots + T \left(v_1, v_2, \dots, \frac{dv_n}{dt} \right) \quad (2.26)$$

有很多与之相关的例子，比如对 n 个函数乘积的求导（莱布尼茨法则），对两个向量内积的求导、对 \mathbb{R}^3 中向量积的求导、对对易子的求导等等；证明的思路与莱布尼茨法则证明的思路类似。

算出 Jacobi 行列式. 有一种特殊的情况:

$$\text{Tr} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} = 0 \quad (2.34)$$

此时 $\left| \frac{\partial \phi^t(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}_0} \right| = 1, \forall t$, 满足这个条件的系统的相流中的任何一个元素 ϕ^t 均是保持相体积不变的映射, 这个结论被称为 Liouville 定理. 对于 Hamilton 系统的相流中某个映射 ϕ^t 的 Jacobi 行列式有 (参考??中的定义):

$$\mathbf{M} = \mathbf{J} \frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{\eta}^2} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 H}{\partial \vec{x}_t \partial \vec{p}_t} & (\frac{\partial^2 H}{\partial \vec{p}_t^2})_{\vec{x}_t} \\ -(\frac{\partial^2 H}{\partial \vec{x}_t^2})_{\vec{p}_t} & -\frac{\partial^2 H}{\partial \vec{x}_t \partial \vec{p}_t} \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

显然这个矩阵的迹为 0, 所以

$$\frac{d}{dt} \det \left| \frac{\partial(\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t)}{\partial(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0)} \right| = 0 \quad (2.36)$$

所以 Jacobi 行列式恒为 1. 由之前得到的结果 2.19 就可以证明 Hamilton 相流中任一映射均是保持相体积的映射. 为了区分 0 时刻与 t 时刻的相空间, 通常将 0 时刻相空间中的坐标记为 $(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0)$, t 时刻记为 $(\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t)^{\textcircled{0}}$, 那么两个由映射 ϕ^t 联系起来的空间的体积元之间满足:

$$d\mathbf{x}_t d\mathbf{p}_t = \left| \frac{\partial \phi^t(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}_0} \right| d\mathbf{x}_0 d\mathbf{p}_0 = d\mathbf{x}_0 d\mathbf{p}_0 \quad (2.37)$$

上面的等式完全可以看作 Liouville 定理的另一种表述形式.

还有另外的证明 Liouville 定理的方法, 将方程 2.20 看作一个线性微分方程组, 将 $\frac{\partial \phi^t(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}_0}$ 的每一列都看作方程的一个解, 那么 $\left| \frac{\partial \phi^t(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}_0} \right|$ 就是这个微分方程组的 Wronsky 行列式, 根据线性微分方程组的 Liouville 公式^① 可以直接得到 2.33 式的结论.

还可以根据 Hamilton 系统的性质, 给出一个比较巧妙的证明^②. 首先约定一些记号:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}(t) &:= \frac{\partial \phi^t(\boldsymbol{\eta}_0)}{\partial \boldsymbol{\eta}_0} \\ \mathbf{A}(t) &:= \mathbf{M}(t)^t \mathbf{J} \mathbf{M}(t) \end{aligned} \quad (2.38)$$

^① 这样的记法所表达的真正含义是 $\phi^t(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0) = (\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t)$

^① 直接对 Liouville 公式求导并带入微分方程组就可以证明这个结论

^② 这里证明了 Hamilton 相流给出的相空间之间的变换是一个辛变换; 相流给出的变换是一种正则变换.

其中 $M(t)$ 就是 Hamilton 相流代表的变换的 Jacobi 行列式（定义参见2.8）希望证明 $A(t)$ 是一个不随时间变化的矩阵，对其求导，同时带入 Hamilton 方程2.3：

$$\begin{aligned}\dot{A}(t) &= \dot{M}(t)^t J M(t) + M(t)^t J \dot{M}(t) \\ &= M(t)^t \frac{\partial^2 H}{\partial \eta^2} J^t J M(t) + M(t)^t J J \frac{\partial^2 H}{\partial \eta^2} M(t) \\ &= 0\end{aligned}\tag{2.39}$$

这说明 $A(t)$ 是一个不随时间变化的矩阵，考虑到 $t = 0$ 时 ϕ^0 是恒等映射，对应的 Jacobi 行列式为单位矩阵，所以：

$$A(t) = A(0) = J\tag{2.40}$$

那么对于 Hamilton 相流 $\{\phi^t\}^{\textcircled{3}}$ ，下式恒成立：

$$J = \left[\frac{\partial \phi^t(\eta_0)}{\partial \eta_0} \right]^t J \left[\frac{\partial \phi^t(\eta_0)}{\partial \eta_0} \right]\tag{2.41}$$

在上式两边取行列式，容易得到 $\det M(t) = \pm 1$ ，如果考虑到 $t \rightarrow M(t)$ 是一个连续的映射^④而行列式也是连续的映射，可以根据 $t = 0$ 时 $\det M(0) = 1$ 确定下 $\det M(t) = 1$ 。

2.3 Homework

作业 3 尝试用不同的方法证明 Liouville 定理。

参考文献

- [1] Herbert Goldstein, Charles Poole, and John Safko. *Classical Mechanics 23rd ed*, pages 368–375. Addison Wesley, 2000.
- [2] 丁同仁 and 李承治. 常微分方程教程, pages 63–64. 高等教育出版社, 2004.
- [3] 丁同仁 and 李承治. 常微分方程教程, pages 148–152. 高等教育出版社, 2004.

^③这里表示所有映射 ϕ^t 的集合

^④这里的连续性只是修改者的一个感觉，

Chapter 3

Liouville 方程

3.1 Liouville 方程

3.1.1 有关系综的概念

① 统计物理的目标是建立宏观物理量和微观运动规律之间的联系，之前讨论的 Hamilton 方程可以用来描述经典意义下微观系统的运动. 某个微观系统的运动状态（某一时刻各个粒子的广义坐标和广义动量）对应相空间中一个点（称为系统的代表点），系统随时间的演化等价于代表点在相空间中按照 Hamilton 方程决定的轨线运动. Maxwell 与 Boltzmann 认为，对于宏观系统的测量发生在一段时间 $(t_0, t_0 + \tau)$ 内，其中 τ 是一个宏观短（指系统的宏观物理量没有发生可观测的变化）、微观长（指在这段时间内系统的代表点在相空间中发生了很明显的移动）的时间段，而真正观测到的物理量 $A(t_0)$ 是对应微观物理量 $a(x, p)$ 的时间平均：

$$A(t_0) := \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} a(x(t), p(t)) dx dp \quad (3.1)$$

但是我们无法求解由大量粒子（ 10^{23} ）构成的复杂系统的运动方程，无法给出系统的相轨道，因此上面的定义难以给出有意义的结论.

Boltzmann 通过提出各态历经假设^②来解决上面遇到的困难，Boltzmann 认为对于能量守恒的系统，经过足够长（微观上）时间演化后，系统的代表点在等能面上每一个点邻域内都停留相同长的时间. 利用这种思想，我们可以定义系统在宏观短微观长的时间内在相空间中每

① 这一节的更多内容可以参考 [1] 和刘川老师的平衡态统计物理讲义第二章开头

② 从数学上讲各态历经假设并不是对于任意力学系统都成立

一点附近出现的概率 $\rho(x, p, t)$, 那么就能将物理量对时间的平均转化到对相空间的平均:

$$A(t_0) = \int \rho(x, p, t_0) a(x, p) dx dp \quad (3.2)$$

随着我们引入相空间中的概率密度函数 $\rho(x, p, t)$, 我们已经更换了思考问题的角度. 我们不再考虑一个系统长时间演化过程中在相空间中的分布, 而是直接考虑以同样的密度函数分布在相空间中的大量完全相同的系统, 待求的宏观物理量是对应的微观物理量在这些系统上的平均值, 可以想象, 如果各态历经假设是成立的, 那么这两种平均应该给出相同的结果.

有了上面的讨论, 就将求出任意时刻热力学量的问题转化为了求出任意时刻密度函数 $\rho(x, p, t)$ 的问题, 这个密度函数被称为系综密度函数, 下面给出系综的准确定义. 满足同样宏观条件 (如能量、体积、粒子数) 的系统有可能处于不同的微观运动状态、对应相空间中不同的代表点, 将具有相同宏观条件的所有系统^③ 的集合称为此宏观条件下的一个系综. 可以定义系综内系统代表点在相空间的归一化密度函数 $\rho(x, p, t)$, 这个函数代表了这个系综内系统的代表点在 (x, p) 邻域出现的概率, 满足:

$$\begin{aligned} \rho(x, p, t) &\geq 0 \\ \int \rho(x, p, t) dx dp &= 1 \end{aligned} \quad (3.3)$$

宏观系统 (宏观物理量) 的时间演化用系综随时间的演化来描述: 系综中的每一个系统代表点都按照 Hamilton 方程在相空间中运动, 代表点会随着时间在相空间中重新分布, 对应的系综密度函数也会随时间变化^④, 任意时刻的物理量按照对应时刻的系综密度函数计算.

3.1.2 Liouville 方程

^⑤ 考虑给定初始时刻 $t = 0$ 大量系统的代表点在相空间中的一个分布^⑥, 这个分布可以用一个归一化的密度函数 $\rho(x, p, 0)$ (满足3.3) 来描述, 这些系统的代表点将在相空间中按照 Hamilton 方程演化, 我们想知道 t 时间后相空间中代表点的密度函数, 即希望给出 $\rho(x, p, 0)$ 满足的方程.

假设给定的分布在相空间中代表点的总数目为 N , 对于 0 时刻任意相空间中的区域 D ^⑦, 其

^③ 这些系统必须是“相同的系统”, 即是用 Hamilton 方程所描述的系统, 形象地说有着相同数量、种类的粒子, 并且相互作用也相同; 但是这里的相同并不是说运动状态也相同, 它们对应着相空间中不同的代表点

^④ 既然系综内系统的代表点按照 Hamilton 方程运动, 这样引起的系综密度的变化是完全确定的, 可以用下一节将要介绍的 Liouville 方程描述

^⑤ 这一节的更多内容可以参考 [2]

^⑥ 这样的分布可能是某个系综对应的分布, 也有可能只是任意给定的分布, 不代表真实的系综

^⑦ 在我们的讨论中总假设 D 是有体积的

中代表点的数目 $n(D)$ 为:

$$n(D) = N \int_D \rho(x, p, 0) dx dp \quad (3.4)$$

考虑 D 内所有点都按照 Hamilton 方程在相空间中运动, 那么 t 时刻 D 将演化为 $\phi^t(D)$ ^⑧, 在演化过程中, D 内的代表点不会从中“跑出”, 也不会有新的代表点进入, 更不会凭空消失, 因此 ϕ^t 内的代表点数目维持不变, 即:

$$n(\phi^t(D)) = N \int_{\phi^t} \rho(x, p, t) dx dp = n(D) \quad (3.5)$$

那么可以得到:

$$\int_D \rho(x, p, 0) dx dp = \int_{\phi^t(D)} \rho(x, p, t) dx dp \quad (3.6)$$

对等式右边应用重积分的换元, 利用 ϕ^t 将 $\phi^t(D)$ 变换为 0 时刻的区域 D (参考2.19), 同时利用 Liouville 定理, 上面的等式可转化为:

$$\int_D \rho(x_0, p_0, 0) dx_0 dp_0 = \int_D \rho(x_t(x_0, p_0), p_t(x_0, p_0), t) dx_0 dp_0 \quad (3.7)$$

上式中 (x_t, p_t) 的精确含义是 $(x_t, p_t) = \phi^t(x_0, p_0)$, 表示 (x_t, p_t) 是由 (x_0, p_0) 按照 Hamilton 方程演化 t 时间后到达的点. 由于上面的区域 D 是任意给定的, 那么可以得到:

$$\rho(x_t(x_0, p_0), p_t(x_0, p_0), t) = \rho(x_0, p_0, 0) \quad (3.8)$$

对上面的等式对时间求导^⑨:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial x_t} \dot{x}_t + \frac{\partial \rho}{\partial p_t} \dot{p}_t = 0 \quad (3.9)$$

再利用正则方程, 得到

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{x}} \right)^t \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} - \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}} \right)^t \frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}} \quad (3.10)$$

这个方程被称为 Liouville 方程.

^⑧ ϕ^t 是 Hamilton 相流中的一个元素, 具体定义参见前一章关于相流的讨论

^⑨ 这里的求导是沿着轨线进行的

考虑定义在相空间中的两个函数 $A(\mathbf{x}, \mathbf{p}), B(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, 定义这两个函数的 **Poisson** 括号^⑩:

$$\{A, B\} := \left(\frac{\partial A}{\partial \mathbf{x}} \right)^t \left(\frac{\partial B}{\partial \mathbf{p}} \right) - \left(\frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}} \right)^t \left(\frac{\partial B}{\partial \mathbf{x}} \right) \quad (3.12)$$

利用 **Poisson** 括号重写 Liouville 方程:

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{\rho, H\} \quad (3.13)$$

得到 Liouville 方程的另一种表述形式. 如果 Hamilton 函数满足形式:

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \mathbf{p}^t \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} + V(\mathbf{x}) \quad (3.14)$$

那么这个系统的 Liouville 方程就可以写为:

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{x}} \right)^t \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} - \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}} \right)^t \frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}} \quad (3.15)$$

这里给出一种常见的分布——**Boltzmann** 分布^⑪:

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \propto e^{-\beta H(\mathbf{x}, \mathbf{p})} \quad (3.16)$$

如果一个分布满足:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (3.17)$$

那么可以看出在相空间中任何一点 $(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1)$ 的系综密度 $\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, t)$ 是一个与时间无关的常量 (此时系综密度函数不显含时间), 在这种情况下, 对于任意微观量 $a(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ 其系综平均值为:

$$A(t) = \int \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}) a(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d\mathbf{x} d\mathbf{p} \quad (3.18)$$

A 是一个不随时间变化的微观量, 那么称这样的分布为**稳态分布**.

^⑩可以使用更紧凑的形式表达 **Poisson** 括号. 考虑 Hamilton 方程2.3, 其中将 (\mathbf{x}, \mathbf{p}) 合并为正则变量 $\boldsymbol{\eta}$, 基于这种考虑, 可以将 **Poisson** 括号写为:

$$\{A, B\} = \left(\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{\eta}} \right)^t \mathbf{J} \left(\frac{\partial B}{\partial \boldsymbol{\eta}} \right) \quad (3.11)$$

从这种形式的 **Poisson** 括号更容易看出其是正则变换下的不变量.

^⑪这是正则系综 (NVT 系综) 的系综密度函数

3.2 求解 Liouville 方程

一般我们遇到的是给定初始密度分布, 求解 t 时刻密度分布的问题, 即如下一阶偏微分方程的初值问题^② (为了方便书写假设为一维系统):

$$\begin{cases} -\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial \rho}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial x} \\ \rho(x, p, 0) = f(x, p) \end{cases} \quad (3.20)$$

在求解这个问题时很难使用解析的方法, 一般都是利用数值解法求解. 针对 Liouville 方程的特点, 我们从两个视角出发, 给出两种基本的解法. 从方程3.10出发, 可以研究给定区域 (给定点附近) 内系综密度随时间的变化, 这称为 **Euler 图象**^③. 从方程3.8出发, 可以追踪相空间内按照 Hamilton 方程运动的点处的系综密度, 轨线上任意一点的系综密度值都可以通过初值确定, 这称为 **Lagrange 图象**.

3.2.1 从 Euler 图象求解任意时刻的密度分布

这里给出一个具体的问题. 回顾第一章中使用经典力学描述 HCl 分子的振动, 在那里只讨论了谐振子的情形, 通常使用 Morse 势来更精确地描述这个振动, Morse 势被定义为:

$$V(x) = D_e(1 - e^{-a(r-r_{eq})})^2 = D_e(1 - e^{-ax})^2 \quad (3.21)$$

其中 $a > 0$, 在平衡位置附近可以使用谐振子近似 (Taylor 展开到二阶). 写出谐振子近似下的 Boltzmann 分布:

$$\rho(x, p, 0) = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2)} \quad (3.22)$$

^②这里有一个有趣的问题, 给定初始密度分布 $f(x, p)$ 是满足归一化条件的, 那么能否证明按照 Liouville 方程演化的密度分布在任意时刻满足归一化条件呢? 是可以的, 假设 0 时刻密度函数分布在区域 D 内, 考虑密度函数在相空间上的积分对时间的导数: 在 t 时刻时:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{\phi^t(D)} \rho(x_t, p_t, t) dx_t dp_t &= \frac{d}{dt} \int_D \rho[x_t(x_0, p_0, t), p_t(x_0, p_0, t), t] \frac{\partial(x_t, p_t)}{\partial(x_0, p_0)} dx_0 dp_0 \\ &= \int_D \left. \frac{\partial \rho[x_t(x_0, p_0, t), p_t(x_0, p_0, t), t]}{\partial t} \right|_{x_0, p_0} dx_0 dp_0 \\ &= \int_D \left[\left. \frac{\partial \rho}{\partial t} \right|_{x_t, p_t} + \{\rho, H\}_{x_t, p_t} \right] dx_0 dp_0 \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.19)$$

其中同时使用了 Liouville 定理和 Liouville 方程.

^③这个名称来源于流体力学, Euler 通过描述空间内的**流速场**来描述流体的运动; Lagrange 通过描述每一个质点的**运动轨迹**来描述流体的运动.

其中谐振子的参数 ω 后面给出. 上面给出的系综密度函数不满足归一化条件, 只有归一化之后才会是严格意义上的系综密度函数, 显然归一化常数 Z 为:

$$Z = \int e^{-\beta H(x,p)} dx dp \quad (3.23)$$

这个归一化常数被称为**正则配分函数**. 归一化的过程涉及到 Gauss 函数的积分, 下面给出一个一般的定义:

$$I(a) = \int_0^{+\infty} e^{-ax^2} x^n dx \quad (3.24)$$

⑭

令 $t = ax^2$, 则 $dt = 2ax dx$ 所以 ⑮:

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{+\infty} e^{-t} \left(\frac{t}{a}\right)^{\frac{n}{2}} \frac{dt}{\sqrt{at}} \\ &= \frac{1}{2a^{\frac{n+1}{2}}} \int_0^{+\infty} e^{-t} t^{\frac{n-1}{2}} dt \\ &= \frac{\Gamma(\frac{n+1}{2})}{2a^{\frac{n+1}{2}}} \end{aligned} \quad (3.27)$$

据此算出谐振子近似下的配分函数:

$$Z = \int e^{-\beta(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2)} dx dp = \frac{2\pi}{\beta\omega} \quad (3.28)$$

从量纲上分析, 在配分函数中多出了 $dx dp$ 的量纲 (而且这么定义的配分函数的量纲会随着系统的维数变化). 应该除以 $2\pi\hbar$, 相当于对相空间做了量子化. 于是

$$Z = \frac{1}{\beta\hbar\omega} \quad (3.29)$$

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

⑭对于最基本的 Gauss 积分:

$$\int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (3.25)$$

这个可以通过将两个同样的积分相乘, 用极坐标换元之后计算.

⑮ Γ 函数的定义为:

$$\Gamma(z) = \int_0^{+\infty} e^{-t} t^{z-1} dt \quad (3.26)$$

计. 令 $x \rightarrow 0$, 对 $V(x)$ 在平衡位置附近作 Taylor 展开, 展开到二阶:

$$V(x) = D_e a^2 x^2 + o(x^2) \quad (3.30)$$

势能在平衡位置 Taylor 展开的系数决定了谐振子近似中谐振子的参数:

$$\frac{1}{2} m \omega^2 x^2 = D_e a^2 x^2 \quad (3.31)$$

于是:

$$\omega = \sqrt{\frac{2D_e a^2}{m}} \quad (3.32)$$

这样就可以在知道振动频率 (通过光谱数据) 后构造双原子分子的 Morse 势.

