

夏学期第一次作业参考答案

能量与能量量子化、从单分子到超多分子：熵与温度

2024 年 5 月 8 日

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 石墨烯中碳碳键长是 1.42 \AA ^[1]，因此平均 2.62 \AA^2 面积有 1 个碳原子， $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的单层石墨烯共有 3.82×10^{13} 个碳原子（记为 N ），质量 $m = NMu = 7.61 \times 10^{-13}\text{ kg}$ 。其中 M 是碳原子的相对原子质量， $u = 1.661 \times 10^{-27}\text{ kg}$ 是原子质量单位。

平动自由度数 $F_{\text{平动}} = 3$ 。单层石墨烯是非线性分子，转动自由度数 $F_{\text{转动}} = 3$ 。振动自由度数 $F_{\text{振动}} = 3N - 6 = 1.15 \times 10^{14}$ 。

分子在立方容器里的平动基本能隙可以这样计算。平动能级公式是

$$\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \frac{h^2}{8ma^2} = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \frac{h^2}{8mV^{2/3}}.$$

平动基态是 $(n_1, n_2, n_3) = (1, 1, 1)$ ，第一激发态可取 $(n_1, n_2, n_3) = (2, 1, 1)$ （立方箱中 $(1, 2, 1)$ 和 $(1, 1, 2)$ 也可以）。所以平动基本能隙

$$\Delta\varepsilon_{\text{平动}} = \varepsilon_{2,1,1} - \varepsilon_{1,1,1} = \frac{3h^2}{8ma^2}.$$

将普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34}\text{ J} \cdot \text{s}$ ，分子质量 $m = NMu = 7.61 \times 10^{-13}\text{ kg}$ ，立方箱边长 $a = 0.1\text{ m}$ 代入，得到平动基本能隙

$$\Delta\varepsilon_{\text{平动}} = 2.16 \times 10^{-53}\text{ J} = 1.35 \times 10^{-34}\text{ eV}.$$

提示 碳原子的相对原子质量 M 该取多少？同位素应该如何考虑？

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（ CH_4 ）是非线性分子，原子数 $N = 5$ 。平动自由度数 $F_{\text{平动}} = 3$ ，转动自由度数 $F_{\text{转动}} = 3$ 。振动自由度数 $F_{\text{振动}} = 3N - 6 = 9$ 。平动基本能隙

$$\Delta\varepsilon_{\text{平动}} = \frac{3h^2}{8ma^2} = 6.18 \times 10^{-40}\text{ J} = 3.86 \times 10^{-21}\text{ eV}.$$

表 1 分子的转动常数 (A 、 B 、 C) 和振动频率 (波数, $\tilde{\nu}$)

分子	A/cm^{-1}	B/cm^{-1}	C/cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{\text{最低}}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{最高}}/\text{cm}^{-1}$
甲烷 CH_4	5.24120	5.24120	5.24120	1306	3019
乙烷 C_2H_6	2.51967	0.68341	0.68341	289	2985

在 CCCBDB 查到数据如表 1 所示。转动基本能隙可以这样计算。以线性分子为例, 转动能量

$$\varepsilon_J = J(J+1)hcB.$$

转动基态 $J=0$, 第一激发态 $J=1$, 因此转动基本能隙

$$\Delta\varepsilon_{\text{转动}} = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = 2hcB.$$

最低和最高转动频率 (转动常数) 都是 $B = 5.24120 \text{ cm}^{-1} = 524.120 \text{ m}^{-1}$, 光速 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$, 代入公式, 基本能隙都是

$$\Delta\varepsilon_{\text{转动}} = 2hcB = 2.08 \times 10^{-22} \text{ J} = 1.30 \text{ meV}.$$

与转动相似的方法, 可得到振动基本能隙

$$\Delta\varepsilon_{\text{振动}} = h\nu = hc\tilde{\nu}.$$

最低和最高振动频率 (波数) 分别是 $\tilde{\nu}_{\text{最低}} = 1306 \text{ cm}^{-1} = 130600 \text{ m}^{-1}$ 和 $\tilde{\nu}_{\text{最高}} = 3019 \text{ cm}^{-1} = 301900 \text{ m}^{-1}$, 基本能隙分别为

$$\Delta\varepsilon_{\text{振动, 最低}} = hc\tilde{\nu}_{\text{最低}} = 2.59 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.162 \text{ eV},$$

$$\Delta\varepsilon_{\text{振动, 最高}} = hc\tilde{\nu}_{\text{最高}} = 6.00 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.374 \text{ eV}.$$

