

1. 对于一片完整的 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的单层石墨烯, 可以看作是一个超大分子, 请计算这样一个大分子的平动、转动、振动自由度数以及将这片石墨烯放在一个 0.1 m 边长的立方容器里的平动基本能隙。

解: 题中已说明, 把整个单层石墨烯看作一整个分子。我们可以假设这个分子内有 N 个碳原子, 而长与宽相同单层石墨烯虽然有对称轴的, 但并不是线性分子, 故而我们可以得到转动自由度为 3, 振动自由度为 $3N - 6$ 。

因为石墨烯中碳-碳键长约为 $a = 1.42 \times 10^{-10}\text{ m}$, 而石墨烯中碳的排布类似于苯环, 所以一个六元碳环的大小为 $\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2$ 。由于一个六元环中, 每一个碳都被三个环共用, 所以一个六元环有 2 个碳原子。而该单层石墨烯为 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 。故有, $N = \frac{2 \times 1 \times 10^{-6}}{\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2} \approx 3.82 \times 10^{13}$ 个。

而平动基本能隙可以按照公式来求—— $E_{n_x, n_y, n_z} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{8mV^{2/3}}$, 因此基本能隙 $\Delta\varepsilon = E_{(2,1,1)} - E_{(1,1,1)} = \frac{3h^2}{8mV^{2/3}} = 2.16 \times 10^{-53}\text{ J}$, 其中 $m = \frac{N}{N_A} \cdot 12$ 。

注意: 该石墨烯虽然有两个转动惯量相同的转轴, 但是转动自由度只取决于其是否为线性分子, 只有线性分子才会只有两个自由度。

2. 对于甲烷分子, 计算平动、转动、振动自由度数, 计算该分子在 0.1 m 边长的立方容器中的平动基本能隙, 查数据库确定最低和最高转动频率的基本能隙、最高和最低振动频率的基本能隙

解: 甲烷是非线性分子, 转动自由度为 3, 平动自由度为 3, 振动自由度为 9。

对一个分子, $m = \frac{16}{N_A}\text{ (g)}$, 所以平动基本能隙 $\Delta\varepsilon = \frac{3h^2}{8mV^{2/3}} = 6.20 \times 10^{-40}\text{ J}$ 。

由于甲烷是球对称分子, 所以三个方向上的转动常数是一致的, 而转动的基本能隙 $\Delta\varepsilon_{\text{rotation}} = 2hc\tilde{B}$ 。在 CCCBDB 上可以查得, 甲烷的 $\tilde{B} = 5.24120\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\varepsilon_{\text{rotation}} = 2.08 \times 10^{-22}\text{ J}$, 最高能隙和最低能隙相同。

振动的基本能隙 $\Delta\varepsilon_{\text{vibration}} = h\nu$, 同样在 CCCBDB 上可以发现, 最低振动波数为 1306 cm^{-1} , 最高为 3019 cm^{-1} , 所以最低振动能隙 $\Delta\varepsilon_{\text{rotation}} = 2.60 \times 10^{-20}\text{ J}$, 最高振动能隙 $\Delta\varepsilon_{\text{rotation}} = 6.00 \times 10^{-20}\text{ J}$ 。

注意: 在计算平动基本能隙时, 质量要准确换算。

3. 把上面的甲烷分子换成乙烷分子，同样计算平动、转动、振动自由度数，计算该分子在 1 升容器中的平动基本能隙，查数据库确定最低和最高转动频率的基本能隙、最高和最低振动频率的基本能隙。

解：乙烷是非线性分子，转动自由度为 3，平动自由度为 3，振动自由度为 18。

$$m = \frac{30}{N_A} (g), \text{ 平动基本能隙 } \Delta \varepsilon = \frac{3h^2}{8mV^{2/3}} = 3.31 \times 10^{-40} J。$$

在 CCCBDB 上可以查得，乙烷转动常数最小为 0.68341 cm^{-1} ，最大为 2.51967 cm^{-1} ，所以最低转动能隙 $\Delta \varepsilon_{\text{rotation}} = 2.72 \times 10^{-23} J$ ，最高转动能隙 $\Delta \varepsilon_{\text{rotation}} = 1.00 \times 10^{-22} J$ 。

乙烷最低振动波数为 289 cm^{-1} ，最高为 2985 cm^{-1} ，所以最低振动能隙 $\Delta \varepsilon_{\text{rotation}} = 5.74 \times 10^{-21} J$ ，最高振动能隙 $\Delta \varepsilon_{\text{rotation}} = 5.93 \times 10^{-20} J$ 。

4. 列表比较这些数值，讨论甲烷、乙烷分子的平动、转动、振动的能隙大小和差距以及分子性质(结构, 质量等等)对这些能隙的影响;讨论甲烷分子和石墨烯片片平动基本能隙的数量级差异。