现在我们考虑氢分子在 Morse 势下的振动, 计算在 Morse 势下给定初始系综密度随时间的演化. Hamilton 量为:

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2\mu} + D_e (1 - e^{-ax^2})^2 \quad (3.33)$$

初始的系综密度给定:

$$\rho(x, p, 0) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \right] \quad (3.34)$$

这样就可以考虑初值问题3.20. 与数值求解常微分方程的思路类似, 我们希望用差分来代替方程中的偏微分. 这样就需要把空间^⑥划分成规则的 (按照坐标线划分的) 矩形网格, 通过函数在网格点上的值来不断递推下一个时刻 (时间也是离散的) 网格点上的函数值, 对于边界值需要额外讨论^⑦. 在 x 取值范围等距插入 $M - 1$ 个点, 将其最小值与最大值分别记为 x_0, x_M , 令 $\Delta x = x_{j+1} - x_j$ ^⑧; 在 p 取值的范围等距插入 $N - 1$ 个点, 将其最小值与最大值分别记为 p_0, p_N , 令 $\Delta p = p_{j+1} - p_j$. 这样就构造了某个时刻相空间中的格点; 将初始时刻记作 t_0 , 时间步长设为 Δt , 如此也构造了离散的时间点 t_n . 解偏微分方程相当于通过前一个时刻空间中函数值推出下一个时刻空间中函数值的过程, 而这里通过将空间格点化的方法数值求解的过程相当于通过 t_j 时刻对应相空间格点上的函数值递推 t_{j+1} 时刻相空间格点上函数值的过程. 下面给出基本的递推方案, 为了方便起见, 首先引入一些记号 (对于格点的编号):

$$\rho_{i,j}^n := \rho(x_i, p_j, t_n) \quad (3.35)$$

^⑥很显然, 只能划分有限空间上的网格, 但是给出的密度函数并不是有限空间的函数, 因此要做出取舍, 要看系综密度主要分布在什么位置, 将会演化到什么位置.

^⑦一般而言, 有界区域上的偏微分方程都会给定边界条件, 但是在处理我们的问题时人为选择了有界的区域, 边界条件需要自己给定, 要怎么选择?

^⑧这里有一个问题, 如何选择合适的空间步长 Δx ?

那么 ρ 对时间的偏导数可以表示为:

$$\frac{\partial \rho(x_i, p_j, t_n)}{\partial t} \approx \frac{\rho_{i,j}^{n+1} - \rho_{i,j}^n}{\Delta t} \quad (3.36)$$

其中 $\rho_{i,j}^{n+1}$ 是待求的量. 同样也可以通过差分表示 ρ 对 x, p 的偏微分:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(x_i, p_j, t_n)}{\partial x} &\approx \frac{\rho_{i+1,j}^n - \rho_{i,j}^n}{\Delta x} \approx \frac{\rho_{i+1,j}^n - \rho_{i-1,j}^n}{2\Delta x} \\ \frac{\partial \rho(x_i, p_j, t_n)}{\partial p} &\approx \frac{\rho_{i,j+1}^n - \rho_{i,j}^n}{\Delta p} \approx \frac{\rho_{i,j+1}^n - \rho_{i,j-1}^n}{2\Delta p} \end{aligned} \quad (3.37)$$

注意到上面使用了**中心差分**作为一种数值微分方法, 中心差分更加对称, 一般而言比不对称差分(对事件求导的差分)拥有更高的精度. 使用这样的差分方案将 Liouville 方程改为差分方程:

$$-\frac{\rho_{i,j}^{n+1} - \rho_{i,j}^n}{\Delta t} = \frac{p_j}{\mu} \frac{\rho_{i+1,j}^n - \rho_{i-1,j}^n}{\Delta x} - V_x(x_i) \frac{\rho_{i,j+1}^n - \rho_{i,j-1}^n}{\Delta p} \quad (3.38)$$

这个方案被称为显式的差分方案, 因为 t_{n+1} 时刻格点上的函数值可以直接通过上面的式子显式地表达:

$$\rho_{i,j}^{n+1} = \rho_{i,j}^n + \frac{\Delta t}{2\Delta p} V_x(x_i) (\rho_{i,j+1}^n - \rho_{i,j-1}^n) - \frac{p_j \Delta t}{2\mu \Delta x} (\rho_{i+1,j}^n - \rho_{i-1,j}^n) \quad (3.39)$$

可以看出根据前一个时刻 5 个格点的数据可以递推出下一个时刻一个格点的函数值. 这样看起来已经很好地解决了数值演化系综密度的问题, 理论上只要将时间步长和空间步长取得足够小, 就可以获得任意精确的解, 但是实际并不是这样, 真实计算中无法将步长取的任意小(更小的时间步长会带来更大的计算量, 同时也受到计算机处理浮点数精度的影响)所以我们获取的数值解并不一定准确^⑨.

经过实践^⑩, 这种显式的差分方案数值上不稳定(长时间演化会带来函数值的发散, 尤其集中在选定区域的边界). 一般而言, 隐式的差分方案在数值上相较于显式方案更加稳定, 在隐式方案中, 对于空间的微分要通过下一个时刻格点上的函数值计算:

$$\frac{\partial \rho(x_i, p_j, t_n)}{\partial x} \approx \frac{\rho_{i+1,j}^{n+1} - \rho_{i,j}^{n+1}}{\Delta x} \approx \frac{\rho_{i+1,j}^{n+1} - \rho_{i-1,j}^{n+1}}{2\Delta x} \quad (3.40)$$

^⑨至于“有限差分带来的误差到底有多大”, “这样的误差怎么传递”, “误差会不会累积”这样的问题就不是本课程能够讨论的内容了, 应该查阅数值偏微分方程相关的书籍.

^⑩是修改笔记者的实践, 情况仅供参考

下面给出一个笔记修改者使用过的隐式差分方案：

$$\begin{aligned}\frac{\rho_{i,j}^{n+0.5} - \rho_{i,j}^n}{\Delta t/2} &= V_x(x_i) \left[\frac{\rho_{i,j+1}^{n+0.5} - \rho_{i,j-1}^{n+0.5}}{2\Delta p} \right] - \frac{p_j}{\mu} \left[\frac{\rho_{i+1,j}^n - \rho_{i-1,j}^n}{2\Delta x} \right] \\ \frac{\rho_{i,j}^{n+1} - \rho_{i,j}^{n+0.5}}{\Delta t/2} &= V_x(x_i) \left[\frac{\rho_{i,j+1}^{n+0.5} - \rho_{i,j-1}^{n+0.5}}{2\Delta p} \right] - \frac{p_j}{\mu} \left[\frac{\rho_{i+1,j}^{n+1} - \rho_{i-1,j}^{n+1}}{2\Delta x} \right]\end{aligned}\quad (3.41)$$

这是一种半隐式的方案，一个时间步长分为两小步演化，每一个方程中有一个变量的微分通过隐式计算、另一个通过显式计算^①。引入记号 $r := \frac{\Delta t}{\Delta p}$, $s := \frac{\Delta t}{\Delta x}$ ，上面的两个差分方程可以写为如下形式：

$$\begin{aligned}\frac{V_x(x_i)}{4} r \cdot \rho_{i,j-1}^{n+0.5} + \rho_{i,j}^{n+0.5} - \frac{V_x(x_i)}{4} r \cdot \rho_{i,j+1}^{n+0.5} &= \frac{p_j}{4\mu} s \cdot \rho_{i-1,j}^n + \rho_{i,j}^n - \frac{p_j}{4\mu} s \cdot \rho_{i+1,j}^n \\ - \frac{p_j}{4\mu} s \cdot \rho_{i-1,j}^{n+1} + \rho_{i,j}^{n+1} + \frac{p_j}{4\mu} s \cdot \rho_{i+1,j}^{n+1} &= - \frac{V_x(x_i)}{4} r \cdot \rho_{i,j-1}^{n+0.5} + \rho_{i,j}^{n+0.5} + \frac{V_x(x_i)}{4} r \cdot \rho_{i,j+1}^{n+0.5}\end{aligned}\quad (3.42)$$

可以看出上面两个方程都是三对角的矩阵方程^②，可以每次求解 n 个这样的三对角矩阵方程来得到下一个时刻格点上的函数值。经过实践，这个隐式的差分方案在较大的空间步长上都是数值稳定的，但是计算量较大。

这里还留有一个问题，根据前文的讨论3.19，在密度函数随时间演化的过程中其始终是归一化的，但是我们这里讨论的数值解法是否可以保证这一点呢？能不能发展出保持这个守恒量的差分格式呢？

3.2.2 从 Lagrange 图像求解任意时刻密度分布

前一节中使用格点化相空间的方法数值求解了 Liouville 方程，这种方法在相空间维数很高的时候计算量急剧上升（主要是因为格点的数量随着维度指数上升），导致这种方法无法适用于高维系统的计算。除了用 Euler 图象来演化密度函数以外，也可以用 Lagrange 图象来演化密度函数。考虑 Liouville 方程的另一种形式：

$$\frac{d}{dt} \rho(x_t(x_0, p_0, t), p_t(x_0, p_0, t), t) = 0 \quad (3.43)$$

^①这样的目的是为了待求解的线性方程组更加简单（是一个三对角矩阵方程），从原理上讲可以采用全隐式差分方案，但是得到的线性方程组是更高阶的，会使得整体计算的复杂度更高。

^②三对角矩阵方程指的是线性方程组的系数矩阵除了主对角线和两个次对角线以外，其余元素均为零的线性方程组，求解这样的方程组有特殊的算法（追赶法），为 $O(n^2)$ 复杂度，显著快于求解一般线性方程组的 Gauss 消元法（ $O(n^3)$ 复杂度）

可以形式上得到 t 时刻的概率密度为:

$$\rho(x, p, t) = \int \rho(x_0, p_0, 0) \delta(x - x_t(x_0, p_0)) \delta(p - p_t(x_0, p_0)) dx_0 dp_0 \quad (3.44)$$

这里使用了 δ 函数^{②③}. δ 函数满足:

$$\begin{aligned} \delta(x - x_0) &= 0, \forall x \neq x_0 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) dx &= 1 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx &= f(x_0) \end{aligned} \quad (3.45)$$

^{②③}基于上面的性质, δ 函数在物理中经常被用来描述一些集中在某一点但积分有限的量 (比如带有一定电量的点电荷, 具有质量的质点). 现在希望给 δ 函数给一个形式^{②④}, 让它和上面满足的性质自洽: 可以利用 Fourier 变换^{②⑤} 及其逆变换的性质给出一个积分形式的 δ 函数 (形式上的):

$$\begin{aligned} F(k) &:= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-ikx} dx \\ f(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(k) e^{ikx} dk \end{aligned} \quad (3.46)$$

于是有:

$$\begin{aligned} f(x_0) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-ikx} dx \right] e^{ikx_0} dk \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ik(x-x_0)} dk \right] dx \end{aligned} \quad (3.47)$$

在上式中第二步交换了两个广义积分的顺序, 其中的收敛性值得仔细考虑, 在这里交换后积分并不收敛, 但是可以形式上定义 δ 函数为 (为了方便使用):

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x_0)} dk \quad (3.48)$$

^{②③}严格来讲 δ 函数并不是普通意义上的函数, 而是广义函数, 有关 δ 函数的严格理论这里不做讨论, 只是从物理含义 (直观) 上给出一个概念

^{②④} δ 函数的严格定义是从上面性质的第三条出发的, δ 函数被定义为试验函数空间上的满足性质 3 的连续线性泛函

^{②⑤}可以证明 δ 函数并不能表示为普通函数的形式, 但是可以用普通函数序列来逼近.

^{②⑥}注意这里 Fourier 变换的定义, 为了对称通常将系数写为 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

讨论完了 δ 函数这个数学工具，我们回到使用 **Lagrange** 图像解决密度函数演化的问题. 直接利用：

$$\rho(x_t(x_0, p_0), p_t(x_0, p_0), t) = \rho(x_0, p_0, 0) \quad (3.49)$$

给定相空间中的初始点 (x_0, p_0) ，只要数值求解 **Hamilton** 方程，就可以得到 $(x_t(x_0, p_0), p_t(x_0, p_0))$ 处的系综密度值，那么可以抽取初始时刻相空间中大量的点（比如一个矩形的网格），同时按照 **Hamilton** 方程演化这些点，就可以得到这些点 t 时刻时在相空间中的分布，进而得出这些点的系综密度值. 这种方法只用求解常微分方程组（前面章节中讨论过数值解法），计算量比较小而且适用于维数较高的情况. 除此之外还有一个明显的优点，我们可以在初始时刻时就去关注那些有着明显密度分布的点.

上述的思想可以进一步推广，去解决更普遍的一些一阶偏微分方程，考虑如下方程：

$$\frac{\partial f(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \mathbf{g}(\mathbf{x}, t) \cdot \frac{\partial f(\mathbf{x}, t)}{\partial \mathbf{x}} = 0 \quad (3.50)$$

其中 $\mathbf{g}(\mathbf{x}, t)$ 是一个给定的向量值函数，可以看作 \mathbb{R}^n 上的速度场，为了形象起见，考虑一个在 \mathbb{R}^n 中沿着速度场运动的粒子，那么它满足：

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{x}, t) \quad (3.51)$$

容易看出沿着这个粒子的运动轨迹，函数 f 的值不变，这样可以仿照 **Lagrange** 图像求解密度函数的方法来求解任意时刻 f 的数值. 将这个粒子的运动轨迹称为这个一阶偏微分方程的特征线，**Hamilton** 方程决定的曲线就是 **Liouville** 方程的特征线，因此这个方法也被称为特征线方法.

物理量 $B(x, p)$ 的期望定义为：

$$\langle B(t) \rangle = \int \rho(x, p, t) B(x, p) dx dp \quad (3.52)$$

回到用 **Morse** 势描述 **HCl** 的振动的问题，初始时刻为谐振子的 **Boltzmann** 分布时，计算位置、位置平方的期望和位置涨落：

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= 0 \\ \langle x^2 \rangle &= \frac{1}{\beta m \omega^2} \\ \Delta x &= \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \frac{1}{\sqrt{\beta m \omega^2}} \end{aligned} \quad (3.53)$$

但是上面这些量会随着时间演化（原因是系综密度会随时间变化），上文中已经给出了任意时刻系综密度的计算方法，理论上可以计算任意时刻的上述物理量，但是实际上会有相当的

麻烦^⑦. 我们可以有更好的方法来计算这些物理量, 利用 Liouville 方程的形式解3.44, 可以将 t 时刻物理量的期望表示为^⑧:

$$\begin{aligned}
 \langle B(t) \rangle &= \int \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) B(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d\mathbf{x} d\mathbf{p} \\
 &= \iint \rho(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0, 0) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_t(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0)) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_t(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0)) d\mathbf{x}_0 d\mathbf{p}_0 B(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d\mathbf{x} d\mathbf{p} \\
 &= \iint \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_t(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0)) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_t(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0)) B(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d\mathbf{x} d\mathbf{p} \rho(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0, 0) d\mathbf{x}_0 d\mathbf{p}_0 \\
 &= \int B(\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t) \rho(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0, 0) d\mathbf{x}_0 d\mathbf{p}_0
 \end{aligned} \tag{3.54}$$

这意味着, 只用初始概率密度也可以得到 t 时刻的物理量的期望, 这使得数值计算变得十分方便.

3.3 Homework

作业 4 Boltzmann 分布是否为稳态分布?

作业 5 查阅 H_2 分子的红外光谱数据, 构造 H_2 分子的 Morse 势表达式.

作业 6 以谐振子的 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.

作业 7 以谐振子的 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.

参考文献

- [1] Mark E. Tuckerman. *Statistical mechanics: theory and molecular simulation*, pages 61–63. Oxford University Press, 2010.

^⑦根据笔记修改者的经验, 如果要计算系综平均值必须依赖于任意时刻格点上的系综密度, 将这些数据存储起来可能是一笔不小的开销 (很有可能会导致内存溢出); 另外, 通过 Lagrange 图像求解系综密度一般来说不能得到矩形格点上的系综密度值, 会造成数值积分的困难.

^⑧如果觉得使用包含 δ 函数的形式解计算数学上不够“严格”, 也可以利用 0 时刻与 t 时刻之间粒子位置的映射 (严格讲是 Hamilton 相流) ϕ^t 进行积分换元, 然后使用 Liouville 定理和 Liouville 方程, 得到完全相同的结果.

- [2] Mark E. Tuckerman. *Statistical mechanics: theory and molecular simulation*, pages 65–70. Oxford University Press, 2010.

Chapter 4

多自由度小振动

4.1 将平衡位置附近的势能函数展开为二次型

现在研究复杂一些的 H_2O 分子的振动. 它总共有 3 个原子, 所以有 9 个运动自由度. 质心平动 3 个自由度, 刚性转动也有 3 个自由度, 因此振动是 3 个自由度.^① 对于水分子, 定义每个原子的坐标为:

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_\text{O} \\ \mathbf{x}_{\text{H1}} \\ \mathbf{x}_{\text{H2}} \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

其中 \mathbf{x}_O 表示氧原子 O 在三维空间中的 Descartes 坐标, 其他以此类推. 给定原子核运动的势能 $V(\mathbf{x})$, 定义质量矩阵:

$$\mathbf{M} = \text{diag}\{m_1, \dots, m_9\} = \begin{pmatrix} m_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & m_9 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

^①3 个振动自由度分别为剪切振动、对称伸缩振动和不对称伸缩振动. 水分子的 O-H 振动波数约为 3700 cm^{-1} , 剪切振动波数约为 1600 cm^{-1} , 伸缩振动 1 个周期应当约为 20.8 fs, 剪切振动周期约为 9 fs. 而 $1 \text{ a.u.} = 0.024 \text{ fs}$. 即可据此估计模拟过程中的时间步长.

多原子分子的振动问题比表面上看起来更加复杂. 对于刚体, 有三个平动自由度与三个转动自由度, 可以通过描述质心坐标与刚体的旋转 (特殊正交矩阵描述, 3 个自由度) 来确定整个刚体的运动. 对于分子来说, 振动和转动通常是耦合的, 并不能严格定义转动自由度, 但是在小振动的情形下, 可以分离平动、转动、振动自由度, 略微下详细的讨论可以参见 [2], 这里不再展开.

其中, m_1, m_2, m_3 等于氧原子的质量, m_4, \dots, m_9 等于氢原子的质量. 那么可以将系统的动量表示为:

$$\mathbf{p} = \mathbf{M} \cdot \dot{\mathbf{x}} \quad (4.3)$$

仿照一维系统的 Hamilton 量, 可以写出这个多维系统的 Hamilton 量:

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \mathbf{p}^t \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} + V(\mathbf{x}) \quad (4.4)$$

理论上, 只要给出势能函数的形式, 就可以完全讨论系统的运动. 但是对于系统在平衡位置^②附近的运动, 通常采用小振动近似来得到系统在平衡位置附近运动的解析表达式. 假设平衡位置为 \mathbf{x}_{eq} , 那么在平衡点邻域内的函数值可以按照 Taylor 展开写为:

$$V(\mathbf{x}_{\text{eq}} + \mathbf{q}) = V(\mathbf{x}_{\text{eq}}) + \left. \frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_{\text{eq}}}^t \mathbf{q} + \frac{1}{2} \mathbf{q}^t \left. \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{x}^2} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_{\text{eq}}} \mathbf{q} + o(|\mathbf{q}|^2) \quad (4.5)$$

在平衡位置 $\left. \frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_{\text{eq}}}$ 为 0 (从数学上讲, 这是函数极小值点的性质; 从物理上讲, 平衡位置处系统不受力); 同时常数项不会影响运动方程, 可以不予考虑; 如果在 \mathbf{q} 比较小时, 忽略 2 阶以上的项^③, 那么就可以将势能函数重写为:

$$V(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \mathbf{q}^t \left. \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{x}^2} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_{\text{eq}}} \mathbf{q} \quad (4.6)$$

定义矩阵 (通常而言是一个半正定^④ 的实对称矩阵):

$$\mathbf{K} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{x}^2} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_{\text{eq}}} \quad (4.7)$$

那么系统在平衡位置的 Hamilton 量可以写为:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \mathbf{p}^t \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{q}^t \mathbf{K} \mathbf{q} \quad (4.8)$$

其中 \mathbf{q} 为:

$$\mathbf{q} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{eq}} \quad (4.9)$$

^②一般都是指稳定平衡位置, 即当系统偏离平衡点的距离非常微小时, 系统有回到平衡位置的运动趋势, 数学上对应势能函数的极小值点

^③这就是小振动近似, 但是前提我们假设了 Taylor 展开的二阶项存在. 但是, 对于稳定平衡 (极小值点) 附近的 Taylor 展开, 完全可能出现二阶项为 0 的情形, 比如势能是四次函数, 这时使用小振动图像得到的结论就会完全出错.