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 计算方法和上题完全相同。乙烷 (C_2H_6) 是非线性分子, 原子数 $N=8$ 。平动自由度数 $F_{\text{平动}}=3$, 转动自由度数 $F_{\text{转动}}=3$ 。振动自由度数 $F_{\text{振动}}=18$ 。平动基本能隙

$$\Delta\varepsilon_{\text{平动}} = \frac{3h^2}{8mV^{2/3}} = 3.30 \times 10^{-40} \text{ J} = 2.06 \times 10^{-21} \text{ eV}.$$

转动基本能隙

$$\Delta\varepsilon_{\text{转动, 最低}} = 2hcB = 2.72 \times 10^{-23} \text{ J} = 0.169 \text{ meV},$$

$$\Delta\varepsilon_{\text{转动, 最高}} = 2hcA = 1.00 \times 10^{-22} \text{ J} = 0.624 \text{ meV}.$$

振动基本能隙

$$\Delta\varepsilon_{\text{振动, 最低}} = hc\tilde{\nu}_{\text{最低}} = 5.74 \times 10^{-21} \text{ J} = 0.0358 \text{ eV},$$

$$\Delta\varepsilon_{\text{振动, 最高}} = hc\tilde{\nu}_{\text{最高}} = 5.93 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.370 \text{ eV}.$$

提示 课堂上已经注意到，整个分子的转动能级不能分解到几个转动自由度中去，所以用线性分子转动能级公式得到的“最低”和“最高”转动基本能隙反映的并不是真实情况。整个分子只有一个转动基本能隙。

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。

表 2 不同分子不同量子自由度能隙

(a) 用焦耳表示

分子	$\Delta\epsilon_{\text{平动}}$	$\Delta\epsilon_{\text{转动, 最低}}$	$\Delta\epsilon_{\text{转动, 最高}}$	$\Delta\epsilon_{\text{振动, 最低}}$	$\Delta\epsilon_{\text{振动, 最高}}$
石墨烯	2.16×10^{-53}				
甲烷	6.18×10^{-40}	2.08×10^{-22}	2.08×10^{-22}	2.59×10^{-20}	6.00×10^{-20}
乙烷	3.30×10^{-40}	2.72×10^{-23}	1.00×10^{-22}	5.74×10^{-21}	5.93×10^{-20}

(b) 用电子伏特表示

分子	$\Delta\epsilon_{\text{平动}}$	$\Delta\epsilon_{\text{转动, 最低}}$	$\Delta\epsilon_{\text{转动, 最高}}$	$\Delta\epsilon_{\text{振动, 最低}}$	$\Delta\epsilon_{\text{振动, 最高}}$
石墨烯	1.35×10^{-34}				
甲烷	3.86×10^{-21}	1.30×10^{-3}	1.30×10^{-3}	0.162	0.374
乙烷	2.06×10^{-21}	1.69×10^{-4}	6.24×10^{-4}	0.0358	0.370

解 以上数值列在表 2 中。比较它们可得到以下结论：

- (1) 乙烷分子比甲烷质量更大，在容器相同的条件下，平动基本能隙更小。
- (2.1) 甲烷是正四面体结构，沿着三条惯量主轴的转动惯量都是一致的，因此甲烷对应 3 个自由度的转动频率（转动常数）、转动基本能隙也是一致的。
- (2.2) 乙烷绕碳碳键方向的转动惯量和垂直方向的转动惯量不一致，对应于乙烷的三个转动自由度含有两个转动频率。并且垂直方向的转动惯量更大（两个碳原子不在转动轴上），转动常数和基本能隙更小。
- (2.3) 虽然甲烷的转动和乙烷绕碳碳键的转动都只有氢原子贡献，但乙烷的转动有更多氢原子参与，因此对应的乙烷转动惯量是甲烷的两倍，转动常数和能隙是甲烷的一半。
- (3) 甲烷和乙烷中的最高振动频率都对应于碳氢键伸缩振动，差别不是太大。乙烷的最低频率对应于分子内转动，频率非常低，比甲烷的碳氢键弯曲振动低得多。
- (4) 总体看来，分子自由度的能隙大小满足平动 < 转动 < 振动。
- (5) 因为平动基本能隙与分子质量成反比。石墨烯中含有 3.82×10^{13} 个碳原子而甲烷中仅含一个，所以它们的平动基本能隙差了 13 个数量级。