解：

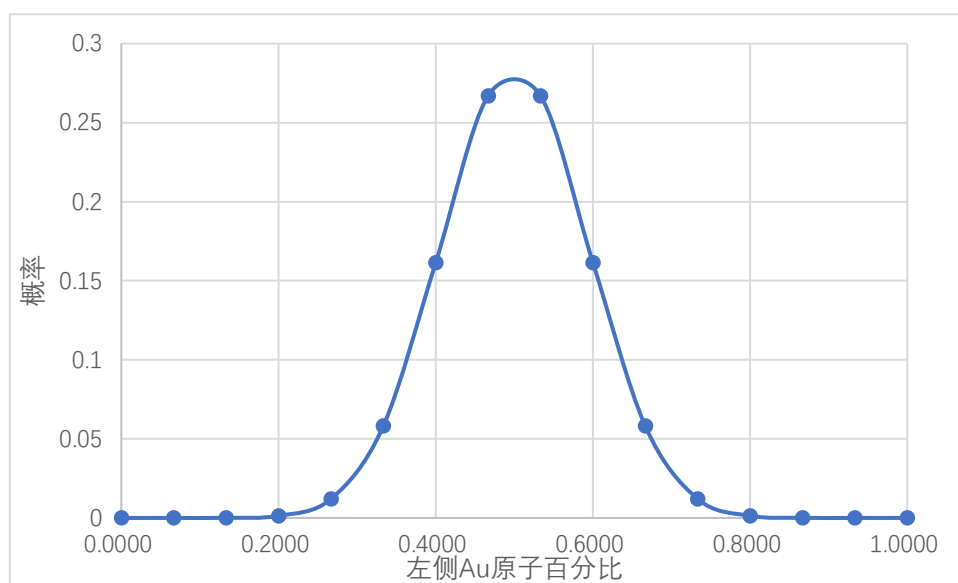
平动基本能隙	单位统一为焦耳			
甲烷	6.20×10^{-40}	分子质量越小，平动基本能隙越大； 宏观物质的平动基本能隙远小于微观分子， 这是由于两者质量的巨大差别。		
乙烷	3.31×10^{-40}			
石墨烯	2.16×10^{-53}			
转动基本能隙	最低	分析	最高	分析
甲烷	2.08×10^{-22}	球形分子只有一种转动能隙	2.08×10^{-22}	甲烷的转动惯量比乙烷小
乙烷	2.72×10^{-23}	绕分子主轴的转动，转动惯量小	1.00×10^{-22}	绕垂直于分子主轴的轴转动，转动惯量更大
振动基本能隙	最低	分析	最高	分析
甲烷	2.60×10^{-20}	弯曲振动	6.00×10^{-20}	碳氢键伸缩振动
乙烷	5.74×10^{-21}	分子内转动	5.93×10^{-20}	碳氢键伸缩

5. 我们在课堂里介绍了宏观状态与微观结构。让我们用一些事实来加强对这两个关键概念的认识。针对 ^{15}Au 原子和 ^{15}Ag 原子的合金，请列表给出可能的

宏观状态、各宏观状态的微观结构的权重、各宏观状态出现的概率（注意：概率之和应为 1）。把宏观状态出现的概率对左半边 Au 原子的百分比作图。

解：

左侧出现的 Au 个数	左侧 Au 原子 的百分比	权重	归一化权重	概率
0	0.0000	1	2.41492E-08	6.44673E-09
1	0.0667	225	5.43357E-06	1.45051E-06
2	0.1333	11025	0.000266245	7.10751E-05
3	0.2000	207025	0.00499949	0.001334633
4	0.2667	1863225	0.044995409	0.012011699
5	0.3333	9018009	0.217777778	0.058136624
6	0.4000	25050025	0.604938272	0.161490623
7	0.4667	41409225	1	0.266953888
8	0.5333	41409225	1	0.266953888
9	0.6000	25050025	0.604938272	0.161490623
10	0.6667	9018009	0.217777778	0.058136624
11	0.7333	1863225	0.044995409	0.012011699
12	0.8000	207025	0.00499949	0.001334633
13	0.8667	11025	0.000266245	7.10751E-05
14	0.9333	225	5.43357E-06	1.45051E-06
15	1.0000	1	2.41492E-08	6.44673E-09