^④一般而言这个矩阵一定有 0 作为特征值. 因为分子在某些自由度运动时 (刚性转动、质心平动) 分子的势能不变, 这说明在势能极小值处沿着某些方向运动时势能函数恒定. 可以说明代表分子整体平移的矢量是此矩阵特征值为 0 的特征向量, 但是对于分子的转动, 不一定会对应一个特征值为 0 的特征向量?

表示偏移平衡点的位移.

4.2 简正坐标

对于更一般的情况, 质量矩阵 \mathbf{M} 不一定是对角的, 但一定是实对称且正定的矩阵^⑤, 这样就可以唯一地定义它正定的平方根 $\mathbf{M}^{\frac{1}{2}}$ ^⑥, 将 Hamilton 量 4.8 写为 (至于为什么要这么改写, 在 Lagrange 力学部分会详细解释):

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \left(\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{p} \right)^t \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \left(\mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{q} \right)^t \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{K} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \left(\mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{q} \right) \quad (4.10)$$

定义 **Hessian** 矩阵 \mathcal{H} 为

$$\mathcal{H} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{K} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \quad (4.11)$$

它的量纲为 s^{-2} . 这是一个实对称矩阵, 可以由正交矩阵作对角化:

$$\mathcal{H} = \mathbf{S} \mathbf{\Omega} \mathbf{S}^t \quad (4.12)$$

其中 $\mathbf{\Omega}$ 为一个对角矩阵, \mathbf{S} 为正交矩阵^⑦, 其列向量为 \mathcal{H} 的特征向量, 令:

$$\mathbf{\Omega} = \text{diag}\{\omega_1^2, \dots, \omega_N^2\} \quad (4.14)$$

这样就得到了 N 个 (N 为系统的总自由度数) 具有频率量纲的常数, 后面会讨论其物理含义. 利用上面定义的矩阵, 可以继续改写系统的 Hamilton 量:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \left(\mathbf{S}^t \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{p} \right)^t \left(\mathbf{S}^t \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{p} \right) + \frac{1}{2} \left(\mathbf{S}^t \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{q} \right)^t \mathbf{\Omega} \left(\mathbf{S}^t \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{q} \right) \quad (4.15)$$

利用上面 Hamilton 量的形式, 定义如下相空间中的坐标变换 (简正坐标变换):

$$\begin{cases} \mathbf{Q} = \mathbf{S}^t \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{q} \\ \mathbf{P} = \mathbf{S}^t \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{p} \end{cases} \quad (4.16)$$

^⑤对于非直角坐标, 比如在某些约束下定义的广义坐标, \mathbf{M} 并不对角, 但是由于动能只可能是正值, 所以 \mathbf{M} 一定正定

^⑥这也是一个实对称矩阵, 结论可以通过对角化这个矩阵来理解, 详细的证明要参考线性代数教材

^⑦正交矩阵满足:

$$\mathbf{S}^t \mathbf{S} = \mathbf{S} \mathbf{S}^t = \mathbf{I} \quad (4.13)$$

这样就可以将 Hamilton 量表示为：

$$\begin{aligned} H(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) &= \frac{1}{2} \mathbf{P}^t \mathbf{P} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^t \boldsymbol{\Omega} \mathbf{Q} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N P_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \omega_i^2 Q_i^2 \end{aligned} \quad (4.17)$$

表面上看起来这是 N 个不耦合（之间没有相互作用）的简谐振子的 Hamilton 量，将其带入 Hamilton 正则方程就可以得到 N 个独立谐振子的运动方程（在第一章中我们已经讨论过）。但是，这里忽略了一个重要的问题：我们无法保证坐标变换之后的新变量 (\mathbf{Q}, \mathbf{P}) 与对应的 Hamilton 量 $H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$ 满足 Hamilton 方程。

* * *

在此处不打算完全解决这个问题，而是给出此问题的一个严谨的表述，目的是清楚地认识到简正坐标变换并不是随意进行的，而是一种特殊的变换。考虑系统 A 的运动可以由 Hamilton 量 $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$, $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \in \mathbb{R}^{2N}$ 与对应的 Hamilton 方程来描述，定义相空间中的一个可逆变换： $\rho: (\mathbf{q}, \mathbf{p}) \mapsto (\mathbf{Q}, \mathbf{P})$, $\mathbb{R}^{2N} \rightarrow \mathbb{R}^{2N}$ （其中 t 为时间，也可以将其理解为任意参数）

$$\begin{cases} Q_i = Q_i(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \\ P_i = P_i(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \end{cases} \quad (4.18)$$

这样的变换可以很丰富，比前面讨论的简正坐标变换 4.16，就是相空间中不包含时间的一个线性变换；还有在第二章讨论过的 Hamilton 方程的解所定义的不同时刻轨线上的点之间的映射 $\phi^\tau: (\mathbf{q}_t, \mathbf{p}_t) \mapsto (\mathbf{q}_{t+\tau}, \mathbf{p}_{t+\tau})$ 。如果存在一个函数 $K(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t)$ 能够让变换之后的坐标满足（即 $K(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t)$ 对应的 Hamilton 方程等价于 $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ 对应的 Hamilton 方程所描述的运动）：

$$\begin{cases} \dot{Q}_i = \frac{\partial K}{\partial P_i} \\ \dot{P}_i = -\frac{\partial K}{\partial Q_i} \end{cases} \quad (4.19)$$

那么称这样的变换为**正则变换**，前面提到的两种变换都是正则变换。^⑧ 对于相空间中的任意变换，“新 Hamilton 量” K 的存在性是无法保证的，为了说明这一点，直接计算新坐标对于时

^⑧ 一个变换是正则变换的充要条件是满足：

$$\left[\frac{\partial(\mathbf{Q}, \mathbf{P})}{\partial(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \right]^t \mathbf{J} \frac{\partial(\mathbf{Q}, \mathbf{P})}{\partial(\mathbf{q}, \mathbf{p})} = \mathbf{J} \quad (4.20)$$

其中 $\frac{\partial(\mathbf{Q}, \mathbf{P})}{\partial(\mathbf{q}, \mathbf{p})}$ 是正则变换的 Jacobi 矩阵，它可以是时间的函数， \mathbf{J} 为标准辛矩阵。可以通过这个验证文中所述的变换为正则变换。正则变换极大地拓展了 Hamilton 力学的内涵，导出很多在数学和物理上有深刻意义的结论，比如之前详细讨论的 Liouville 定理，就可以看作是正则变换不改变相空间体积的一个特例，详细的介绍可以参考 [1]。

间的导数（方便起见, 此处使用求和约定）:

$$\begin{cases} \dot{Q}_i = \frac{\partial Q_i}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial Q_i}{\partial p_j} \dot{p}_j + \frac{\partial Q_i}{\partial t} = \{Q_i, H\}_{q,p} + \frac{\partial Q_i}{\partial t} \\ \dot{P}_i = \frac{\partial P_i}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \dot{p}_j + \frac{\partial P_i}{\partial t} = \{P_i, H\}_{q,p} + \frac{\partial P_i}{\partial t} \end{cases} \quad (4.21)$$

等式4.21右边为 (q, p, t) 的函数, 可以想象, 对于任意的变换, 并不一定可以找到 $K(Q, P, t)$ 使得等式右边与 $\frac{\partial K}{\partial P_i}, -\frac{\partial K}{\partial Q_i}$ 对应相等.

* * *

现在回到水分子的振动问题, 水分子的势能函数在平衡位置附近可以展开为二次型:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{x}) &= V(\mathbf{x}_{\text{eq}}) + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{eq}})^t \mathbf{V}^{(2)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{eq}}) \\ &= V(\mathbf{x}_{\text{eq}}) + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{eq}})^t \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{H} \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{eq}}) \\ &= V(\mathbf{x}_{\text{eq}}) + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{eq}})^t \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{S} \mathbf{\Omega} \mathbf{S}^t \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{eq}}) \end{aligned} \quad (4.22)$$

其中:

$$[\mathbf{V}^{(2)}]_{i,j} := \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\mathbf{x}_{\text{eq}}} \quad (4.23)$$

定义简正坐标 \mathbf{Q} :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{S}^t \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{eq}}) \quad (4.24)$$

于是平衡点附近的势能面可以近似表达为:

$$V(\mathbf{Q}) = V(\mathbf{0}) + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^t \mathbf{\Omega} \mathbf{Q} = V(\mathbf{0}) + \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \omega_j^2 Q_j^2 \quad (4.25)$$

4.3 简正坐标和 Cartesian 坐标的关系

上一节讨论了简正坐标变换. 这一节讨论三个问题: 1. 如何用简正坐标表示系统的物理量, 2. 验证简正坐标依然满足 Hamilton 方程, 3. 给定直角坐标的初始条件, 如何通过简正坐标求解系统的运动方程.

* * *

在 Cartesian 坐标系下系统的动量可以表示为:

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \mathbf{M}\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{M}^{\frac{1}{2}}\mathbf{S}\dot{\mathbf{Q}} \\ \mathbf{p} &= \mathbf{M}^{\frac{1}{2}}\mathbf{S}\mathbf{P} \end{aligned} \quad (4.26)$$

简正坐标中的动量定义为^⑨:

$$\mathbf{P} = \mathbf{S}^t \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{p} \quad (4.28)$$

可以得到动能在简正坐标下的表达式:

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{1}{2} \mathbf{p}^t \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^t \dot{\mathbf{Q}} \\ E_k &= \frac{1}{2} \mathbf{p}^t \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} = \frac{1}{2} \mathbf{P}^t \mathbf{P} \end{aligned} \quad (4.29)$$

总结简正坐标和 Cartesian 坐标之间的变换:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} &= \mathbf{S}^t \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{eq}}) \\ \mathbf{P} &= \mathbf{S}^t \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{p} \\ \mathbf{x} &= \mathbf{x}_{\text{eq}} + \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S} \mathbf{Q} \\ \mathbf{p} &= \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{S} \mathbf{P} \end{aligned} \quad (4.30)$$

* * *

有了简正坐标与 Cartesian 坐标之间的变换, 可以得到简正坐标下的 Hamilton 量 (前一节已经给出):

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{P}^t \mathbf{P} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^t \mathbf{\Omega} \mathbf{Q} \quad (4.31)$$

使用 Hamilton 正则方程, 可以得到简正坐标下的运动方程:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{Q}} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}} = \mathbf{P} \\ \dot{\mathbf{P}} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{Q}} = -\mathbf{\Omega} \mathbf{Q} \end{aligned} \quad (4.32)$$

^⑨注意这里的动量为“正则动量”, 并不是系统真实的动量. 由于正则变换的存在, 原有的广义坐标与广义动量在变换后会被混合, 以至于完全失去了“坐标”与“动量”的原有含义, 甚至不具有坐标和动量的量纲, 因此在 Hamilton 力学中不再严格区分坐标与动量, 而是将 (\mathbf{Q}, \mathbf{P}) 合称为正则共轭变量. 可以选取变换:

$$\begin{cases} Q_i = p_i \\ P_i = -q_i \end{cases} \quad (4.27)$$

将原本的动量与坐标互换.

上式也可以写为分量的形式:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_j &= P_j \\ \dot{P}_j &= -\omega_j^2 Q_j\end{aligned}\quad (4.33)$$

前一节中已经指出, 相空间中的任意变换并不能够保证 Hamilton 方程的不变, 这里验证一下简正坐标变换下 Hamilton 方程的不变性. 首先根据 Cartesian 坐标下的 Hamilton 量给出运动方程:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{P} \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} = -V^{(2)} \mathbf{q}\end{aligned}\quad (4.34)$$

上式同样可以写为分量形式:

$$\begin{aligned}\dot{x}_i &= \frac{p_i}{m_i} \\ \dot{p}_i &= \sum_j \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} (x_j - x_{\text{eq}}^{(j)})\end{aligned}\quad (4.35)$$

这要比在简正坐标下的形式要复杂很多. 将简正坐标变换4.30 带入 Cartesian 坐标下的运动方程4.34, 可以得到简正坐标下的运动方程4.32, 这样就验证了简正坐标变换保证了 Hamilton 方程的不变.

* * *

如果给定 0 时刻时系统在 Cartesian 坐标下的初始条件 $(\mathbf{x}(0), \mathbf{p}(0))$, 可以根据简正坐标变换给出在简正坐标下的初始条件 (同时考虑了质量矩阵为对角矩阵这种常见的情形):

$$\begin{aligned}Q_j(0) &= \sum_{i,k} S_{ij} M_{ik}^{\frac{1}{2}} (x_k(0) - x_{\text{eq},k}) = \sum_i S_{ij} M_{ii}^{\frac{1}{2}} (x_i(0) - x_{\text{eq},i}) \\ P_j(0) &= \sum_{i,k} S_{ij} M_{ik}^{-\frac{1}{2}} p_k(0) = \sum_i S_{ij} M_{ii}^{-\frac{1}{2}} p_i(0)\end{aligned}\quad (4.36)$$

根据正则方程可以解出简正坐标下的运动方程:

$$\begin{aligned}Q_j(t) &= Q_j(0) \cos \omega_j t + \frac{P_j(0)}{\omega_j} \sin \omega_j t \\ P_j(t) &= P_j(0) \cos \omega_j t - \omega_j Q_j(0) \sin \omega_j t\end{aligned}\quad (4.37)$$

再根据简正坐标变换得到 Cartesian 坐标下的运动方程, 这样就利用简正坐标完全求解了小振动的问题, 这里不再给出具体形式.

* * *

再讨论小振动近似下的正则配分函数, 将其转换到简正坐标中, 分布函数为高斯函数, 分析为什么要进行这样的转换?

在 NVT 系综中, 由单个水分子组成的系统的系综密度可以表示为:

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}) &= \frac{1}{Z} \exp[-\beta H(\mathbf{x}, \mathbf{p})] = \frac{1}{Z} \exp\left[-\beta \left(\frac{1}{2} \mathbf{p}^t \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} + V(\mathbf{x})\right)\right] \\ Z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{2N}} \int \exp[-\beta H(\mathbf{x}, \mathbf{p})] d\mathbf{x} d\mathbf{p}\end{aligned}\quad (4.38)$$

如果可以知道 $V(\mathbf{x})$ 的具体形式^①, 就可以计算出配分函数 Z ^①, 进一步获得水分子的热力学性质. 这里为了计算方便, 考虑对势能面使用小振动近似^②, 那么 Cartesian 坐标下的系综密度应该写为:

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z} \exp\left[-\beta \left(\frac{1}{2} \mathbf{p}^t \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{x}^t \mathbf{V}^{(2)} \mathbf{x}\right)\right] \quad (4.39)$$

在简正坐标下小振动近似的 Hamilton 量有着简单的形式, 因此我们非常希望能用简正坐标表示系综密度函数 (这相当于在讨论坐标变换之下系综密度的变换规则). 假设坐标变换为: $\sigma: (\mathbf{x}, \mathbf{p}) \mapsto (\mathbf{Q}, \mathbf{P})$, 系综密度函数为 $\tilde{\rho}(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$, 考虑相空间内的一块体积 D , 无论使用哪个坐标表示, 这块体积包含的系综密度是相同的, 有:

$$\int_{D(\mathbf{x}, \mathbf{p})} \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d\mathbf{x} d\mathbf{p} = \int_{D(\mathbf{Q}, \mathbf{P})} \tilde{\rho}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) d\mathbf{Q} d\mathbf{P} \quad (4.40)$$

其中 $D(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ 为体积 D 在原坐标下的表示, 而 $D(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$ 为体积 D 在新坐标下的表示, 对于任意的体积 D 上式成立, 那么利用重积分的换元公式, 可以得到:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \left| \frac{\partial(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{Q}, \mathbf{P})} \right| \quad (4.41)$$

(上式中的 (\mathbf{x}, \mathbf{p}) 要用 (\mathbf{Q}, \mathbf{P}) 表示). 考虑简正坐标变换:

$$\left| \frac{\partial(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{Q}, \mathbf{P})} \right| = \det \begin{pmatrix} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S} & 0 \\ 0 & \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{S} \end{pmatrix} = 1 \quad (4.42)$$

^①可以从文献中查找到描述水分子不同性质、不同精度的势能面

^①即使在 $V(\mathbf{x})$ 形式已知的情况下, 计算配分函数也并不是简单的事情. 在第三章中提到了在 Morse 势下计算 HCl 分子物理量的系综平均值, (只考虑径向) 这个二体系统的相空间只有 2 维, 可以采用划分网格等传统数值积分方法计算. 但是, 对于水分子, 相空间有 9 维, 如果采用网格法计算这样的积分, 那么格点数量会随系统的维数指数增加. 为了计算这类高维积分, 人们发展了分子动力学与 Monte Carlo 等方法, 不再均匀地从相空间中取点, 而是在 $\exp[-\beta H(\mathbf{x}, \mathbf{p})]$ 取值比较大的地方采更多的点.

^②容易想象, 当系统温度较低时, 系综密度只分布在平衡点附近, 此时小振动近似是比较准确的. (当然, 这里是经典谐振子, 如果使用量子力学框架, 需要另行讨论)

这里用到了正交矩阵的行列式为 1. 这样得到了简正坐标下的系综密度:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \rho(\mathbf{x}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}), \mathbf{p}(\mathbf{Q}, \mathbf{P})) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\beta \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2} P_j^2 + \frac{1}{2} \omega_j^2 Q_j^2 \right) \right] \quad (4.43)$$

可以看到使用小振动近似后, 系统的系综密度函数在简正坐标下具有 Gauss 函数乘积的形式, 具体来说, 可以定义每个简正坐标自由度的“系综密度”:

$$\tilde{\rho}_j(Q_j, P_j) = \frac{1}{\beta \hbar \omega_j} \exp \left[-\frac{\beta}{2} (P_j^2 + \omega_j^2 Q_j^2) \right] \quad (4.44)$$

系统的系综密度为各个自由度“系综密度”的乘积:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \prod_{j=1}^N \tilde{\rho}_j(Q_j, P_j) \quad (4.45)$$

系综密度可以表示为 Gauss 函数乘积的这个特点可以极大地方便数值计算, 考虑系统的物理量 B , 将其写为简正坐标的函数 $B(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$, 那么平均值为:

$$\langle B \rangle = \int B(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) \prod_{j=1}^N \tilde{\rho}_j d\mathbf{Q} d\mathbf{P} \quad (4.46)$$

分别在每个自由度上按照对应的密度函数采样^③, 将这些坐标组合为相空间中点的坐标, 这样得到对于相空间中密度函数的抽样, 根据这个抽样可以计算 $\langle B \rangle$, 这个方法被称为“重要性抽样”.

4.4 Homework

作业 8 证明 *Hessian* 矩阵的本征值都是实数.

作业 9 给定水分子简正坐标下的初始系综密度函数, 求键长、键角的期望和涨落随时间的变化.

^③如果想了解怎么按照 Gauss 函数对应的密度分布抽样, 可以参考 Box-Muller sampling

参考文献

- [1] Herbert Goldstein, Charles Poole, and John Safko. *Classical Mechanics 23rd ed*, pages 368–421. Addison Wesley, 2000.
- [2] 朗道, 栗弗席兹, and 李俊峰. 理论物理学教程: 力学, pages 73–76. 高等教育出版社, 2007.