5 氢原子核外电子定态的能量具有确定值，但电势能和动能并不是常数。例如，静电势能随电子离核距离变化而明显增加。对于 $n = 1$ 的定态，请把电子的电势能和动能对离核距离作

在一张图里 (r 的最大值取四倍的氢原子波尔半径), 请在图中标出氢原子电子基态的能级位置。已知, 氢原子电子基态能等于 -13.6eV , 静电势能公式在任意一本基础化学和基础物理 (如《大学化学讲义》) 中找到, 动能可以用新版教材式 (1-11) 导出来 (势能+动能 = 总能量)。计算和做图可以借助 Excel 等软件。细心的读者会注意到, 图中在大约大于两倍波尔半径的位置, 动能变成负值! 这可能吗? 你对量子力学与经典力学的认识, 是不是多了一点? 庞加莱的担忧是不是被量子力学所支持?

解 电势能记为 E_p , 动能记为 E_k , 总能量记为 E 。他们满足

$$E = -13.6\text{eV},$$

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{27.2}{r/a_0}\text{eV},$$

$$E_k = E - E_p = (-13.6 + \frac{27.2}{r/a_0})\text{eV},$$

其中 e 是元电荷, π 是圆周率, ϵ_0 是真空介电常数, a_0 是氢原子波尔半径。 r 是电子离核位置。将这三个能量作图, 如图 1 所示。

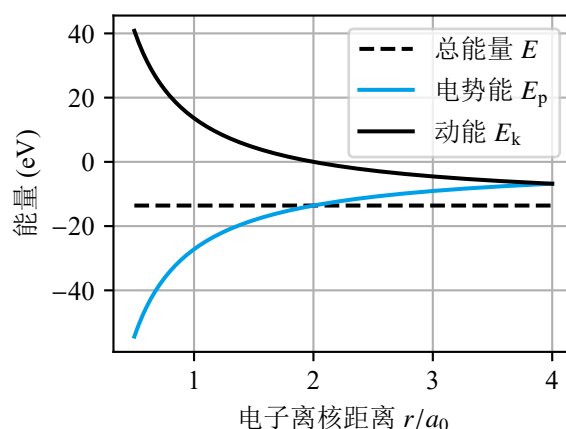


图 1 氢原子电子能量

动能显然是不可以取到负值的, 而在这幅图当中动能取到了负值意味着氢原子中质子和电子的相互作用不能简单分解为动能和势能。带电粒子间的电磁相互作用必须通过将电子和原子核处理为波粒二象性“粒子”进行求解, 这和在地球轨道中运行的卫星很不一样。由此, 庞加莱的担忧确实得到了量子力学的支持: 分子间相互作用含有非保守成分, 无法简单定义势能。

6 在讨论平动诱导转动、振动、电子激发时, 正文中提到可以用量子力学的模型来理解: 快速运动的粒子等价于平动激发态的粒子, 碰撞后回到平动基态。请估算, 如果要通过碰撞把一个水分子从对称伸缩振动基态激发到第一激发态, 与之碰撞的另一个水分子应该处于哪个平动激发态。显然, 容器的体积将在这里起到关键作用。让我们考虑两种极端情况: (1) 容器为边长等于 10nm 的立方箱; (2) 容器为边长等于 1m 的立方箱。

解 从 NIST 上查到，水分子对称伸缩（sym str）振动频率（波数） $\tilde{\nu} = 3657 \text{ cm}^{-1}$ ，对应基本能隙 $\Delta\varepsilon = hc\tilde{\nu} = 7.26 \times 10^{-20} \text{ J}$ 。

经过碰撞后，另一个水分子从平动激发态回到基态，给出的能量就是这两个能级的能量差，等于上面的振动基本能隙。

$$\Delta\varepsilon = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \frac{h^2}{8ma^2} - (1^2 + 1^2 + 1^2) \frac{h^2}{8ma^2} = 7.26 \times 10^{-20} \text{ J}.$$

在两种情况下，分别解得

(1) 容器为边长等于 10 nm 的立方箱，水分子处于 $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 3.96 \times 10^6$ 的平动激发态。

(2) 容器为边长等于 1 m 的立方箱，水分子处于 $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 3.96 \times 10^{22}$ 的平动激发态。