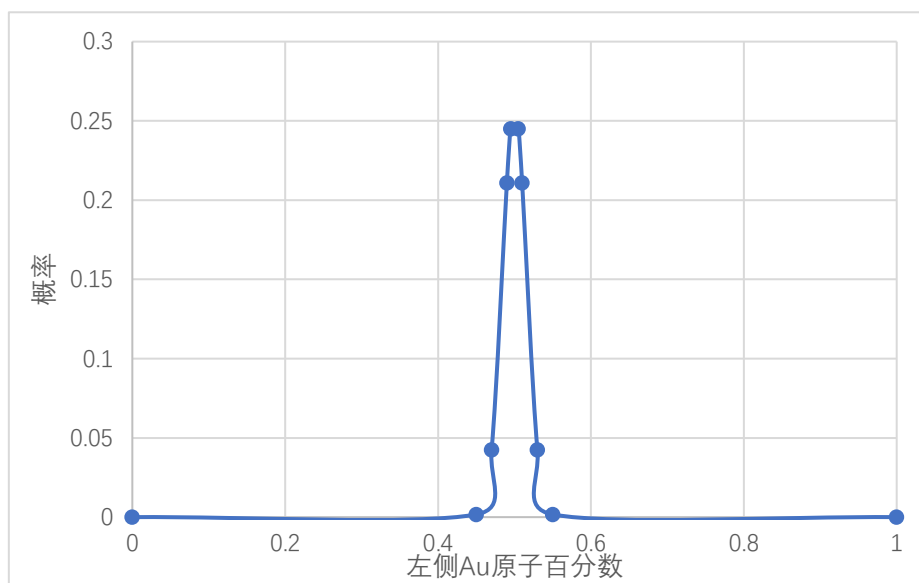


6. 课堂中，我们提到对于大量原子的情况，分布趋近于 delta 函数。我们来计算比较分布函数。对于一共 10^3 原子（Au 和 Ag 各 50%），计算左边 45%，47%，49%，49.5%，50.5%，51%，53%，55% Au 原子的归一化权重（以 50% 的权重为 1），根据数据，画出分布图。如果一共 10^7 原子（Au 和 Ag 各 50%），又是什么样的？（因为分布变窄，为了更好的作图，分布的点在 50% 附近需要取得更密一点，比如 49%，49.9%，49.99%，49.999%，50.001%，50.01%，50.1%，51%），根据数据，画出此时的分布图。

解：

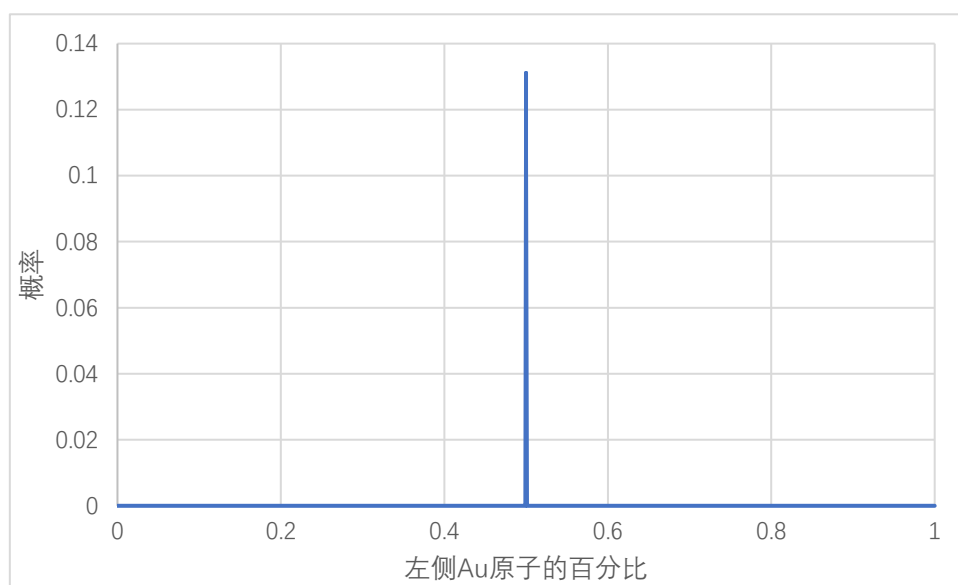
10^3 原子：

左侧 Au 原子的百分比	$\ln W$ 的斯特林近似	权重	归一化权重	概率
0	0	1	9.8111E-302	2.4032E-302
0.45	688.1388137	7.16E+298	0.007024396	0.001720565
0.47	691.346099	1.77E+300	0.173586243	0.042518437
0.49	692.9471672	8.77E+300	0.860697216	0.21082028
0.495	693.0971797	1.02E+301	1	0.244941283
0.505	693.0971797	1.02E+301	1	0.244941283
0.51	692.9471672	8.77E+300	0.860697216	0.21082028
0.53	691.346099	1.77E+300	0.173586243	0.042518437
0.55	688.1388137	7.16E+298	0.007024396	0.001720565
1	0	1	9.8111E-302	2.4032E-302



10^7 原子:

左侧 Au 原子 的百分比	$\ln W$ 的斯特林 近似	归一化 $\ln W$ (减去最大的 $\ln W$)	归一化权重	概率
0.49	6929471.672	-2000.133354	0	0
0.499	6931451.806	-20.00001314	2.061E-09	2.7001E-10
0.4999	6931471.606	-0.199999837	0.8187309	0.10725601
0.49999	6931471.804	-0.001999823	0.9980022	0.13074105
0.499999	6931471.806	-1.98167E-05	0.9999802	0.13100017
0.4999999	6931471.806	0	1	0.13100277
0.5000001	6931471.806	-2.79397E-08	1	0.13100276
0.500001	6931471.806	-1.98167E-05	0.9999802	0.13100017
0.50001	6931471.804	-0.001999823	0.9980022	0.13074105
0.5001	6931471.606	-0.199999837	0.8187309	0.10725601
0.501	6931451.806	-20.00001314	2.061E-09	2.7001E-10
0.51	6929471.672	-2000.133354	0	0



注：此处画的是折线图。