Chapter 5

时间关联函数

5.1 物理量的期望值与时间关联函数

简正坐标下的 Hamilton 量为:

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{P}^T \mathbf{P} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \Omega \mathbf{Q} \quad (5.1)$$

系统热平衡时满足 Boltzmann 分布, 配分函数为:

$$Z = \int e^{-\beta H} d\mathbf{Q} d\mathbf{P} = \left(\frac{2\pi}{\beta} \right)^N \frac{1}{\det \Omega} \quad (5.2)$$

量子化^①以后得到的结果是:

$$Z = \frac{1}{(\beta \hbar)^N \det \Omega} \quad (5.3)$$

物理量 $B(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$ 的期望表示为:

$$\langle B \rangle = \frac{\int B(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) e^{-\beta H} d\mathbf{Q} d\mathbf{P}}{\int e^{-\beta H} d\mathbf{Q} d\mathbf{P}} \quad (5.4)$$

在 t 时刻也可以写出 $B(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$ 的期望:^②

$$\langle B(t) \rangle = \frac{\int B(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) \rho_t(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) d\mathbf{Q} d\mathbf{P}}{\int \rho_t(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) d\mathbf{Q} d\mathbf{P}} \quad (5.5)$$

^①这里的“量子化”并不是量子力学中的“量子化”; 我们非常希望通过没有量纲的系综密度函数定义一个没有量纲的配分函数, 但是对相空间积分时会产生量纲, 而且这个量纲会随着系统的维数变化。可以看出 $d\mathbf{x}d\mathbf{p}$ 具有作用量量纲, 这提示我们存在一个具有作用量量纲的常数, 在量子统计的框架下, 可以证明这个常数就是 Planck 常数 \hbar 。

^②我们已经知道 Boltzmann 分布是稳定分布, 不会随时间演化, 但是对于任意的系综密度, 其应该按照 Liouville 方程演化, 因此 t 时刻的系综密度分布有可能不同于 0 时刻

根据 Liouville 定理, 可以将 t 时刻系综密度表达为积分形式:

$$\rho_t(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \int \rho_0(\mathbf{Q}_0, \mathbf{P}_0) \delta(\mathbf{Q}_0 - \mathbf{Q}_t(\mathbf{Q}_0, \mathbf{P}_0)) \delta(\mathbf{P}_0 - \mathbf{P}_t(\mathbf{Q}_0, \mathbf{P}_0)) d\mathbf{Q}_0 d\mathbf{P}_0 \quad (5.6)$$

其中 $\mathbf{Q}_t(\mathbf{Q}_0, \mathbf{P}_0)$ 表示从 (\mathbf{Q}, \mathbf{P}) 出发的点, 按照 Hamilton 方程演化 t 时间到达的点。代入物理量期望的表达式:

$$\langle B(t) \rangle = \frac{\int B(\mathbf{Q}_t, \mathbf{P}_t) \rho_0(\mathbf{Q}_0, \mathbf{P}_0) d\mathbf{Q}_0 d\mathbf{P}_0}{\int \rho_0(\mathbf{Q}_0, \mathbf{P}_0) d\mathbf{Q}_0 d\mathbf{P}_0} \quad (5.7)$$

可以发现只要知道初始时刻的分布 $\rho_0(\mathbf{Q}_0, \mathbf{P}_0)$ 和系统的演化轨迹 $(\mathbf{Q}_t, \mathbf{P}_t)$, 就可以求得 t 时刻的物理量, 而无需演化体系的分布。

如果假设系统的分布是平衡分布 (比如 Boltzmann 分布就是平衡分布), 即:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\} = 0 \quad (5.8)$$

则有 $\rho_0(x, p) = \rho_{t'}(x, p) = \rho_{\text{eq}}(x, p)$, 于是有

$$\langle B(t) \rangle = \langle B(0) \rangle \quad (5.9)$$

* * *

定义两点时间关联函数:

$$\langle A(0)B(t) \rangle = \int \rho_0(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0) A(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0) B(\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t) d\mathbf{x}_0 d\mathbf{p}_0 \quad (5.10)$$

注意这里 $\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t$ 均是 \mathbf{p}_0 与 t 的函数 (就是 Hamilton 方程的解)。 $A(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0)$ 与 $B(\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t)$ 可以是相同的物理量。如果它们相同, 那么被称作自关联函数 (Autocorrelation Function, ACF)。下文中为了表达的简洁将在一维下讨论问题, 如果需要高维下的表达, 只需将对应物理量换为矢量即可。

由于 Liouville 定理成立^③, 时间关联函数中两个物理量位置交换顺序并不会产生任何变化:

$$\begin{aligned} \langle A(0)B(t) \rangle &= \int \rho_0(x_0, p_0) A(x_0, p_0) B(x_t(x_0, p_0), p_t(x_0, p_0)) dx_0 dp_0 \\ &= \int \rho_t(x_t(x_0, p_0), p_t(x_0, p_0)) A(x_0, p_0) B(x_t(x_0, p_0), p_t(x_0, p_0)) dx_0 dp_0 \\ &= \langle B(t)A(0) \rangle \end{aligned} \quad (5.11)$$

现在分析 $\langle A(0)B(t) \rangle$ 和 $\langle A(-t)B(0) \rangle$ 的关系。因为积分变量是哑变量, 可以利用 Hamilton 方

^③下面第二个等号用到了 Liouville 定理 $\rho_0(x_0, p_0) = \rho_t(x_t, p_t)$

程的解对积分换元^④, 同时利用 Liouville 定理可以得到:

$$\begin{aligned}\langle A(0)B(t) \rangle &= \int \rho_0(x_0, p_0) A(x_0, p_0) B(x_t(x_0, p_0), p_t(x_0, p_0)) dx_0 dp_0 \\ &= \int \rho_0(x_{-t}, p_{-t}) A(x_{-t}, p_{-t}) B(x_t(x_{-t}, p_{-t}), p_t(x_{-t}, p_{-t})) dx_{-t} dp_{-t}\end{aligned}\quad (5.12)$$

其中, 第二步作了变量替换:^⑤

$$x_0 \rightarrow x_{-t} \quad (5.13)$$

$x_t(x_0, p_0)$ 是初始时间为 0 时演化 t 时间的结果, 将 x_{-t} 演化 t 时间后为 x_0 . 如果假设系统的分布是一个平衡分布 $\rho_0(x, p) = \rho_{-t}(x, p)$, 那么^⑥:

$$\begin{aligned}\langle A(0)B(t) \rangle &= \int \rho_0(x_{-t}, p_{-t}) A(x_{-t}, p_{-t}) B(x_t(x_{-t}, p_{-t}), p_t(x_{-t}, p_{-t})) dx_{-t} dp_{-t} \\ &= \int \rho_{-t}(x_{-t}, p_{-t}) A(x_{-t}, p_{-t}) B(x_0, p_0) dx_{-t} dp_{-t} \\ &= \langle A(-t)B(0) \rangle\end{aligned}\quad (5.14)$$

实际上如果分布为平衡分布, 则时间关联函数具有时间平移不变性.

$$\langle A(0)B(t) \rangle = \langle A(t')B(t+t') \rangle \quad (5.15)$$

5.2 时间关联函数与光谱

现在开始研究一些光谱的性质. 设红外光谱为 $I(\omega)$, 其中 ω 为吸收光的频率, 让分子不转动, 则得到的红外光谱为分立的线. 对红外光谱做 Fourier 变换, 得到:

$$f(t) = \int I(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (5.16)$$

它反映了分子的动力学性质. 现在问, $f(t)$ 这个函数是什么? 我们可以从经典和量子的两个角度导出 $f(t)$ 这个函数, 并证明它是某个物理量的自关联函数.

^④利用 Hamilton 方程的解所定义的不同时刻相空间之间的映射

^⑤这个变量替换的含义是将 0 时刻的相空间映射为 $-t$ 时刻的相空间, 可以形象地理解为沿着某条相空间中的轨线, 从 0 时刻地点走到 $-t$ 时刻的点

^⑥这里的记号可能会引起混淆, (x_0, p_0) 的意义是某条轨线上 0 时刻的点, 是 (x_{-t}, p_{-t}) 的函数, 但是不能写为 $x_0(x_{-t}, p_{-t})$, 因为在我们对于记号的规定中 $x_{t'}(x_t, p_t)$ 表示 t 时刻的点演化了 t' 时间后到达的点, 那么 $x_0(x_{-t}, p_{-t})$ 表示的就是 x_{-t} .

5.2.1 经典光谱

从经典的角度上来说, 光谱 $I(\omega)$ 可以写作:

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left\langle \left| \int_{-T/2}^{T/2} dt B(t) e^{-i\omega t} \right|^2 \right\rangle \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \int_{-T/2}^{T/2} dt' \langle B(t) B(t') \rangle e^{-i\omega(t'-t)} \end{aligned} \quad (5.17)$$

然后进行换元 $(t, t') \rightarrow (t, \tau = t' - t)$. 随后认为观测光谱时外界对体系的扰动是小的, 体系仍可以用平衡分布描述. 因此有 $\langle B(t) B(t + \tau) \rangle = \langle B(0) B(\tau) \rangle$. 与变量 t 无关. 因此可以得出^⑦:

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T}^T d\tau (T - |\tau|) \langle B(0) B(\tau) \rangle e^{-i\omega\tau} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle B(0) B(\tau) \rangle e^{-i\omega\tau} \end{aligned} \quad (5.18)$$

最后一个等号从数学上来说并不一定成立. 但对于“一个足够乐观的物理学家”来说, 可以认为含 τ 项的积分总是有限的, 因而除以 T 后该项趋于 0. 因此可以得到结论, 光谱是某一物理量自关联函数的 Fourier 变换.

如果只考虑一个物理量的自关联函数, 作 Fourier 变换:

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \langle B(0) B(t) \rangle dt \quad (5.19)$$

令 $t \rightarrow -s$, 则

$$\begin{aligned} I(\omega) &= - \int_{+\infty}^{-\infty} e^{i\omega s} \langle B(0) B(-s) \rangle ds = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega s} \langle B(0) B(-s) \rangle ds \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega s} \langle B(s) B(0) \rangle ds = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega s} \langle B(0) B(s) \rangle ds \\ &= I(-\omega) \end{aligned} \quad (5.20)$$

所以自关联函数的 Fourier 变换在频率空间是一个偶函数^⑧. 但这不是真实的情况, 并且在量子力学中不成立.

^⑦可以尝试进行一下这个换元, 涉及到了积分上下限的变化

^⑧本质上是因为经典情况下平衡分布的自关联函数是偶函数

5.2.2 量子力学下的光谱

这一小结内容对于完全不懂量子力学的读者来说过于困难, 请在阅读时参考一本量子力学教材或酌情跳过. 同时此小结在很大程度上参考了高毅勤老师在《物理化学(下)》课程中教授的内容.

从量子的角度需要使用含时微扰法的结论, 考虑将光中的电磁场作为微扰项引入. 光是电磁波, 其中既有交变电场也有交变磁场. 那么电磁波与物质相互作用的时候, 是以哪种场的作用为主呢? 这个问题的答案可以从洛伦兹力的形式中看出来

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (5.21)$$

注意到自然单位制中 $|\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)| = c|\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)|$. 由于外层电子的运动速度 $v \ll c$, 所以电场的作用远大于磁场. 一般考虑原子的吸收与发射都是电偶极跃迁, 微扰项可以写为分子固有偶极与外电场的相互作用

$$H' = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{E} = -(\mathbf{M} \cdot \mathbf{e})E_0 \cos(\omega t) \quad (5.22)$$

其中 \mathbf{e} 为电场偏振方向的单位矢量, $\mathbf{M} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$ 为分子的固有偶极矩. 将跃迁矩阵元记为 $P_{i \rightarrow f}$, 则由费米黄金规则可以得到 (或者你可以在 [1] 找到推导过程)

$$P_{i \rightarrow f}(\omega) = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar^2} |\langle f | \mathbf{M} \cdot \mathbf{e} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega)] \quad (5.23)$$

这里的 i 与 f 分别表示跃迁的始末态, 它们都是能量本征态; 符号 $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$. 用 ρ_n 标记体系处于态 n 上的概率^⑨, 我们可以计算体系吸收的能量

$$\begin{aligned} E_{\text{abs}}(\omega) &= \sum_{i,f} \hbar \omega_{fi} \rho_i P_{i \rightarrow f} \\ &= \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_{i,f} \omega_{fi} \rho_i |\langle f | \mathbf{M} \cdot \mathbf{e} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega)] \\ &= \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_{i,f} \omega_{fi} (\rho_i - \rho_f) |\langle f | \mathbf{M} \cdot \mathbf{e} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \end{aligned} \quad (5.24)$$

这其实是基于一阶含时微扰法导出的定态束缚态系统吸收 (或者辐射) 的功率谱, 也是实际观察到的光谱. 如果 $\rho_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$ 是玻尔兹曼分布, 则有

$$E_{\text{abs}}(\omega) = \frac{\pi \omega E_0^2}{2\hbar} (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \sum_{i,f} \rho_i |\langle f | \mathbf{M} \cdot \mathbf{e} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (5.25)$$

^⑨注意到该公式中能量本征态同时也是态密度算符 $\hat{\rho}$ 的本征态, 所以这个公式只适用于定态

我们定义光谱 $I(\omega)$ ^①

$$I(\omega) = 3 \sum_{i,f} \rho_i |\langle f | \mathbf{M} \cdot \mathbf{e} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (5.26)$$

展开 δ 函数, 可以得到

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \frac{3}{2\pi} \sum_{i,f} \rho_i |\langle f | \mathbf{M} \cdot \mathbf{e} | i \rangle|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i[(E_f - E_i)/\hbar - \omega]t} \\ &= \frac{3}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{i,f} \rho_i \langle i | \mathbf{M} \cdot \mathbf{e} | f \rangle \langle f | e^{iE_f/\hbar t} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}) e^{-iE_i/\hbar t} | i \rangle e^{-i\omega t} \\ &= \frac{3}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_i \rho_i \langle i | \mathbf{M} \cdot \mathbf{e} \left(\sum_f | f \rangle \langle f | \right) (e^{iH_0/\hbar t} \mathbf{M} e^{-iH_0/\hbar t}) \cdot \mathbf{e} | i \rangle e^{-i\omega t} \\ &= \frac{3}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_i \rho_i \langle i | \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{e} \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{e} | i \rangle e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (5.27)$$

鉴于通常入射光是各向同性的, 需要计算单位立体角内的各向同性光谱, 即对 \mathbf{e} 在单位球上进行积分并除以 4π . 取向量 \mathbf{A} 的方向为极轴, 记极坐标中向量 $\mathbf{B} = (B, \psi, 0)$, 利用球面三角中边的余弦公式计算积分

$$\begin{aligned} I_{AB} &= \int (\mathbf{A} \cdot \mathbf{e})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{e}) d\Omega_e \\ &= \int (A \cos \theta)(B \cos \psi \cos \theta + B \sin \psi \sin \theta \cos \phi) \sin \theta d\theta d\phi \\ &= 2\pi \int_0^\pi \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{4\pi}{3} \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \end{aligned} \quad (5.28)$$

由此可得

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_i \rho_i \langle i | \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) | i \rangle e^{-i\omega t} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle_\rho e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (5.29)$$

可以看到光谱是分子的偶极矩自关联函数的 Fourier 变换, 但我们要注意的是这里的自关联函数是量子力学中的自关联函数^①. 特别地, $\mathbf{M}(0)$ 与 $\mathbf{M}(t)$ 不对易. 因此 $\langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle \neq \langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle$, 因而有 $\langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle \neq \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(-t) \rangle$ ^②. 量子力学中的自关联函数不是偶函数, 因而频谱也不是偶函数.

^①这里的常数并不重要, 只是让最后的式子好看一点而已

^①注意这里 $\langle (\cdot) \rangle_\rho$ 表示的是求物理量在分布 ρ 下的系综平均, 而不是量子力学中常见的期望值 $\langle (\cdot) \rangle$. 要避免歧义也可以写为 $\langle \hat{\rho}(\cdot) \rangle$

^②对于量子力学中的自关联函数, 在哈密顿不显含时间时 $\langle \hat{A}(0)\hat{A}(t) \rangle = \langle \hat{A}(t')\hat{A}(t' + t) \rangle$ 仍然成立

我们从光谱的定义式 (式5.26), 可以得到

$$\frac{I(\omega_{fi})}{I(\omega_{if})} = \frac{\rho_i}{\rho_f} = e^{\beta\hbar\omega_{fi}} \quad (5.30)$$

由于 $\omega_{fi} = -\omega_{if}$, 所以可以得到

$$e^{-\beta\hbar\omega} I(\omega) = I(-\omega) \quad (5.31)$$

这与前面所得到的经典情况下 Fourier 变换得到的频谱为偶函数的结论并不相同, 称为**细致平衡原理**. 经典极限下 $\hbar \rightarrow 0$, 光谱就变成了偶函数.

参考文献

- [1] 赵新生 and 蒋鸿. 中级物理化学 (第 2 版), pages 89–92. 北京大学出版社, 2019.