提示 注意到 $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ 是球面方程，球面内部的正整数点数（基本等于球体体积的 $\frac{1}{8}$ ）就是能量小于对应能级的能级数（包含简并的能级）。沿这个思路，可以得到 $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 3.96 \times 10^6$ 是第 3.30×10^{10} 个能级， $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 3.96 \times 10^{22}$ 是第 3.30×10^{34} 个能级。

7 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（以原子分布在左右两边的情况作为宏观可观测的性质）、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 Au 原子分布在左半边的百分比作图。

解 宏观状态和权重、概率列在表 3 中。权重的计算用公式

$$W = \frac{N_{\text{左}}!}{N_{\text{左, 金}}! \times N_{\text{左, 银}}!} \times \frac{N_{\text{右}}!}{N_{\text{右, 金}}! \times N_{\text{右, 银}}!},$$

概率的计算用公式

$$p_i = \frac{W_i}{W_1 + W_2 + \cdots + W_n},$$

n 是宏观状态的数量。

将宏观状态出现的概率对金原子分布在左半边的百分比（分数）作图，得到图 2。

8 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 100 原子（ Au 和 Ag 各 50% ），计算左边 44% , 46% , 48% , 52% , 54% , 56% 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 10^6 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 一共 100 个原子的情况，归一化权重如表 4 所示。权重计算方法和上题相同，但这次先对权重取对数（ $\ln W$ ），再用斯特林近似

$$\ln x! = x \ln x - x.$$

表 3 30 个原子的合金，宏观状态和它们的权重、出现概率

左侧金原子数目	左侧金原子分数	宏观状态权重	宏观状态出现概率
0	0.00	1	6.45×10^{-9}
1	0.07	225	1.45×10^{-6}
2	0.13	11025	7.11×10^{-5}
3	0.20	207025	1.33×10^{-3}
4	0.27	1863225	1.20×10^{-2}
5	0.33	9018009	5.81×10^{-2}
6	0.40	25050025	0.161
7	0.47	41409225	0.267
8	0.53	41409225	0.267
9	0.60	25050025	0.161
10	0.67	9018009	5.81×10^{-2}
11	0.73	1863225	1.20×10^{-2}
12	0.80	207025	1.33×10^{-3}
13	0.87	11025	7.11×10^{-5}
14	0.93	225	1.45×10^{-6}
15	1.00	1	6.45×10^{-9}

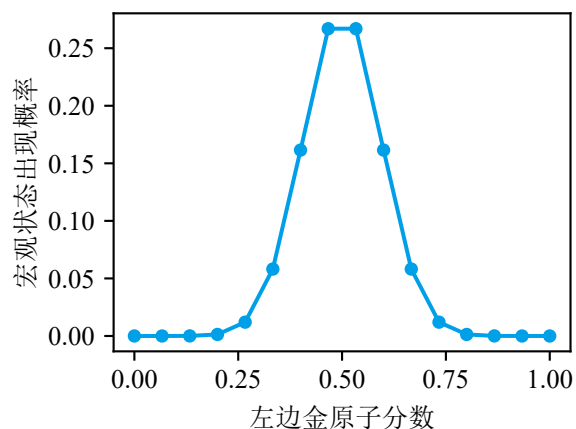


图 2 30 个原子的合金，不同宏观状态出现的概率

将各个宏观状态的对数权重与最可几宏观状态的作差，再取指数即得归一化权重。即

$$\frac{W}{W_{\text{最可几分布}}} = e^{\ln W - \ln W_{\text{最可几分布}}}$$

画出分布图，如图 3 所示。图中还给出精确值作对比。

一共 10^6 个原子的情况也类似，数据列在表 5 和绘制在图 4 中。

提示 将这三种情况总结起来，绘制在图 5 中对比。

在 Excel 中，求阶乘用函数“FACT”，求对数用“LN”，求指数用“EXP”，求阶乘对数用

表 4 100 个原子的合金，宏观状态和它们的权重

左边金原子分数	权重的对数	权重对数差	归一化权重
0.44	68.59	-0.72	0.49
0.46	68.99	-0.32	0.73
0.48	69.23	-0.08	0.92
0.50	69.31	0.00	1.00
0.52	69.23	-0.08	0.92
0.54	68.99	-0.32	0.73
0.56	68.59	-0.72	0.49