Chapter 6

Gauss 积分

6.1 20201106: Gauss 积分的计算

回顾一维 Gauss 积分^①的计算:

$$I = \int_0^{+\infty} e^{-ax^2} x^n dx \quad (6.1)$$

令 $t = ax^2$, 则 $dt = 2ax dx$ 所以

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{+\infty} e^{-t} \left(\frac{t}{a}\right)^{\frac{n}{2}} \frac{dt}{\sqrt{at}} \\ &= \frac{1}{2a^{\frac{n+1}{2}}} \int_0^{+\infty} e^{-t} t^{\frac{n-1}{2}} dt \\ &= \frac{\Gamma(\frac{n+1}{2})}{2a^{\frac{n+1}{2}}} \end{aligned} \quad (6.2)$$

利用一维 Gauss 积分的计算结果可以计算多维的 Gauss 积分. 先举一个最简单的例子, 其中应用的思想可以用于计算很多不同种类的 Gauss 积分:

$$I = \int e^{-x^t \mathbf{A} x} dx \quad (6.3)$$

^①事实上, 这种类型的积分是 Euler 最先通过将两个高斯函数相乘, 再进行极坐标变换算出来的, 按理来说应该称为“Euler 积分”

其中 \mathbf{A} 是正定实对称矩阵^②，根据线性代数中的定理， \mathbf{A} 可以在正交变换下对角化：

$$\mathbf{D} = \mathbf{S}^t \mathbf{A} \mathbf{S} \quad (6.4)$$

其中 \mathbf{S} 为正交矩阵，那么原积分可以表示为：

$$\begin{aligned} I &= \int e^{-(\mathbf{S}\mathbf{x})^t \mathbf{S}^t \mathbf{A} \mathbf{S} \mathbf{x}} d\mathbf{x} \\ &= \int e^{-(\mathbf{S}\mathbf{x})^t \mathbf{D} \mathbf{S}^t \mathbf{x}} d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (6.5)$$

做变量替换 $\mathbf{y} = \mathbf{S}^t \mathbf{x}$ ，利用重积分的换元：

$$\begin{aligned} I &= \int e^{-\mathbf{y}^t \mathbf{D} \mathbf{y}} \left| \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{y}} \right| d\mathbf{y} \\ &= \int e^{-\mathbf{y}^t \mathbf{D} \mathbf{y}} |\mathbf{S}| d\mathbf{y} \\ &= \prod_{j=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y_j^2 D_{jj}} dy_j \\ &= \prod_{j=1}^N \sqrt{\frac{\pi}{D_{jj}}} \\ &= \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{\sqrt{\det \mathbf{A}}} \end{aligned} \quad (6.6)$$

稍微复杂点的一个例子，Gauss 函数与二次型相乘：

$$I = \int \mathbf{x}^t \mathbf{B} \mathbf{x} e^{-\mathbf{x}^t \mathbf{A} \mathbf{x}} d\mathbf{x} \quad (6.7)$$

其中 \mathbf{A} 为正定实对称矩阵， \mathbf{B} 为实对称矩阵^③。仿照上一个例子将 \mathbf{A} 对角化，得到：

$$\mathbf{S}^t \mathbf{A} \mathbf{S} = \mathbf{D} \quad (6.8)$$

所以：

$$I = \int \mathbf{x}^t \mathbf{B} \mathbf{x} e^{-\mathbf{x}^t \mathbf{S} \mathbf{D} \mathbf{S}^t \mathbf{x}} d\mathbf{x} \quad (6.9)$$

对重积分进行换元 $\mathbf{y} = \mathbf{S}^t \mathbf{x}$ ：

$$d\mathbf{y} = \det \mathbf{S}^t d\mathbf{x} = d\mathbf{x} \quad (6.10)$$

^②这里必须要求 \mathbf{A} 是正定的，否则这个 Gauss 积分不收敛

^③任意二次型均可以表示为 $\mathbf{x}^t \mathbf{B} \mathbf{x}$ ，其中 \mathbf{B} 为对称矩阵。

原积分化为

$$I = \int \mathbf{y}^t \mathbf{S}^t \mathbf{B} \mathbf{S} \mathbf{y} e^{-\mathbf{y}^t \mathbf{D} \mathbf{y}} d\mathbf{y} \quad (6.11)$$

令 $\mathbf{E} = \mathbf{S}^t \mathbf{B} \mathbf{S}$, 于是

$$\begin{aligned} I &= \int \mathbf{y}^t \mathbf{E} \mathbf{y} e^{-\mathbf{y}^t \mathbf{D} \mathbf{y}} d\mathbf{y} \\ &= \int \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N E_{ij} y_i y_j e^{-\sum_{k=1}^N D_{kk} y_k^2} \prod_{k=1}^N dy_k \end{aligned} \quad (6.12)$$

可以将求和号放到积分外面, 可以分别计算每一个积分, 显然 $i \neq j$ 的项都是奇函数对全空间的积分, 得到的结果为 0, 只有 $i = j$ 的项会有贡献. 于是积分化简为^④:

$$\begin{aligned} I &= \int \sum_{i=1}^N E_{ii} y_i^2 e^{-\sum_{k=1}^N D_{kk} y_k^2} \prod_{k=1}^N dy_k \\ &= \prod_{k=1}^N \sqrt{\frac{\pi}{D_{kk}}} \sum_{i=1}^N \frac{E_{ii}}{2D_{ii}} \\ &= \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{2\sqrt{\det \mathbf{D}}} \text{Tr}(\mathbf{E} \mathbf{D}^{-1}) \end{aligned} \quad (6.13)$$

利用迹的性质进一步化简:

$$\det \mathbf{D} = \det \mathbf{S}^t \mathbf{A} \mathbf{S} = \det \mathbf{S} \mathbf{S}^t \mathbf{A} = \det \mathbf{A} \quad (6.14)$$

类似的:

$$\text{Tr}(\mathbf{E} \mathbf{D}^{-1}) = \text{Tr}(\mathbf{S}^t \mathbf{B} \mathbf{S} \mathbf{S}^t \mathbf{A}^{-1} \mathbf{T}) = \text{Tr}(\mathbf{S}^t \mathbf{B} \mathbf{A}^{-1} \mathbf{S}) = \text{Tr}(\mathbf{B} \mathbf{A}^{-1}) \quad (6.15)$$

所以:

$$I = \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{2\sqrt{\det \mathbf{A}}} \text{Tr}(\mathbf{B} \mathbf{A}^{-1}) \quad (6.16)$$

接下来尝试计算^⑤:

$$\mathbf{I} = \int \mathbf{x} \mathbf{x}^T e^{-\mathbf{x}^t \mathbf{A} \mathbf{x}} d\mathbf{x} \quad (6.17)$$

用相同的换元方法得到:

$$\mathbf{I} = \int \mathbf{S} \mathbf{y} \mathbf{y}^t \mathbf{S}^t e^{-\mathbf{y}^t \mathbf{D} \mathbf{y}} d\mathbf{y} \quad (6.18)$$

^④请仔细验证一下

^⑤注意这里是一个矩阵的积分, 很容易理解, 这相当于对每一个矩阵元积分

计算每个元素:

$$\begin{aligned}
 I_{ij} &= \int (\mathbf{S}\mathbf{y})_i (\mathbf{y}^t \mathbf{S}^t)_j e^{-\mathbf{y}^t \mathbf{D} \mathbf{y}} d\mathbf{y} \\
 &= \int \sum_{k=1}^N S_{ik} y_k \sum_{l=1}^N S_{jl} y_l e^{-\mathbf{y}^t \mathbf{D} \mathbf{y}} d\mathbf{y} \\
 &= \int \sum_{k,l=1}^N S_{ik} S_{jl} y_k y_l e^{-\mathbf{y}^t \mathbf{D} \mathbf{y}} d\mathbf{y}
 \end{aligned} \tag{6.19}$$

同样, 只有在 $k = l$ 的项对积分有贡献才有贡献, 那么:

$$\begin{aligned}
 I_{ij} &= \int \sum_{k=1}^N S_{ik} S_{jk} y_k^2 e^{-\mathbf{y}^t \mathbf{D} \mathbf{y}} d\mathbf{y} \\
 &= \prod_{l=1}^N \sqrt{\frac{\pi}{D_{ll}}} \sum_{k=1}^N S_{ik} S_{jk} \frac{1}{2D_{kk}} \\
 &= \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{2\sqrt{\det \mathbf{D}}} (\mathbf{S} \mathbf{D}^{-1} \mathbf{S}^t)_{ij} \\
 &= \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{2\sqrt{\det \mathbf{A}}} \mathbf{A}_{ij}^{-1}
 \end{aligned} \tag{6.20}$$

因此:

$$\mathbf{I} = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{2\sqrt{\det \mathbf{A}}} \mathbf{A}^{-1} \tag{6.21}$$

利用之前的计算结果, 可以得到一个有趣的结论:

$$\frac{\int e^{-\mathbf{x}^t \mathbf{A} \mathbf{x}} (\mathbf{x} \mathbf{x}^t) d\mathbf{x}}{\int e^{-\mathbf{x}^t \mathbf{A} \mathbf{x}} d\mathbf{x}} = \frac{1}{2} \mathbf{A}^{-1} \tag{6.22}$$

最为普遍的一类 Gauss 积分可以定义为:

$$I = \int e^{-\mathbf{x}^t \mathbf{A} \mathbf{x}} g(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \tag{6.23}$$

其中 $g(\mathbf{x})$ 可以取^⑥:

$$g(\mathbf{x}) = \begin{cases} \exp [-(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^t \mathbf{C} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)] \\ \exp [-V_0^t (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)] \\ (\mathbf{x}^t \mathbf{B} \mathbf{x}) \cdot (\mathbf{x}^t \mathbf{D} \mathbf{x}) \end{cases} \tag{6.24}$$

作业 10 第 4 次作业第 3 题: 计算正文中提到的 Gauss 积分

^⑥对于最一般的 $g(\mathbf{x})$, 此积分也可以计算, 感兴趣可以查阅相关资料

参考文献

Chapter 7

Hamilton 力学和量子力学的算符形式

7.1 20201109: 量子力学基本假设

从本节开始讨论量子力学。量子力学中第一个重要的概念是**态**。有了态我们可以进行测量，得到这个态的物理量。用 $|\psi\rangle$ 来表示态。

如何来描述这个态呢？我们可以选择一个空间进行描述。对于经典力学，我们之前选择了相空间。但对于量子力学，我们选择位置空间或者动量空间进行描述。如果选取位置空间，对这个态的描述为

$$\langle \mathbf{x} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{x}) \quad (7.1)$$

将这个函数称为**波函数**。如果选取动量空间，类似地可以描述为

$$\langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{p}) \quad (7.2)$$

量子力学中，位置空间和动量空间都是连续的。

我们也可以在离散的空间中描述态。态可以看作一个向量，它可以用一组基展开。回顾在线性代数中，

$$\mathbf{c} = \sum_n c_n \mathbf{e}_n \quad (7.3)$$

如果这组基是内积空间中的规范正交基，则

$$\mathbf{c} = \sum_n \mathbf{e}_n (\mathbf{e}_n^T \mathbf{c}) = \sum_n |n\rangle \langle n | \mathbf{c} \rangle \quad (7.4)$$

由此可见

$$\mathbf{I} = \sum_n |n\rangle\langle n| \quad (7.5)$$

在量子力学中，我们可以类似地描述态：

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (7.6)$$

物理量测量都是实数。物理量在量子力学中都对应一个算符，假设

$$\hat{A}|n\rangle = a_n |n\rangle \quad (7.7)$$

其中 a_n 为实数，那么 $|n\rangle$ 就是 \hat{A} 的一个本征态。我们可以把态对于 \hat{A} 的本征态来展开，得到

$$\hat{A}|\psi\rangle = \hat{A}\hat{I}|\psi\rangle = \hat{A}\sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle = \sum_n c_n a_n |n\rangle \quad (7.8)$$

可以计算出 \hat{A} 的平均值为

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}\rangle &= \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \\ &= \sum_n \langle n|c_n^* \sum_m c_m a_m |m\rangle \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m a_m \langle n|m\rangle \\ &= \sum_n |c_n|^2 a_n \end{aligned} \quad (7.9)$$

这里用到了

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$$

注意到 $|c_n|^2 \in [0, 1]$ ，且 $\sum_n |c_n|^2 = 1$ （我们总可以让这个态乘一个常数使该式成立，此时态也满足归一化条件 $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ ），所以可以认为这个态处于该本征态的概率。按照 Copenhagen 学派的观点，我们测量某一个物理量时这个态会坍塌到这个物理量的一个本征态，而 $|c_n|^2$ 反应了坍塌到第 n 个本征态的概率。

对于波函数 $\langle\mathbf{x}|\psi\rangle$ ，它的模方是在位置空间的概率密度。定义一个位置算符 $\hat{\mathbf{y}}$ 。应有

$$\hat{\mathbf{x}}|\mathbf{x}_0\rangle = \mathbf{x}_0|\mathbf{x}_0\rangle \quad (7.10)$$

其中态 $|\mathbf{x}_0\rangle$ 代表精确地处在 \mathbf{x}_0 位置的态。引入动量算符 $\hat{\mathbf{p}}$ ，同样有

$$\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{p}_0\rangle = \mathbf{p}_0|\mathbf{p}_0\rangle \quad (7.11)$$

类比在可数个物理量本征态下的展开，同样有

$$\hat{I} = \int |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}| d\mathbf{x} \quad (7.12)$$

于是对位置的测量应有

$$\hat{\mathbf{x}}|\psi\rangle = \int \hat{\mathbf{x}}|\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|\psi\rangle d\mathbf{x} = \int \mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|\psi\rangle d\mathbf{x} \quad (7.13)$$

同样，任意一个态可以展开到位置空间

$$|\psi\rangle = \int |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|\psi\rangle d\mathbf{x} \quad (7.14)$$

类似地得到位置的平均值为

$$\langle \psi | \hat{\mathbf{x}} | \psi \rangle = \int \mathbf{x} |\langle \mathbf{x} | \psi \rangle|^2 d\mathbf{x} \quad (7.15)$$

这就给出了波函数的概率诠释。

接下来讨论动量算符在位置空间的描述。假设

$$\langle \mathbf{x} | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle \quad (7.16)$$

如果选择

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \quad (7.17)$$

就得到

$$\langle \mathbf{x} | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \langle \mathbf{x} | \psi \rangle \quad (7.18)$$

有了位置算符和动量算符，我们可以讨论两个算符的对易

$$[\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{p}}] = \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{x}} \quad (7.19)$$

先计算

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}_0 | \hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{x}} | \psi \rangle &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_0} \langle \mathbf{x}_0 | \hat{\mathbf{x}} | \psi \rangle \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_0} (\mathbf{x}_0 \psi(\mathbf{x}_0)) \\ &= -i\hbar \psi(\mathbf{x}_0) - i\hbar \mathbf{x}_0 \frac{\partial \psi(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}_0} \end{aligned} \quad (7.20)$$

再计算

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{x}_0 | \hat{\mathbf{x}} \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle &= \mathbf{x}_0 \langle \mathbf{x}_0 | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle \\ &= -i\hbar \mathbf{x}_0 \frac{\partial \psi(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}_0}\end{aligned}\quad (7.21)$$

这两个式子相比较，得到

$$[\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar \quad (7.22)$$

此即 **Heisenberg** 不确定性原理。

7.2 20201113: 不确定性原理

总结一下量子力学的基本假设

1. 波函数：态 $|\psi\rangle$ 可以在位置空间描述 $\langle x | \psi \rangle$
2. 算符：物理量对应 Hermite 算符。
3. 测量：对某个态测量某个物理量，会得到其本征值。
4. 不确定性原理： $[\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar$

在量子力学中，位置空间、动量空间是连续的，时间也是连续的，并且认为质量不变。量子力学中，位置和动量都有对应的算符，但时间没有。

可以定义位置的量子涨落

$$\Delta x = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2} \quad (7.23)$$

同理可以定义动量的量子涨落

$$\Delta p = \sqrt{\langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2} \quad (7.24)$$

现在定义

$$\begin{aligned}\Delta \hat{x} &= \hat{x} - \langle \hat{x} \rangle \\ \Delta \hat{p} &= \hat{p} - \langle \hat{p} \rangle\end{aligned}\quad (7.25)$$

希望求出

$$\langle \Delta \hat{x}^2 \rangle \langle \Delta \hat{p}^2 \rangle \quad (7.26)$$

设

$$\begin{aligned}|\phi_x\rangle &= \Delta \hat{x}^2 |\psi\rangle \\ |\phi_p\rangle &= \Delta \hat{p}^2 |\psi\rangle\end{aligned}\quad (7.27)$$

于是

$$\langle \Delta \hat{x}^2 \rangle \langle \Delta \hat{p}^2 \rangle = \langle \phi_x | \phi_x \rangle \langle \phi_p | \phi_p \rangle \quad (7.28)$$

考察

$$|\langle \phi_x | \phi_p \rangle| = |\mathbf{a}^\dagger \mathbf{b}| = |\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \cos \theta \leq |\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \quad (7.29)$$

应有

$$\begin{aligned} \langle \Delta \hat{x}^2 \rangle \langle \Delta \hat{p}^2 \rangle &= \langle \phi_x | \phi_x \rangle \langle \phi_p | \phi_p \rangle \\ &\geq |\langle \phi_x | \phi_p \rangle|^2 \\ &= |\langle \psi | \Delta \hat{x} \Delta \hat{p} | \psi \rangle|^2 \end{aligned} \quad (7.30)$$

所以只需要求出

$$\Delta \hat{x} \Delta \hat{p} = \frac{1}{2} ([\Delta \hat{x}, \Delta \hat{p}] + \{\Delta \hat{x}, \Delta \hat{p}\}) \quad (7.31)$$

其中反对易关系

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \quad (7.32)$$

因此

$$|\langle \psi | \Delta \hat{x} \Delta \hat{p} | \psi \rangle|^2 = \frac{1}{4} |\langle \psi | [\Delta \hat{x}, \Delta \hat{p}] | \psi \rangle + \langle \psi | \{\Delta \hat{x}, \Delta \hat{p}\} | \psi \rangle|^2 \quad (7.33)$$

注意

$$[\Delta \hat{x}, \Delta \hat{p}] = [\hat{x} - \langle \hat{x} \rangle, \hat{p} - \langle \hat{p} \rangle] = [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad (7.34)$$

上面就是一个复数模的平方，得到

$$|\langle \psi | \Delta \hat{x} \Delta \hat{p} | \psi \rangle|^2 = \frac{\hbar^2}{4} + \frac{1}{4} |\langle \psi | \{\Delta \hat{x}, \Delta \hat{p}\} | \psi \rangle|^2 \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (7.35)$$

这是不确定性原理的另一种表述形式。

现在来在位置空间描述动量本征态，即求出 $\langle x | p \rangle$ 。这表示动量精确地处在 p 时，在位置空间的描述。显然地，它满足

$$\langle x | \hat{p} | p \rangle = p \langle x | p \rangle \quad (7.36)$$

由此可知

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x | p \rangle = p \langle x | p \rangle \quad (7.37)$$

解这个常微分方程，得到

$$\langle x | p \rangle = C e^{\frac{ipx}{\hbar}} \quad (7.38)$$

C 由归一化条件决定。首先考虑

$$\langle p' | p_0 \rangle = \delta(p' - p_0) \quad (7.39)$$

这是因为

$$|p_0\rangle = \int |p\rangle \langle p|p_0\rangle dp \quad (7.40)$$

显然 δ 函数满足这个要求。又

$$\langle p'|p_0\rangle = \delta(p' - p_0) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{\frac{i(p-p_0)x}{\hbar}} dx \quad (7.41)$$

并且

$$\begin{aligned} \langle p'|p_0\rangle &= \int \langle p'|x\rangle \langle x|p_0\rangle dx \\ &= \int (\langle x|p'\rangle)^* \langle x|p_0\rangle dx \\ &= C^* C \int e^{\frac{i(p_0-p')x}{\hbar}} dx \end{aligned} \quad (7.42)$$

所以,

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (7.43)$$

这样就得到

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ipx}{\hbar}} \quad (7.44)$$

并由此可以得到

$$\langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \quad (7.45)$$

作业 11 第 5 次作业第 1 题: 计算动量空间的位置算符。

作业 12 第 5 次作业第 2 题: δ 函数算符问题。

7.3 20201116: 一维无限深势阱

考虑动能算符和动量算符的对易关系,

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{p}\right] = 0 \quad (7.46)$$

事实上可以证明

$$[f(\hat{A}), g(\hat{A})] = 0 \quad (7.47)$$

作业 13 第 6 次作业第 1 题 (I): 证明上述结论。

如果

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$$

并设 $|\phi_n\rangle$ 是 \hat{A} 的一个本征态

$$\hat{A}|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle$$

那么

$$\hat{A}\hat{B}|\phi_n\rangle = \hat{B}\hat{A}|\phi_n\rangle = a_n\hat{B}|\phi_n\rangle$$

这说明, 如果 \hat{A}, \hat{B} 对易, 则 $\hat{B}|\phi_n\rangle$ 必然是 \hat{A} 的本征态, 且本征值为 a_n 。如果不简并, 那么 $\hat{B}|\phi_n\rangle$ 一定是 ϕ_n 的一个倍数, 即

$$\hat{B}|\phi_n\rangle = b_n|\phi_n\rangle \quad (7.48)$$

对于简并的情况, $\hat{B}|\phi_n\rangle$ 只能是所有本征值为 a_n 的本征态的线性组合。也就是说, 如果

$$\hat{A}|\phi_{n+m}\rangle = a_n|\phi_{n+m}\rangle, \quad m = 0, \dots, k$$

并且 \hat{A}, \hat{B} 对易, 那么

$$\hat{B}|\phi_n\rangle = \sum_{m=0}^k c_m |\phi_{n+m}\rangle$$

我们可以再将一个 \hat{B} 算符作用上来, 得到

$$\hat{B}\hat{A} \sum_{m=0}^k c_m |\phi_{n+m}\rangle = \hat{A}\hat{B} \sum_{m=0}^k c_m |\phi_{n+m}\rangle = \hat{A} \sum_{m=0}^k c'_m |\phi_{n+m}\rangle$$

在简并的情况下, 可以通过构造得到 \hat{B} 的本征态。这是因为 \hat{B} 是一个 Hermite 算符, 可以对角化:

$$U^\dagger \hat{B} U = \Lambda$$

可以得到其本征态。

我们已经讨论过动能算符和动量算符是对易的, 如果

$$E_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

那么

$$p = \pm \sqrt{2mE_0}$$

就是动能算符的两个本征态。也就是说,

$$\frac{p_0^2}{2m}|\psi\rangle = \frac{\hat{p}^2}{2m}(c_+|p_0\rangle + c_-|p_0\rangle)$$

现在求解一维无限深势阱的能量本征态。其势能算符为

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x \in [-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}] \\ \infty, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (7.49)$$

Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \quad (7.50)$$

波函数只能在 $[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$ 区间内, 并且边界条件给出

$$\begin{aligned} \phi(x = -\frac{L}{2}) &= 0 \\ \phi(x = \frac{L}{2}) &= 0 \end{aligned} \quad (7.51)$$

应有

$$\begin{aligned} \phi_n(x) &= c_+\langle x|p_n\rangle + c_-\langle x|p_n\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}(c_+e^{\frac{ixp_n}{\hbar}} + c_-e^{-\frac{ixp_n}{\hbar}}) \end{aligned} \quad (7.52)$$

再加上边界条件

$$\begin{aligned} c_+e^{\frac{iLp_n}{2\hbar}} + c_-e^{-\frac{iLp_n}{2\hbar}} &= 0 \\ c_+e^{-\frac{iLp_n}{2\hbar}} + c_-e^{\frac{iLp_n}{2\hbar}} &= 0 \end{aligned} \quad (7.53)$$

又有归一化条件

$$\langle \phi_n | \phi_n \rangle = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} |\phi_n(x)|^2 dx = 1 \quad (7.54)$$

定义算符 \hat{B} 满足

$$\langle x | \hat{B} | p \rangle = \langle x + \lambda | p \rangle$$

由于

$$\langle x | \hat{B} | p \rangle = \langle x + \lambda | p \rangle = \frac{e^{\frac{i(x+\lambda)p}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (7.55)$$

显然地, 应有

$$\hat{B} = e^{\frac{i\lambda\hat{p}}{\hbar}} \quad (7.56)$$

这个算符称为**平移算符**。左矢形式表达为

$$\langle x | e^{\frac{i\lambda\hat{p}}{\hbar}} = \langle x + \lambda |$$

右矢形式表达为

$$e^{-\frac{i\lambda\hat{p}}{\hbar}} |x\rangle = |x + \lambda\rangle$$

我们使用平移算符，将一维势阱的体系作平移，将波函数平移到 $[0, \frac{L}{2}]$ 的位置上。此时体系满足

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x \in [0, L] \\ \infty, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (7.57)$$

由边界条件

$$\begin{aligned} \phi(0) &= 0 \\ \phi(L) &= 0 \end{aligned} \quad (7.58)$$

得到

$$\begin{aligned} c_+ + c_- &= 0 \\ c_+ e^{\frac{iLp_n}{\hbar}} + c_- e^{-\frac{iLp_n}{\hbar}} &= 0 \end{aligned} \quad (7.59)$$

将前一个式子代入后一个，得到

$$c_+ e^{\frac{iLp_n}{\hbar}} - c_+ e^{-\frac{iLp_n}{\hbar}} = 0$$

于是

$$2ic_+ \sin \frac{Lp_n}{\hbar} = 0 \quad (7.60)$$

但是 $c_+ \neq 0$ （否则得到零解），所以

$$\frac{Lp_n}{\hbar} = n\pi \quad (7.61)$$

即

$$p_n = \frac{n\pi\hbar}{L}$$

c_+ 的选择取决于归一化条件，

$$\int_0^L |c|^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1$$

算出

$$c = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

于是，一维无限深势阱的解为

$$\langle x | \phi_n \rangle = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

本征值为

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2$$

平移回来，得到

$$\langle x | \phi_n \rangle = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left(\frac{n\pi}{L} \left(x + \frac{L}{2} \right) \right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

本征值和平移前一样。

作业 14 第 5 次作业第 3 题 (1)：一维无限深势阱能量本征态在动量空间的表示。

作业 15 第 6 次作业第 1 题 (2)：动量平移算符。

7.4 20201120：一维势阱求解自由粒子问题

上一节在求解一维无限深势阱的过程中，引入了平移算符。我们想要了解 $e^{\frac{i\lambda\hat{p}}{\hbar}} \hat{H} e^{-\frac{i\lambda\hat{p}}{\hbar}}$ 的性质。显然地，这是一个 Hermite 算符，并且新的算符和原来的 Hamilton 算符 \hat{H} 有相同的本征值。这是因为我们只改变了坐标的选取。

作业 16 第 6 次作业第 1 题 (2)：证明这个结论。

现在想要来模拟自由粒子，只需要让 $L \rightarrow \infty$ 。对于自由粒子，如果给定温度 T ，动量应当满足 Boltzmann 分布：

$$\rho(p) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}$$

计算能量的平均值

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2\beta}$$

如果

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = \epsilon_n|\phi_n\rangle$$

那么显然有

$$f(\hat{H})|\phi_n\rangle = f(\epsilon_n)|\phi_n\rangle$$

定义 Boltzmann 算符 $e^{-\beta\hat{H}}$ ，并且定义配分函数为

$$Z = \text{Tr } e^{-\beta\hat{H}} = \sum_n \langle n | e^{-\beta\hat{H}} | n \rangle = \sum_n e^{-\beta\epsilon_n}$$

那么这个配分函数是否收敛呢？

$$Z = \sum_n e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2}$$

定义 $x_n = \frac{n}{L}$, 于是 $\Delta x = \frac{1}{L}$. 由此可以将求和变成积分。

$$\begin{aligned} Z &= L \sum_n \Delta x e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2 x^2}{2m}} \\ &= L \int_0^{+\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2 x^2}{2m}} dx \\ &= L \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}} \end{aligned} \quad (7.62)$$

或者我们定义

$$\text{Tr } e^{-\frac{\beta \hat{p}^2}{2m}} = \int e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \langle p|p \rangle dp$$

发现这里并不好处理，只能知道该值为 ∞ , 但不能给出具体的表达形式。这就是我们使用一维无限深势阱来近似自由粒子的原因。

有了一维形式的配分函数，类比得到三维粒子为

$$Z = V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

有了配分函数可以得到一维情况下能量的平均值：

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\text{Tr} (e^{-\beta \hat{H}} \hat{H})}{Z} = \frac{\sum_n \epsilon_n e^{-\beta \epsilon_n}}{\sum_n e^{-\beta \epsilon_n}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (7.63)$$

将配分函数代入得到

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{1}{2\beta}$$

该结果和经典情况得到的结果是一致的。得到结论，自由粒子的体系经典和量子力学的结果是一致的。

作业 17 第 5 次作业第 3 题 (3)：能量涨落的计算

作业 18 第 5 次作业第 3 题 (4)：比热的计算

作业 19 第 5 次作业第 3 题 (5)：用一维势阱求解共轭体系

7.5 20201123：用一维势阱模型展开其他势能体系

我们解出了一维势阱能量本征态在位置空间的描述，现在要求在动量空间的描述：

$$\langle p|\phi_n\rangle = \int \langle p|x\rangle \langle x|\phi_n\rangle dx$$

两个有限维矩阵乘积的求迹：

$$\text{Tr}(\mathbf{AB}) = \text{Tr}(\mathbf{BA}) \quad (7.64)$$

证明是显然的，只需要直接展开

$$\text{Tr}(\mathbf{AB}) = \sum_i (\mathbf{AB})_{ii} = \sum_i \sum_k a_{ik} b_{ki} = \sum_k \sum_i b_{ki} a_{ik} = \sum_k (\mathbf{BA})_{kk} = \text{Tr}(\mathbf{BA}) \quad (7.65)$$

但对于无限维的，必须保证二重级数绝对收敛才能够交换次序才能成立。

作业 20 第 5 次作业第 3 题 (2)：位置算符和动量算符乘积交换后迹是否相等？

一维无限深势阱的能级差会随着 n 的增大而增大。

$$\Delta\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 (2n+1)$$

虽然如此，我们仍可以用一维无限深势阱的能量本征态来对其他的体系进行研究。比如一个势能算符为 \hat{V}' 时，势能矩阵元为

$$\langle \phi_k | \hat{V}' | \phi_n \rangle = \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} \phi_k^*(x) V(x) \phi_n(x) dx$$

但是动能算符和原来是一样的。

$$\langle \phi_k | \frac{\hat{p}^2}{2m} | \phi_n \rangle = \delta_{kn} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 n^2$$

由此可以得到 Hamilton 算符的矩阵元 $\langle \phi_k | \hat{H} | \phi_n \rangle$ ，将它对角化就可以用来展开其他势能下的能量本征态。

作业 21 第 6 次作业第 2 题：用一维无限深势阱展开一维谐振子的能量本征态和四次势的本征态。

我们进入下一个话题：求解一维谐振子体系。一维谐振子的势能函数为

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

Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2$$

类比复数域的

$$a^2 + b^2 = (a + bi)(a - bi)$$

对于数字这样分解是可以的，但是对于算符来说，只有对易的算符才成立。先考虑数字的情况

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{p}{\sqrt{m}} + i\sqrt{m}\omega x\right)\left(\frac{p}{\sqrt{m}} - i\sqrt{m}\omega x\right)$$

可以先把能量 $\hbar\omega$ 提出来，这样就可以操作里面的没有量纲的算符，会更方便一些。

7.6 20201127：一维谐振子的求解（1）

继续讨论一维谐振子的求解问题。定义算符

$$\hat{c} = \frac{\hat{p}}{\sqrt{2m}} + i\sqrt{\frac{m}{2}}\omega\hat{x}$$

算符的对易满足如下性质：

$$\begin{aligned}\hat{A} + \hat{B}, \hat{C} &= [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}] \\ [\alpha\hat{A}, \beta\hat{B}] &= \alpha\beta[\hat{A}, \hat{B}] \\ [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}\end{aligned}\tag{7.66}$$

作业 22 第 6 次作业第 3 题 (1)：证明上述结论

可以计算

$$\begin{aligned}
 \hat{c}, \hat{c}^\dagger t &= [d_1 \hat{p} + i d_2 \hat{x}, d_1 \hat{p} - i d_2 \hat{x}] \\
 &= [d_1 \hat{p}, d_1 \hat{p} - i d_2 \hat{x}] + [i d_2 \hat{x}, d_1 \hat{p} - i d_2 \hat{x}] \\
 &= [d_1 \hat{p}, -i d_2 \hat{x}] + [i d_2 \hat{x}, d_1 \hat{p}] \\
 &= -i d_1 d_2 [\hat{p}, \hat{x}] + i d_1 d_2 [\hat{x}, \hat{p}] \\
 &= -2 d_1 d_2 \hbar \\
 &= -\hbar \omega
 \end{aligned} \tag{7.67}$$

为了让算符无量纲化, 定义

$$\hat{a} = \frac{\hat{c}}{\sqrt{\hbar \omega}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{p}}{\sqrt{m \hbar \omega}} + i \sqrt{\frac{m \omega}{\hbar}} \hat{x} \right) \tag{7.68}$$

作业 23 第 6 次作业第 3 题 (2): 证明 $\hat{a}\hat{a}^\dagger$ 和 $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ 都是 *Hermite* 算符。

显然

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = -1$$

可以用 \hat{a} 写出 **Hamilton** 算符:

$$\hat{H} = \frac{\hbar \omega}{2} (\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a})$$

可以计算

$$\begin{aligned}
 \hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}\hat{a}^\dagger t &= \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}\hat{a}^\dagger] + [\hat{a}^\dagger, \hat{a}\hat{a}^\dagger] \hat{a} \\
 &= \hat{a}^\dagger \hat{a} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] + [\hat{a}^\dagger, \hat{a}] \hat{a}^\dagger \hat{a} \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{7.69}$$

作业 24 第 6 次作业第 3 题 (3): 证明

$$\hat{H} = \frac{\hbar \omega}{2} (\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a})$$

上面结果也给出了

$$\hat{a}^\dagger\hat{a} = \hat{a}\hat{a}^\dagger + 1$$

于是

$$\hat{H} = \hbar \omega \left(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \frac{1}{2} \right)$$

现在定义

$$\hat{b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + \frac{i\hat{p}}{\sqrt{m\omega\hbar}} \right)$$

用相同的方法得到

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2} \right)$$

并且

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1$$

定义

$$\hat{N} = \hat{b}^\dagger \hat{b}$$

于是

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right)$$

因此

$$[\hat{N}, \hat{H}] = 0$$

两个对易的算符有相同的本征态。假设

$$\hat{N}|\phi_n\rangle = \lambda_n|\phi_n\rangle$$

则

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |\phi_n\rangle = \left(\lambda_n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |\phi_n\rangle \quad (7.70)$$

并且

$$\langle \phi_n | \hat{N} | \phi_n \rangle = \lambda_n \langle \phi_n | \phi_n \rangle = \lambda_n$$

而

$$\langle \phi_n | \hat{N} | \phi_n \rangle = \langle \phi_n | \hat{b}^\dagger \hat{b} | \phi_n \rangle = \lambda_n$$

令

$$|\psi_n\rangle = \hat{b}|\phi_n\rangle$$

那么

$$\langle \phi_n | \hat{N} | \phi_n \rangle = \langle \phi_n | \hat{b}^\dagger \hat{b} | \phi_n \rangle = \langle \psi_n | \psi_n \rangle = \lambda_n \geq 0$$

这样证明了 \hat{N} 的本征值必然是非负数。

那么 $|\psi_n\rangle$ 是否仍然是 \hat{N} 的本征态呢？计算

$$\hat{N}|\psi_n\rangle = \hat{b}^\dagger \hat{b}^2 |\phi_n\rangle = (\hat{b} \hat{b}^\dagger \hat{b} - \hat{b}) |\phi_n\rangle = \hat{b}(\hat{N} - \hat{I}) |\phi_n\rangle = (\lambda_n - 1) \hat{b} |\phi_n\rangle = (\lambda_n - 1) |\psi_n\rangle \quad (7.71)$$

这说明 \hat{b} 作用于 \hat{N} 的本征态以后得到的态仍然是 \hat{N} 的本征态，且本征值减少 1。于是可以设

$$\hat{b}|\phi_n\rangle = |\psi_n\rangle = \sqrt{\lambda_n}|\phi_m\rangle$$

将 \hat{N} 作用上来，得到

$$\hat{N}\sqrt{\lambda_n}|\phi_m\rangle = \sqrt{\lambda_n}(\lambda_n - 1)|\phi_m\rangle$$

这构造了一个循环，将 \hat{b} 作用在 \hat{N} 的本征态上，得到一个新的 \hat{N} 的本征态，且 \hat{N} 的本征值减少 1，并且它仍然是非负的。依次类推，总会有一个态 \hat{N} 的本征值为 0，且 \hat{N} 的本征值都是整数。如果 \hat{N} 的本征值为 0，此时如果再用 \hat{b} 作用，则得到零向量。所以

$$\hat{N}|\phi_n\rangle = n|\phi_n\rangle$$

故将 \hat{N} 称为数值算符。

7.7 20201130：一维谐振子的求解（2）

一维谐振子在通过 \hat{b} 算符的作用时， \hat{N} 的本征值下降 1，故吧 \hat{b} 称为下降算符。最终本征值下降到 0 时，应有

$$\hat{b}|\phi_0\rangle = 0$$

可以推出

$$\hat{N}|\phi_0\rangle = 0$$

求解

$$\langle x|\hat{b}|\phi_0\rangle = 0$$

将 \hat{b} 的定义代入，得到

$$\langle x|\sqrt{\frac{1}{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x} + \frac{i\hat{p}}{\sqrt{m\omega\hbar}}\right)|\phi_0\rangle = 0 \quad (7.72)$$

解得

$$\langle x|\phi_0\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

求出基态的能量

$$\hat{H}|\phi_0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega|\phi_0\rangle$$

基态也有一定的能量，称为零点能。

现在研究一下 \hat{b}^\dagger 作用于 \hat{N} 的本征态上。

$$\hat{N}\hat{b}^\dagger|\phi_n\rangle = (\hat{b}^\dagger\hat{b})\hat{b}^\dagger|\phi_n\rangle = \hat{b}^\dagger(\hat{b}^\dagger\hat{b} + \hat{I})|\phi_n\rangle = (\lambda_n + 1)\hat{b}^\dagger|\phi_n\rangle \quad (7.73)$$

所以, \hat{b}^\dagger 作用在 \hat{N} 的本征态上还会得到 \hat{N} 的本征态, 会使得 \hat{N} 的本征值上升 1, 于是将 \hat{b}^\dagger 称为**上升算符**。

同理可以得到

$$\hat{b}^\dagger|\phi_n\rangle = \sqrt{\lambda_n + 1}|\phi_{n+1}\rangle$$

如果想要得到各个激发态的波函数, 可以通过用 \hat{b}^\dagger 不断作用在基态的波函数上面:

$$|\phi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\hat{b}^{\dagger n}|\phi_0\rangle$$

作业 25 第 6 次作业第 4 题: 求出一维谐振子的第 n 个能级的波函数及其势能。

7.8 20201204: 时间演化算符

前面我们用一维无限深势阱来展开不同的势能函数, 有了一维谐振子的解我们也可以用一维谐振子的解来展开其他势能函数的情况。

有了一维谐振子的解, 我们可以拓展到多维, 类比之前的简谐振动分析, 得到能量的本征值为

$$E = \sum_{j=1}^F \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j$$

在简正坐标下的波函数为

$$\langle \mathbf{Q} | \psi \rangle = \prod_{j=1}^F \langle Q_j | \phi_{n_j} \rangle$$

其中

$$\langle Q_j | \phi_{n_j} \rangle = \left(\frac{\omega_j}{\pi \hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\omega_j}{2\hbar} Q_j^2}$$

注意此处没有质量, 因为它被概率在简正坐标变换时引入的 **Jacobi** 行列式约掉了。

如果 Hamilton 函数为两个 Hamilton 函数之和

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

设它们本征态为 $\phi_{n_1}^{(1)}$ 和 $\phi_{n_2}^{(2)}$ 于是

$$\hat{H}|\phi_{n_1}^{(1)}\rangle|\phi_{n_2}^{(2)}\rangle = \epsilon_{n_1}|\phi_{n_1}^{(1)}\rangle \otimes |\phi_{n_2}^{(2)}\rangle + \epsilon_{n_2}|\phi_{n_2}^{(2)}\rangle \otimes |\phi_{n_1}^{(1)}\rangle = (\epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2})|\phi_{n_1}^{(1)}\rangle \otimes |\phi_{n_2}^{(2)}\rangle$$

更普遍地, 对于多维谐振子, 应有

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^F \hat{H}_j$$

其中

$$\hat{H}_j = \frac{1}{2}\hat{P}_j^2 + \frac{1}{2}\omega_j^2 Q_j^2$$

如果我们已知了

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = \epsilon_n|\phi_n\rangle$$

那么

$$\mathbf{e}^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}|\phi_n\rangle = \mathbf{e}^{-\frac{i\epsilon_n t}{\hbar}}|\phi_n\rangle$$

含时的 Schrodinger 方程为

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

注意时间在量子力学中并没有算符, 而是一个参量。由含时的 Schrodinger 方程可以推出

$$\mathbf{e}^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}|\psi(0)\rangle = |\psi(t)\rangle$$

所以把 $\mathbf{e}^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}$ 称为**时间演化算符**。可以得到任意物理量在时间 t 的平均值

$$\langle \hat{B}(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{B} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | \mathbf{e}^{\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \hat{B} \mathbf{e}^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | \psi(0) \rangle$$

定义 $\mathbf{e}^{\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \hat{B} \mathbf{e}^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}$ 为算符 \hat{B} 的 **Heisenberg 算符**.