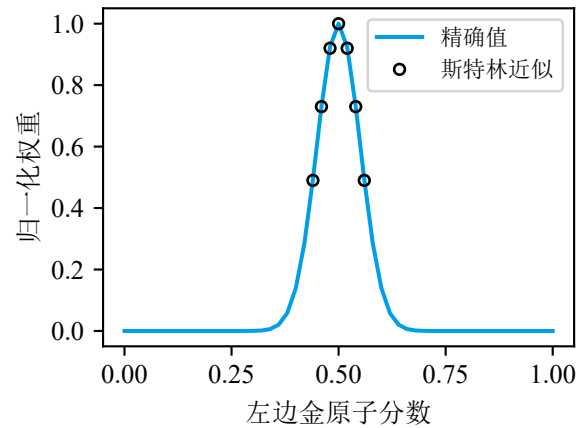


图 3 100 个原子的合金，不同宏观状态的归一化权重

表 5 10^6 个原子的合金，宏观状态和它们的权重

左边金原子分数	权重的对数	权重对数差	归一化权重
0.49000	692947.17	-200.01	1.37×10^{-87}
0.49900	693145.18	-2.00	0.14
0.49990	693147.16	-0.02	0.98
0.49999	693147.18	0.00	1.00
0.50000	693147.18	0.00	1.00
0.50001	693147.18	0.00	1.00
0.50010	693147.16	-0.02	0.98
0.50100	693145.18	-2.00	0.14
0.51000	692947.17	-200.01	1.37×10^{-87}

“GAMMALN”（但是要加 1，比如输入 “=GAMMALN(51)” 能得到 $\ln 50!$ ）。

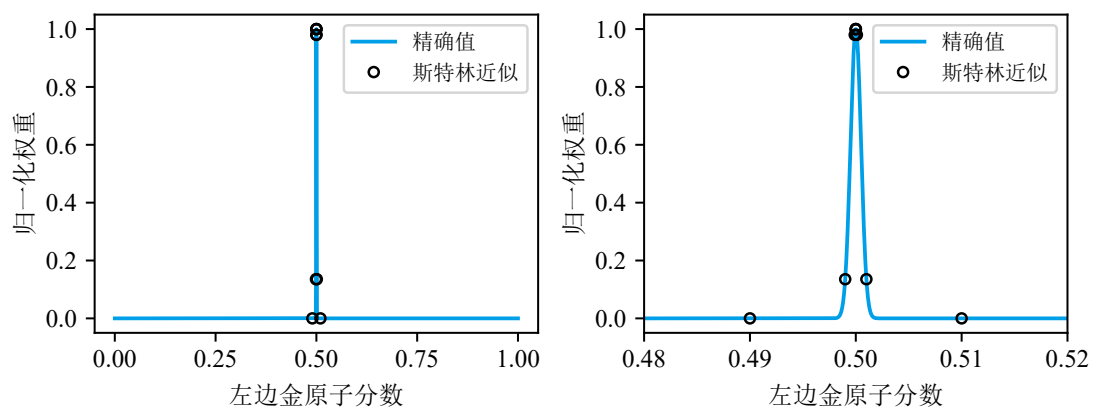


图 4 10^6 个原子的合金，不同宏观状态的归一化权重

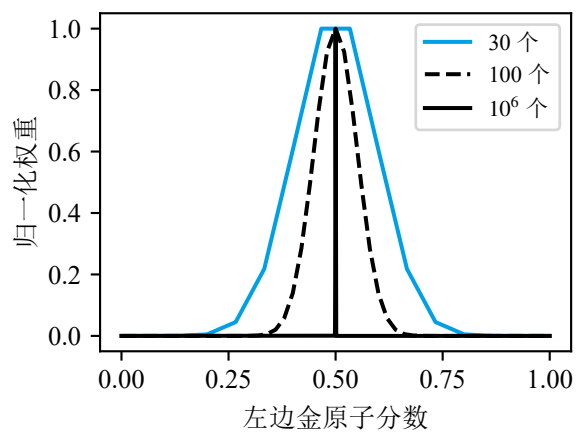


图 5 不同原子数的合金，不同宏观状态的归一化权重

参考文献

- [1] 龙威, 黄荣华. 石墨烯的化学奥秘及研究进展 [J]. 洛阳理工学院学报 (自然科学版), 2012, 22(01): 1-4+12.