时间演化算符可以写在能量本征态上

$$\mathbf{e}^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} = \sum_n \mathbf{e}^{-\frac{i\epsilon_n t}{\hbar}} |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$$

代入, 得到

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{B}(t) \rangle &= \langle \psi(t) | \hat{B} | \psi(t) \rangle \\
 &= \langle \psi(0) | e^{\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \hat{B} e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | \psi(0) \rangle \\
 &= \langle \psi(0) | \sum_n e^{\frac{i\epsilon_n t}{\hbar}} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \hat{B} | \sum_m e^{-\frac{i\epsilon_m t}{\hbar}} |\phi_m\rangle \langle \phi_m| \psi(0) \rangle \\
 &= \sum_{m,n} \langle \psi(0) | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \hat{B} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \psi(0) \rangle e^{\frac{i(\epsilon_n - \epsilon_m)t}{\hbar}}
 \end{aligned} \tag{7.74}$$

作业 26 第 7 次作业第 1 题: 高维谐振子 t 时刻的物理量

7.9 20201207: 一维谐振子经典和量子处理的比较

作业 27 第 7 次作业第 2 题: 高维谐振子的时间自关联函数计算

光谱的定义为

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \hat{A}(0) \hat{A}(t) \rangle e^{\frac{i\omega t}{\hbar}} dt$$

如果 $\hat{A} = \hat{M}$ 则为红外光谱; 如果 $\hat{A} = \hat{\beta}$ 则为 Raman 光谱。

我们比较一下谐振子的经典和量子描述。经典配分函数为

$$Z_{cl} = \int e^{-\beta H(x,p)} \frac{dx dp}{2\pi\hbar} = \frac{1}{\beta\hbar\omega}$$

量子体系的配分函数为

$$Z_Q = \text{Tr} e^{-\beta\hat{H}} = \sum_n e^{-\beta\epsilon_n} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}}$$

这两个结果在 $\beta\hbar\omega \rightarrow 0$ 时是一致的。如果 $\beta \rightarrow 0$ 则对应高温极限; $\hbar \rightarrow 0$ 对应经典极限; $\omega \rightarrow 0$ 对应能级差很小, 也逼近经典情况。根据 $m\omega^2 = k$, 增大约化质量会使得 ω 减小, 这就是同位素效应。

有了配分函数就可以求出各个热力学函数。定义

$$u = \beta\hbar\omega$$

自由能为

$$\begin{aligned} F_{\text{cl}} &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_{\text{cl}} = \frac{1}{\beta} \ln u \\ F_{\text{Q}} &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_{\text{Q}} = \frac{1}{\beta} \ln \sinh \frac{u}{2} + \frac{\ln 2}{\beta} \end{aligned} \quad (7.75)$$

熵为

$$\begin{aligned} S_{\text{cl}} &= -\left(\frac{\partial F_{\text{cl}}}{\partial T}\right)_V = -k_B \ln u + k_B \\ S_{\text{Q}} &= -\left(\frac{\partial F_{\text{Q}}}{\partial T}\right)_V = -k_B \ln \sinh \frac{u}{2} + \frac{k_B u}{2} \coth \frac{u}{2} - k_B \ln 2 \end{aligned} \quad (7.76)$$

内能为

$$\begin{aligned} U_{\text{cl}} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{cl}} = \frac{1}{\beta} \\ U_{\text{Q}} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{Q}} = \frac{u}{2\beta} \coth \frac{u}{2} \end{aligned} \quad (7.77)$$

热容为

$$\begin{aligned} C_{V\text{cl}} &= -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial U_{\text{cl}}}{\partial T}\right) = k_B \\ C_{V\text{Q}} &= -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial U_{\text{Q}}}{\partial T}\right) = k_B \frac{\left(\frac{u}{2}\right)^2}{\sinh^2 \frac{u}{2}} \end{aligned} \quad (7.78)$$

定义量子校正因子

$$Q\left(\frac{u}{2}\right) = \frac{u}{2} \coth \frac{u}{2}$$

于是

$$\langle \hat{H} \rangle = U = \frac{Q\left(\frac{u}{2}\right)}{\beta}$$

当 $u \rightarrow 0$, $Q\left(\frac{u}{2}\right) \rightarrow 1$, 接近经典结果; 当 $u \rightarrow +\infty$, $\frac{Q\left(\frac{u}{2}\right)}{\frac{u}{2}} \rightarrow 1$, 于是

$$U \rightarrow \frac{\hbar\omega}{2}$$

能量即为零点能, 即都聚集在基态。

对于热容, 如果 $u \rightarrow +\infty$ 则有 $C_V \rightarrow 0$

参考文献

Chapter 8

Lagrange 力学和量子力学的路径积分形式

8.1 作用量与 Lagrange 力学

在前一章我们已经讨论了很多关于基于哈密顿力学的量子力学,但这不是量子力学唯一的表示形式. 在经典力学,除了可以用基于哈密顿量的 Hamilton 力学描述力学体系,还可以使用 Lagrange 力学作为一种完全等效的描述手段. 在探索量子力学的其他的表示方法之前,先回顾一下经典力学中除 Hamilton 力学之外其他的两种描述力学系统的手段: Lagrange 力学,或者 Hamilton-Jacobi 方程.

8.1.1 最小作用量原理

在本讲义的最开始就已经给出了 Hamilton 力学中的 Hamilton 正则方程,并且省略了推导过程,这里就来填这个坑.

首先需要给出描述经典力学中最为重要的力学原理, **最小作用量原理**. 它完全概括了经典力学体系的运动规律.

定律 1 (最小作用量原理) 力学体系有一个与其运动相关的物理量称为作用量 S , 它是一个洛伦兹标量. 如果一个力学体系在给定时刻 t_1 和 t_2 分别由给定的广义坐标 $q^{(1)}$ 与 $q^{(2)}$ 描写, 则该力学系统的作用量 S 可以表达为联结这两个位型之间各种可能轨迹的泛函.

$$S[q(t)] = \int_{t_1}^{t_2} L(q(t), \dot{q}(t), t) dt \quad (8.1)$$

这里的函数 $L(q, \dot{q}, t)$ 称为系统的拉格朗日量, 该力学体系在时刻 t_1 和 t_2 之间联结广义坐标 $q^{(1)}$ 与 $q^{(2)}$ 的真实运动轨迹就是使作用量 S 的一阶变分 $\delta S = 0$ 的轨迹 [4].

这是一个原理, 这意味着它不是通过推到得出来的. 就如同电磁学中的麦克斯韦尔方程式, 统计热力学中的各态历经原理一样, 它们的正确性是由它们推论的正确性保证的.

8.1.2 Lagrange 力学

接着来讨论有关与泛函和变分的问题. 泛函可以认为是一个函数空间到 \mathbb{R} 的映射, 它的自变量是一个函数^①. 假设系统真实运动轨迹是 $\mathbf{q}_c(t)$, 显然有 $\mathbf{q}_c(t_1) = \mathbf{q}^{(1)}$, $\mathbf{q}_c(t_2) = \mathbf{q}^{(2)}$. 考虑一个对真实运动轨迹的一个微小偏离 $\delta\mathbf{q}(t)$, 且在这里我们要求这个微小的偏离满足 $\delta\mathbf{q}(t_1) = \delta\mathbf{q}(t_2) = 0$. 这个对真实轨迹的微小偏离在数学上称为变分.

最小作用量原理要求 $\delta S = 0$, 那么首先根据定义写下 δS

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} L(\mathbf{q}_c - \delta\mathbf{q}(t_1), \dot{\mathbf{q}}_c - \delta\dot{\mathbf{q}}(t_1), t) dt - \int_{t_1}^{t_2} L(\mathbf{q}_c, \dot{\mathbf{q}}_c, t) dt \quad (8.2)$$

使得 $\delta\mathbf{q}$ 为无穷小量, 则可以得到^②

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} dt \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right) \quad (8.3)$$

注意到, 通过分部积分

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i \right) - \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i \quad (8.4)$$

可以得到

$$\delta S = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i \Big|_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} dt \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i = 0 \quad (8.5)$$

在端点处我们要求过 $\delta\mathbf{q}(t_1) = \delta\mathbf{q}(t_2) = 0$, 所以上式中第一项为 0. 由于第二项对于任意的 $\delta q_i(t)$ 都必须成立, 而且各个 $\delta q_i(t)$ 都是完全独立的变分, 所以唯一的可能就是上式中的括号等于 0. 于是我们推出了在 Lagrange 力学中描述运动的方程, Euler-Lagrange 方程

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, f. \quad (8.6)$$

其中 f 为系统的自由度.

拉格朗日量在 Lagrange 力学中处于中心地位, 它描述了体系全部的经典力学性质. 对于非相对论的力学体系, 拉格朗日量可以写为动能减去势能 $L = K - V$. 在一些坐标系下动能可能

^① 在这里我并不想给出泛函与泛函微分在数学上严格的定义, 读者可以自行寻找相关参考书籍.

^② 这里使用了爱因斯坦求和规定, 即隐含一个对相同指标 (这里是 i) 的求和号. 笔者认为这种表达比使用向量表示更不容易出错, 缺点在于指标太多的时候可能没法很好地把式子整理得很好看. (但以笔者的微积分的数理基础, 用向量表示可能会推错式子)

有些非常繁杂的表达式, 而势能仅依赖于广义坐标与时间. 拉格朗日量的形式如下

$$L = \frac{M_{ij}(\mathbf{q})}{2} \dot{q}_i \dot{q}_j - V(\mathbf{q}, t) \quad (8.7)$$

并定义广义动量为

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = M_{ij}(\mathbf{q}) \dot{q}_j \quad (8.8)$$

* * *

考虑拉格朗日量对时间的全导数

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + p_i \ddot{q}_i + \dot{p}_i \dot{q}_i = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{d(p_i \dot{q}_i)}{dt} \quad (8.9)$$

如果拉格朗日量不显含时间, 那么定义系统的守恒量 $E = p_i \dot{q}_i - L$ 是能量. 受到系统能量的启发, 对拉格朗日量进行勒让德变换, 定义哈密顿量为 $H = p_i \dot{q}_i - L$. 由这个定义可以得出

$$dH = \dot{q}_i dp_i - \dot{p}_i dq_i - \frac{\partial L}{\partial t} dt \quad (8.10)$$

与哈密顿量的全微分进行比较, 可以得出

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (8.11)$$

即哈密顿正则方程.

8.1.3 Hamilton-Jacobi 方程

我们有了作用量 S 这个新物理量, 可以研究一下其对广义坐标 \mathbf{q} 的偏导、对时间 t 的偏导与全导. 这里的偏导数比较多, 注意弄清楚每个偏导中那些变量是不变的.

考虑对于广义坐标的 q 的偏导, 这里实际上考虑的是对初始位置 $\mathbf{q}^{(1)}$ 与结束为止 $\mathbf{q}^{(2)}$ 的偏导, 并且假设联结这两个点的轨迹是经典的真实运动轨迹. 通过式8.5, 第一项中的 δq_i 就相当于微元, 第二项积分为 0. 可以得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial q_i^{(1)}} \right)_{t, q_i^{(2)}} = -\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial q_i^{(2)}} \right)_{t, q_i^{(1)}} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (8.12)$$

一般选取末端点的偏导, 并且注意到拉格朗日量对广义速度的偏导数就是广义动量. 因此在

不引起歧义时一般写为

$$\frac{\partial S}{\partial q_i} = p_i \quad (8.13)$$

实际上作用量 S 形式上是一个变上限定积分, 因此全导非常容易得到

$$S[\mathbf{q}(t)] = \int_0^t L(\mathbf{q}(\tau), \dot{\mathbf{q}}(\tau), \tau) d\tau \quad \Rightarrow \quad \frac{dS}{dt} = L \quad (8.14)$$

考虑到全导与偏导的关系, 有

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial q_i} \dot{q}_i = \frac{\partial S}{\partial t} + p_i \dot{q}_i \quad (8.15)$$

那么根据哈密顿量的定义 $H = p_i \dot{q}_i - L$, 可以看出

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -H \quad (8.16)$$

基于上面的结论, 我们发现只使用作用量 S 及其偏导也可以表述经典力学

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H(\mathbf{q}, \frac{\partial S}{\partial \mathbf{q}}, t) = 0 \quad (8.17)$$

进一步展开可以写为

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{M_{ij}^{-1}(\mathbf{q})}{2} \frac{\partial S}{\partial q_i} \frac{\partial S}{\partial q_j} + V(\mathbf{q}, t) = 0 \quad (8.18)$$

M_{ij}^{-1} 是质量矩阵的逆.

以上8.16至8.18三个方程都可以被称为 Hamilton-Jacobi 方程. 它提供了一种只使用作用量 S 的偏导数表达经典力学体系的运动规律的方法.

8.1.4 我们可以更深入一些

此处应有讨论边界值问题解的存在性相关的内容.

8.2 量子力学的路径积分形式

8.2.1 传播子与路径积分

在前文中, 已经通过含时薛定谔方程得到了时间演化算符. 当不同时刻的哈密顿算符对易且不显含时间时

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} |\psi(0)\rangle \quad (8.19)$$

插入位置本征态

$$\langle x|\psi(t)\rangle = \int dy \langle x|e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}|y\rangle \langle y|\psi(0)\rangle \quad (8.20)$$

我么可以将 $\langle x|\exp[-i\hat{H}t/\hbar]|y\rangle$ 定义为传播子, 如果求出传播子, 那么就可以求解含时 Schrodinger 方程. 这时研究对象就从波函数变为传播子, 现在需要求解传播子.

首先研究 $e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}}$ 和 $e^{\lambda(\hat{A}+\hat{B})}$ 的关系. 根据 Baker-Campbell-Hausdorff 公式, 应有

$$e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}} = e^{\lambda(\hat{A}+\hat{B}) + \frac{1}{2}\lambda^2[\hat{A},\hat{B}] + O(\lambda^2)} \quad (8.21)$$

如果 $\lambda \rightarrow 0$, 可以忽略二阶无穷小量, 则有

$$e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}} = e^{\lambda(\hat{A}+\hat{B})} \quad (8.22)$$

将时间平均分为 N 份, 令 $\lambda = \frac{t}{N}$, 并令 $N \rightarrow \infty$. 所以

$$e^{-\frac{i\hat{H}t}{N\hbar}} = e^{-\frac{i\hat{K}t}{N\hbar}} e^{-\frac{i\hat{V}t}{N\hbar}} \quad (8.23)$$

代入传播子, 得到

$$\begin{aligned} \langle x|e^{-\frac{i\hat{H}t}{N\hbar}}|y\rangle &= \langle x|e^{-\frac{it}{N\hbar}\frac{\hat{p}^2}{2m}}e^{-\frac{it}{N\hbar}\hat{V}}|y\rangle \\ &= \langle x|e^{-\frac{it}{N\hbar}\frac{\hat{p}^2}{2m}}|y\rangle e^{-\frac{it}{N\hbar}V(y)} \\ &= e^{-\frac{it}{N\hbar}V(y)} \int \langle x|e^{-\frac{it}{N\hbar}\frac{\hat{p}^2}{2m}}|p\rangle \langle p|y\rangle dp \\ &= e^{-\frac{it}{N\hbar}V(y)} \int \langle x|p\rangle \langle p|y\rangle e^{-\frac{it}{N\hbar}\frac{p^2}{2m}} dp \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} e^{-\frac{it}{N\hbar}V(y)} \int e^{\frac{i(x-y)p}{\hbar}} e^{-\frac{it}{N\hbar}\frac{p^2}{2m}} dp \end{aligned} \quad (8.24)$$

根据 Gauss 积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2+bx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}} \quad (8.25)$$

由此得到 $t/N \rightarrow 0$ 时的传播子为

$$\langle x | e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | y \rangle = \sqrt{\frac{mN}{2\pi i \hbar t}} e^{i \frac{mN(x-y)^2}{2\hbar t}} e^{-\frac{it}{N\hbar} V(y)} \quad (8.26)$$

前两项来自于动能算符, 第三项来自于势能算符. 动能算符和势能算符虽然不对易, 但是在 $t/N \rightarrow 0$ 时可以得到这个结果.

* * *

一般情况下的传播子可以通过对无穷短时间的传播子积分得到

$$\langle x_0 | e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | x_N \rangle = \left(\frac{mN}{2\pi i \hbar t} \right)^{N/2} \left(\prod_{n=1}^{N-1} \int dx_n \right) e^{\frac{it}{\hbar N} \sum_{n=1}^N \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_{n-1} - x_n}{t/N} \right)^2 - V(x_n) \right]} \quad (8.27)$$

在 $t/N \rightarrow 0$ 的情形下 $N(x_{n-1} - x_n)/t = \dot{x}_n$, 且可将求和号换为积分号. 那么指数上可写为

$$\begin{aligned} \frac{it}{\hbar N} \sum_{n=1}^N \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_{n-1} - x_n}{t/N} \right)^2 - V(x_n) \right] &= \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt \left[\frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x) \right] \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt L = \frac{i}{\hbar} S[x(t)] \end{aligned} \quad (8.28)$$

作为一种表示方法, 有 [3]

$$\langle x_0 | e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | x_N \rangle = \int_{x_0}^{x_N} \mathcal{D}[x(t)] e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]} \quad (8.29)$$

其中 $\mathcal{D}[x(t)]$ 表示对所有可能的路径进行积分, 同时将归一化因子作为测度包含在内 (这个归一化因子应当是与路径无关的). 虽然上面似乎给出了归一化因子的一个形式, 但很明显它对于 $N \rightarrow \infty$ 不是一个好的定义. 实际上不同体系归一化因子并不是一样的, 需要通过实际计算确定.

可以发现传播子其实是一种对所有路径的加权平均, 其中所有路径权重的模相等, 但具有与作用量相关的相位. 由于作用量的形式与经典作用量一致, 只要能算得出这个积分就能求出传播子. 请注意, 这并不意味着 $S[x(t)]$ 的“结果”也会与经典作用量积分的结果 $S[\bar{x}(t)]$ 一致 (用 $\bar{x}(t)$ 表示经典轨迹), 也就是说一般不能算出轨迹的经典作用量直接带入路径积分表达式.

8.2.2 路径积分的准经典近似

经典轨迹作用量 $S[\bar{x}(t)]$ 的表达式相对容易求得, 它反映了经典粒子的运动状态. 而在求传播子的时候, 对所有路径求 $S[x(t)]$ 是一件非常困难的事情. 如果能直接将传播子表达式中对所

有可能的路径积分换成对经典路径的积分, 将会是一个很有用的近似. 我们将这个近似称为**准经典近似**, 用方程表达出来即为下式 (式8.30).

$$\langle x_i | e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | x_f \rangle \simeq f(t) e^{\frac{i}{\hbar} S[\bar{x}(t)]} \quad (8.30)$$

问: 准经典近似在什么条件下成立?

* * *

现在我们证明, 对形式如下的拉格朗日量而言, 准经典近似是精确成立的.

$$L(x, \dot{x}, t) = a(t)\dot{x}^2 + b(t)\dot{x}x + c(t)x^2 + d(t)\dot{x} + e(t)x + f(t) \quad (8.31)$$

设粒子从点 (x_1, t_1) 运动到 (x_2, t_2) , 经典轨迹为 $\bar{x}(t)$. 设计一个新变量 $y(t) = x(t) - \bar{x}(t)$, 有 $y(t_1) = y(t_2) = 0$. 由于 $\bar{x}(t)$ 是确定的轨迹, 有 $\mathcal{D}[x(t)] = \mathcal{D}[y(t)]$. 作用量的积分为

$$S[\bar{x}(t) + y(t)] = S[\bar{x}(t)] + \int_{t_1}^{t_2} [a(t)\dot{y}^2 + b(t)\dot{y}y + c(t)y^2 + \dots] dt \quad (8.32)$$

其中对 y 或者 \dot{y} 的一次项放在了省略号里, 这些项积分为 0. 传播子可以写为

$$\langle x_1 | e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | x_2 \rangle = e^{\frac{i}{\hbar} S[\bar{x}(t)]} \int_0^0 \mathcal{D}[y(t)] e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} [a(t)\dot{y}^2 + b(t)\dot{y}y + c(t)y^2] dt} \quad (8.33)$$

现在注意到积分号中的被积函数与经典轨迹 $\bar{x}(t)$ 无关, 所以其路径积分应当与 x_1 或 x_2 无关; 且轨迹 $y(t)$ 起始并终止于 $y = 0$, 因此这个路径积分只能是时间的函数. 这意味着传播子可以写为

$$\langle x_1 | e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | x_2 \rangle = f(t_1, t_2) e^{\frac{i}{\hbar} S[\bar{x}(t)]} \quad (8.34)$$

可以看到, 在差一个 t_1 和 t_2 的函数的意义下, 通过准经典近似能准确求得体系的传播子. 而一般不管使用的是何种方法, 归一化系数都是通过间接的方法求出来的. 准经典近似非常有用, 只要拉格朗日量具有式8.31的形式, 即使对多粒子体系, 或是拉格朗日量含时的情况, 也能相对容易地算出传播子的具体形式.

8.2.3 自由粒子的传播子

自由粒子体系的势能为 0, 所以可以不需要把时间分成 N 份, 而是直接对整个传播子来计算. 把 $V = 0, N = 1$ 代入上式, 即得到

$$\langle x_0 | e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | y_0 \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar t}} e^{-i \frac{m(x_0 - y_0)^2}{2\hbar t}} \quad (8.35)$$

如果推广到 F 维体系, 则有

$$\langle \mathbf{x}_0 | e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | \mathbf{y}_0 \rangle = \left(\frac{1}{2\pi i \hbar t} \right)^{\frac{F}{2}} |\mathbf{M}|^{\frac{1}{2}} e^{-i \frac{(\mathbf{x}_0 - \mathbf{y}_0)^T \mathbf{M} (\mathbf{x}_0 - \mathbf{y}_0)}{2\hbar t}} \quad (8.36)$$

* * *

考虑直接通过路径积分得到自由粒子的传播子. 在经典情况下写出自由粒子作用量

$$S[x(t)] = \int_0^t \mathcal{L}(x, \dot{x}, t') dt' = \frac{1}{2} \int_0^t m \dot{x}^2 dt' \quad (8.37)$$

Lagrange 函数会满足 Euler-Lagrange 方程. 而对于自由粒子, Lagrange 函数不显含坐标, 所以

$$\frac{d}{dt}(m\dot{x}) = 0 \quad (8.38)$$

由此可见, 速度不随时间变化, 且

$$\dot{x} = \frac{y_0 - x_0}{t} \quad (8.39)$$

所以, 上述作用量积分的结果为

$$S(x_0, y_0) = \frac{m(y_0 - x_0)^2}{2t} \quad (8.40)$$

已证得对于自由粒子准经典近似是精确成立的, 利用传播子的准经典近似 (式8.30) 很容易算出传播子的表达式

$$\langle x_0 | e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | y_0 \rangle = \int \mathcal{D}[x(t)] e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]} = C(t) e^{\frac{i}{\hbar} \frac{m(y_0 - x_0)^2}{2t}} \quad (8.41)$$

其中 $C(t)$ 是归一化因子. 现在希望能把 $C(t)$ 求出, 给定初始条件

$$t \rightarrow 0, \quad \langle x_0 | y_0 \rangle = \delta(y_0 - x_0) \quad (8.42)$$

计算出

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar} \frac{m(y_0 - x_0)^2}{2t}} dy_0 = \sqrt{\frac{2\pi i \hbar t}{m}} \quad (8.43)$$

于是

$$C(t) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar t}} \quad (8.44)$$

我们得出了 $t \rightarrow 0$ 时的归一化因子. 为了验证在 $t \neq 0$ 时归一化系数是正确的, 设传播子为

$C(t)D(t)e^{\frac{i}{\hbar}S}$, 带回含时薛定谔方程验证, 其中 $D(0) = 1$.

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle y_0 | e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | x_0 \rangle = \langle y_0 | \hat{H} e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | x_0 \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} \langle y_0 | e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | x_0 \rangle \quad (8.45)$$

展开之后可以得到 $D'(t) = 0$, 所以 $D(t) = 1$ 是一个常数函数.

$$\begin{aligned} & \left[i\hbar D'(t)C(t) - \frac{i\hbar}{2t} D(t)C(t) + \frac{m(x_0 - y_0)^2}{2t^2} D(t)C(t) \right] e^{\frac{i}{\hbar}S} \\ &= \left[-\frac{i\hbar}{2t} D(t)C(t) + \frac{m(x_0 - y_0)^2}{2t^2} D(t)C(t) \right] e^{\frac{i}{\hbar}S} \end{aligned} \quad (8.46)$$

由此可以确定自由粒子的传播子, 结果与式8.35相吻合.

8.2.4 其他体系的传播子

即使不是自由体系也可以利用式8.29进行计算, 但能计算出解析形式传播子的体系非常少. 目前, 传播子可以写出解析表达式的束缚态有: 自由粒子、无限深方势阱、谐振子、Morse 势、类氢原子等 [1] [2].

谐振子体系是一个可以求出解析形式传播子的体系, 读者可以尝试计算一下谐振子的传播子作为练习^③. 结果为

$$\langle x | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{\text{Ho}}t} | y \rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2i\pi\hbar\sin(\omega t)}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{m\omega}{2\sin(\omega t)} [(x^2 + y^2) \cos(\omega t) - 2xy] \right\} \quad (8.47)$$

有关这方面的内容, 可以参考 [3] [5].

作业 28 第 8 次作业第四题

8.3 虚时路径积分

8.3.1 路径积分分子动力学

注意到量子体系下的 Boltzmann 分布为

$$e^{-\beta\hat{H}} = \sum_n e^{-\beta E_n} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \quad (8.48)$$

^③用准经典近似很简单, 读者也可以尝试下不用准经典近似怎么做

类似地, 可以作和

$$\mathrm{e}^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} = \sum_n \mathrm{e}^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \quad (8.49)$$

我们发现上述的两个式子有一定的相似性. 两者的区别在于指数上与哈密顿量相乘的标量一个是虚数一个是实数. 如果将 β 对应成时间 t , 则可称为**虚时间**. 对应关系为

$$t = -i\hbar\beta \quad (8.50)$$

显然地, 高温对应虚时间的短时, 低温对应虚时间的长时. 同样可求出虚时间下的传播子

$$\langle x | \mathrm{e}^{-\beta\hat{H}} | y \rangle \quad (8.51)$$

求出配分函数

$$\begin{aligned} Z &= \mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}) \\ &= \sum_n \langle n | \mathrm{e}^{-\beta\hat{H}} | n \rangle \\ &= \int \langle x | \mathrm{e}^{-\beta\hat{H}} | x \rangle \mathrm{d}x \end{aligned} \quad (8.52)$$

在路径积分的语言下可以放弃态的概念, 也不需要波函数, 只要有传播子就有配分函数, 有了配分函数就得到了体系所有的热力学性质. 要求这个积分中的传播子, 将 β 分为 P 份. 在 $P \rightarrow \infty$ 时, 有

$$\begin{aligned} Z &= \int \mathrm{d}x^{(1)} \cdots \mathrm{d}x^{(P)} \left(\frac{mP}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{P/2} \\ &\quad \times \exp \left(-\beta \sum_{k=1}^P \left[\frac{mP(x^{(k+1)} - x^{(k)})^2}{2\hbar^2\beta^2} + \frac{1}{P} V(x^{(k)}) \right] \right) \Bigg|_{x_1=x_{P+1}} \end{aligned} \quad (8.53)$$

其中 $x_1 = x_{P+1}$. 发现动能项的形式类似于一个谐振子, 可以定义 $\omega_P = \frac{P}{\hbar\beta}$. 指数上的部分看作 P 个点组成的环两两用弹簧连接, 且每个点都额外受外力作用. 它可以写成一个等效势能 V_{eff} :

$$Z = \langle x | \mathrm{e}^{-\beta\hat{H}} | x \rangle = C(\beta) \int \mathrm{e}^{-\beta V_{\text{eff}}(x)} \mathrm{d}x \quad (8.54)$$

这无疑是一个高维积分, 可以通过 Monte-Carlo 算法计算, 这种做法称为路径积分蒙特卡洛 (**Path integral Monte Carlo, PIMC**). 除此之外也可以在这里插入一个关于“动量”的积分

$$\begin{aligned}
 Z &= \left(\frac{mP}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{P/2} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{P/2} \left(\prod_{k=1}^P \int dx^{(k)} dp^{(k)} \right) \\
 &\quad \times \exp \left(-\beta \sum_{k=1}^P \left[\frac{(p^{(k)})^2}{2m} + \frac{mP(x^{(k+1)} - x^{(k)})^2}{2\hbar^2\beta^2} + \frac{1}{P}V(x^{(k)}) \right] \right) \Bigg|_{x_1=x_{P+1}} \quad (8.55) \\
 &= \left(\prod_{k=1}^P \int \frac{dx^{(k)} dp^{(k)}}{2\pi\hbar} \right) e^{-\beta H_{\text{cl}}}
 \end{aligned}$$

这里我们得到了一个有效哈密顿量 H_{cl} , 这个哈密顿量描述一个经典体系. 该体系的动量是人为的、没有意义^④, 但可以通过其位型空间的分布得到对应量子体系的配分函数.

$$H_{\text{cl}} = \sum_{k=1}^P \left[\frac{(p^{(k)})^2}{2m} + \frac{mP(x^{(k+1)} - x^{(k)})^2}{2\hbar^2\beta^2} + \frac{1}{P}V(x^{(k)}) \right] \Bigg|_{x_1=x_{P+1}} \quad (8.56)$$

我们可以通过分子动力学方法演化这个哈密顿量来有效地对其位型空间的分布进行采样, 这种方法称为路径积分分子动力学 (**Path Integral Molecular Dynamics, PIMD**). 如果 $P = 1$, 上式得到的结果就是经典统计力学的结果, 这体现了量子力学与经典统计力学的同构.

特别的, 如果一个算符 $\hat{A} = A(\hat{x})$ 只是位置的函数, 那么

$$\langle \hat{A} \rangle = \left(\prod_{k=1}^P \int \frac{dx^{(k)} dp^{(k)}}{2\pi\hbar} \right) \left[\frac{1}{P} \sum_{k=1}^P A(x^{(k)}) \right] e^{-\beta H_{\text{cl}}} \quad (8.57)$$

上式实际上就是 H_{cl} 描述的经典体系中 $A(x)$ 平均值的系综平均.

8.3.2 量子 Monte-Carlo

考虑含时 Schrodinger 方程:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (8.58)$$

将其改写为关于 β 的方程:

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} |\psi(\beta)\rangle = \hat{H} |\psi(\beta)\rangle \quad (8.59)$$

^④这意味你可以任意设定动量项中的质量, 质量矩阵没有必要是对角的, 更没有必要等于 m . 当然让它等于 m 会让公式显得简洁一些

任意给定一个初态, 可以写成 Hamilton 函数的本征函数的线性组合

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle \quad (8.60)$$

并且

$$|\psi(\beta)\rangle = e^{-\beta\hat{H}}|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n e^{-\beta E_n} |\phi_n\rangle = e^{-\beta E_0} \sum_n c_n e^{-\beta(E_n - E_0)} |\phi_n\rangle \quad (8.61)$$

因此, 当 $\beta \rightarrow \infty$ 时, 得到的就是基态 $|\phi_0\rangle$. 基于此开发出了量子蒙特卡罗 (Quantum Monte Carlo, QMC) 算法^⑤. 如果想求第一激发态, 只需要设计投影算符 $\hat{P} = \hat{I} - |\phi_0\rangle\langle\phi_0|$ 在迭代过程中不断将基态除去, 迭代就会收敛到第一激发态上.

参考文献

- [1] C. Grosche and F. Steiner. *Handbook of Feynman Path Integrals*. Springer, 1998.
- [2] H. Kleinert. *Path Integrals in quantum mechanics, statistics and polymer physics*. World Scientific, 1995.
- [3] R.P. 费曼, A.R. 希布斯, and 张邦固. 量子力学与路径积分, pages 31–56. 高等教育出版社, 2015.
- [4] 刘川. 理论力学, page 22. 北京大学出版社, 2019.
- [5] 谷村吉隆. 化学物理入門, pages 15–42. サイエンス社, 2002.

^⑤QMC 实际上是一系列量子力学和随机数方法结合产生的算法, 这里提到的算法应该叫做扩散蒙特卡罗 (Diffusion Monte Carlo, DMC) 算法

Chapter 9

Bonmian 动力学

9.1 连续性方程

类比经典情况, 若存在守恒量

$$\int \rho(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} = \text{const.} \quad (9.1)$$

且局部没有粒子的产生与湮灭, 则有连续性方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (9.2)$$

可以将守恒量的方程两侧对时间求导, 可以得到一个在积分号下的连续性方程.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V \rho(\mathbf{x}_t, t) d\mathbf{x}_t &= \int_V \left(\frac{d\rho}{dt} d\mathbf{x}_t + \rho \frac{d}{dt} d\mathbf{x}_t \right) \\ &= \int_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{x}_t} \dot{\mathbf{x}}_t + \rho \frac{\partial \dot{\mathbf{x}}_t}{\partial \mathbf{x}_t} \right) d\mathbf{x}_t \\ &= \int_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right) d\mathbf{x}_t \\ &= 0 \end{aligned} \quad (9.3)$$

如果要求局部没有粒子的产生与湮灭, 该积分可以在任意小的体积元内成立, 则微分形式的连续性方程也成立.

在非相对论量子力学中粒子数守恒, 因此上述连续性方程依然成立.

$$\int |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d\mathbf{x} = 1 \quad (9.4)$$

9.2 Bohmian 动力学

考虑含时 Schrodinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}, t) \quad (9.5)$$

如果我们将波函数写成如下形式, 其中 $\rho(\mathbf{x}, t)$ 与 $S(\mathbf{x}, t)$ 是两个实函数, 且 $\rho(\mathbf{x}, t)$ 非负. 在后面我们会发现 $\rho(\mathbf{x}, t)$ 具有概率密度的意义, $S(\mathbf{x}, t)$ 具有作用量的意义.

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sqrt{\rho(\mathbf{x}, t)} e^{\frac{iS(\mathbf{x}, t)}{\hbar}} \quad (9.6)$$

将波函数的形式代入含时 Schrodinger 方程. 对比方程两侧虚部与实部, 可以得到连续性方程以及 Hamilton-Jacobian 方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) &= 0 \\ \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} \right)^2 + V(\mathbf{x}) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}} &= -\frac{\partial S}{\partial t} \end{aligned} \quad (9.7)$$

其中连续性方程中的速度场为

$$\mathbf{v} = \frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} \quad (9.8)$$

Hamilton-Jacobian 方程前两项可以和经典情况类比, 第三项是由于量子效应产生的, 定义为量子势

$$Q(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}} \quad (9.9)$$

从 Hamilton-Jacobian 方程出发, 可以得到运动方程

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}_t} \right)^T \mathbf{M}^{-1} \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}_t} + V(\mathbf{x}) + Q(\mathbf{x}, t) = -\frac{\partial S}{\partial t} \quad (9.10)$$

考虑作用量的全导

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}_t} \dot{\mathbf{x}}_t = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}_t} \right)^T \mathbf{M}^{-1} \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}_t} - V(\mathbf{x}) - Q(\mathbf{x}, t) \quad (9.11)$$

之后可以对位置求偏导 (即对方程两侧求 $\partial/\partial \mathbf{x}_t$), 最终总结得到以下第二个式子. 配以动量

的定义, 可以得到 \mathbf{x} 与 \mathbf{p} 的演化方程.

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{x}}_t &= \mathbf{M}^{-1} \frac{\partial S(\mathbf{x}_t, t)}{\partial \mathbf{x}_t} \\ \dot{\mathbf{p}}_t &= -\frac{\partial V(\mathbf{x}_t)}{\partial \mathbf{x}_t} - \frac{\partial Q(\mathbf{x}_t, t)}{\partial \mathbf{x}_t}\end{aligned}\tag{9.12}$$

这称为量子轨线方程. 如果对 ρ 求全导

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{x}_t} \dot{\mathbf{x}}_t = -\rho \nabla \cdot \dot{\mathbf{x}}_t\tag{9.13}$$

由以上方程, 可以通过直接演化量子轨线计算量子体系随时间演化的问题. 但计算速度场的散度在数值上无疑是十分困难的.

参考文献

Chapter 10

Wigner 函数

10.1 统计力学基础回顾

在量子统计力学中对于任意一个算符 \hat{A}

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i \langle \psi^i(t) | \hat{A} | \psi^i(t) \rangle P_i \quad (10.1)$$

其中 P_i 是体系处于 $\psi^i(t)$ 的态上的概率, 且 $\sum_i P_i = 1$. 这里实际采取了两重平均: 其一是量子力学上的平均, 即物理量在某个态下的期望 $\langle \psi^i(t) | \hat{A} | \psi^i(t) \rangle$; 另一个一重是热力学上的平均, 表现为某个态出现的概率 P_i .

设 $|\phi_i\rangle$ 是一组完备基, 则

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_i \langle \psi^i(t) | \hat{A} | \psi^i(t) \rangle P_i \\ &= \sum_{imn} \langle \psi^i(t) | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \hat{A} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \psi^i(t) \rangle P_i \\ &= \sum_{imn} \langle \phi_n | \hat{A} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \psi^i(t) \rangle P_i \langle \psi^i(t) | \phi_n \rangle \end{aligned} \quad (10.2)$$

从中我们可以定义统计算符

$$\hat{\rho} = \sum_i P_i | \psi^i(t) \rangle \langle \psi^i(t) | \quad (10.3)$$

则有

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}) \quad (10.4)$$

如果在某种表象下, 存在某一个态 $\psi^n(t)$ 对任意的 i 都有 $P_i = \delta_{ni}$, 则称这个系统处于一个纯态; 否则称这个体系处于混合态. 纯态的密度算符可以写为 $\hat{\rho} = |\psi^n(t)\rangle \langle \psi^n(t)|$.

统计算符有如下性质

$$\text{Tr} \hat{\rho} = 1, \quad \hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}, \quad \text{Tr} \hat{\rho}^2 \leq 1 \quad (10.5)$$

当且仅当密度矩阵对应的是纯态时, 最后一个式子取等号. 这一性质使用 Cauchy 不等式可以证明.

* * *

根据我们熟悉的经典统计物理, 物理量的系综平均为

$$\langle A \rangle = \int \rho(x, p) A(x, p) dx dp \quad (10.6)$$

其中

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{Z} e^{-\beta H(x, p)} \\ Z &= \int \frac{1}{2\pi\hbar} e^{-\beta H(x, p)} dx dp \end{aligned} \quad (10.7)$$

10.2 Wigner 函数

能否将量子统计力学中求物理量期望值的公式写成与经典统计物理相同的形式? 这个问题粗看似乎不太可能: 要把算符写成 x 与 p 的函数似乎就意味着在指定 x 与 p 下得到算符的“值”, 而在量子力学框架下我们无法同时确定粒子的位置与动量.

解决这个矛盾的关键在于, 不要把 x 与 p 看作粒子实际的位置与动量, 而是一个算符空间 (\hat{x}, \hat{p}) 到相空间 (x, p) 的映射. 当然我们希望这个映射 (和它的逆映射) 满足一定的性质. 比如将单位算符 \hat{I} 映射为 1, 等等.

其中一种映射方法称为 Wigner 变换, 定义算符的 Wigner 密度分布函数

$$A_w(x, p) = \int \left\langle x - \frac{\Delta}{2} \right| \hat{A} \left| x + \frac{\Delta}{2} \right\rangle e^{\frac{ip\Delta}{\hbar}} d\Delta \quad (10.8)$$

可以验证, 如果 $\hbar \rightarrow 0$, 应有 $A_w \rightarrow A_{\text{classic}}$, $B_w \rightarrow B_{\text{classic}}$. 且可以验证

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{A}\hat{B}) &= \sum_{ij} \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \hat{B} | \phi_i \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int A_w(x, p) B_w(x, p) dx dp \end{aligned} \quad (10.9)$$

可以在位置空间和动量空间给出概率密度分布. 并可以验证

$$\int \rho_w(x, p) dx = \langle p | \hat{\rho} | p \rangle \quad \int \rho_w(x, p) dp = \langle x | \hat{\rho} | x \rangle \quad (10.10)$$

由前文的讨论可以发现物理量的期望值可以写为

$$\langle \hat{B} \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \rho_w(x, p) B_w(x, p) dx dp \quad (10.11)$$

参考文献