三、双原子分子.(原子核仍处于基态)

我们引入 Born－Oppenheimer 近似使得原子核坐标和电子坐标分离，在这样的处理下，不同能级的电子构成了不同的原子核运动的势能面(电子的速度远大于核速度，则核坐标为参数，电子绕核运动形成了有效势场).

核运动：

$H = K$(动能)$+ V(R)$(势能)　R：核间距.

$K = \frac{1}{2}m_1|\dot{\vec{R}}_1|^2 + \frac{1}{2}m_2|\dot{\vec{R}}_2|^2$

在质心核中 $\vec{R}_c = \frac{m_1\vec{R}_1 + m_2\vec{R}_2}{m_1+m_2}$　$\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$　$M = m_1+m_2$　$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$

$K = \frac{1}{2}M|\dot{\vec{R}}_c|^2 + \frac{1}{2}\mu|\dot{\vec{R}}|^2$

相对运动以球坐标可以表示为 $T_{rel} = \frac{1}{2}\mu|\dot{\vec{R}}|^2 = \frac{1}{2}\mu(\dot{R}^2 + R^2\dot{\theta}^2 + R^2\sin^2\theta\,\dot{\varphi}^2)$

作刚性转子近似，认为只有振动与势能有关，转动时核间间距固定，只有振动才发生微小的变化，此时可实现转动与振动的分离

我们分离电子、振动、转动依据的相对运动的快慢，由不确定性关系，$\Delta t\cdot\Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$，若运动快，$\Delta t$小，则$\Delta E$大，运动慢，$\Delta t$大，则$\Delta E$小.

但运动分离不意味配分函数的因子化，因为 $e\to v\to r$ 是相互影响的.

即 $g = g_t\cdot g_n\cdot g_{evr}$. 即用 (e,v,r) 三个量子数描述一个 g_{inner}.

但是若 $\frac{\Delta\varepsilon_{10}^{(e)}}{kT} \gg 1$，则 $g_e = g_0^{(e)}e^{-\beta\varepsilon_0^{(e)}}$，即电子能级也被冻结于基态

$g_0^{(e)} = 2S+1$ $\begin{cases} S=0, & g_0^{(e)}=1 \quad \text{mostly} \\ S=1, & g_0^{(e)}=3, \quad \text{eg: } O_2\text{基态3重简并} \end{cases}$　此时 $g_{evr} = g_e\cdot g_{vr}$.

☆☆

在刚性转子近似下，$g_{vr} = g_v\cdot g_r$.

对于振动，在简谐近似下：$V(R) = V(R_0) + \frac{1}{2}k(R-R_0)^2$

由讨论声子振动的结论 $g_v = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\theta_v/T}}{1-e^{-\theta_v/T}} = \begin{cases} \frac{T}{\theta_v}, & T\gg\theta_v \\ e^{-\frac{1}{2}\frac{\theta_v}{T}}, & T\ll\theta_v \end{cases}$

其中 $\theta_v=\frac{\hbar\omega}{k_B}$ $\omega=\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ $k=\left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right)\Big|_{R_0}$

对于 H_2: $\theta_v=6300k$ HCl: $\theta_v=4300k$. I_2: $310k$, 一般, 对于振动自由度经典极限不能达到.

转动: 定义转动惯量 $I\equiv\mu R_0^2$, 则转动能级为 $E_J=\frac{\hbar^2}{2I}J(J+1)$ $J=0,1,2\ldots$

$$q_r=\sum_{J=0}^{\infty}\underbrace{(2J+1)}_{g(J)}e^{-\beta\hbar^2J(J+1)/2I}=\sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)e^{-J(J+1)\theta_r/T}$$

其中 $\theta_r=\frac{\hbar^2}{2Ik_B}$ 对 H_2: $\theta_r=88K$. HCl: $9.4K$ I_2: $0.053K$.

对 θ_r 足够下, 则

$$q_r=\int_0^{\infty}\frac{T}{\theta_r}de^{-(J^2+J)\beta\hbar^2/2I}=\frac{T}{\theta_r}$$ 作业: 4.14.

则: $q=q_t\cdot q_n\cdot q_e\, q_v\, q_r/\sigma_{AB}$. σ_{AB} 为对称数, 若 A.B为同一原子, 则 $\sigma_{AB}=2$. 若 A,B不同, 则 $\sigma_{AB}=1$. (从量子力学的角度, σ_{AB} 源于全同粒子交换对称的问题; 从经典力学的角度上, 我们在考虑转动时, 转动角度为360°, 但若两原子相同, 则转180°即可, 所以要除2).

总结: 原子核总是被"冻结"在基态.

电子大多数只有基态贡献, 偶尔会有激发

振动: 要考察分子的特征温度(有H的分子 θ_v 较高, 但重分子会有热激发, 就会过渡到高温经典连续化过程)

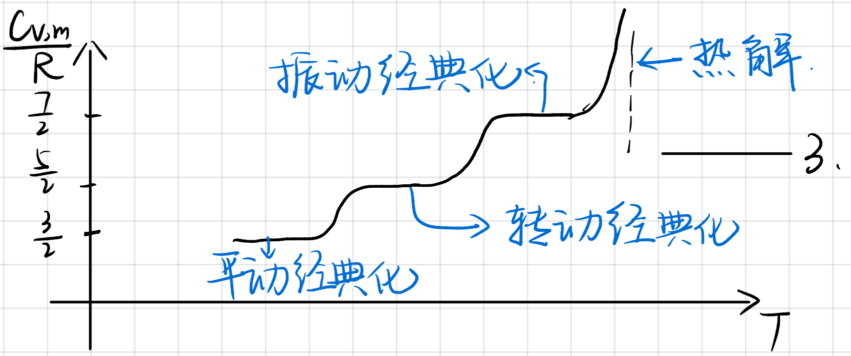
转动: 也要考察条件, 同样, 若温度高会过渡到经典连续化.

平动: 总是可以连续化. (电子, 1K的温度下都可以连续)

$\langle E\rangle=kT^2\frac{\partial\ln Q}{\partial T}$; $C_v=\frac{\partial E}{\partial T}$ 考察温度在 几十K到上千K.

设此时核与电子不贡献

双原子分子高温时 振动与转动的贡献均为NK，而平动贡献为$\frac{3}{2}$K.



四. 多原子(n个)分子.

① DOF: $3n$
$$3n\begin{cases} t & 3 \\ r & \begin{cases} 2 & \text{线型分子} \\ 3 & \text{非线型分子} \end{cases} \\ v & \begin{cases} 3n-5 & \text{线} \\ 3n-6 & \text{非} \end{cases} \end{cases}$$

② $Q = q^N/N!$ $q = q_t\, q_n\, q_e\, q_v\, q_r/\sigma$

③ 由于多原子分子比较重，q_r 可以用经典化连续处理. $q_n = \prod_B (2I_B+1)e^{-\beta\varepsilon_{B0}}$

$q_v = \prod_{i=1}^{3n-5 \,/\, 3n-6} q_{vi}$，重点考察 q_r.

a. 线型. $q_r = \frac{T}{\sigma\Theta_r}$ $\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2I k_B}$ $I = \sum_i m_i r_{i0}^2$. r_{i0}: i核与质心的距离.

若分子对称(O=C=O, H−C≡C−H)，$\sigma = 2$.

b. 非线型.($CHCl_3$).

首先建立质心系(以质心为原点) 转动惯量 I_{ij} (张量)

$$\begin{cases} I_{xx} = \sum_s m_s(y_s^2+z_s^2) \\ I_{yy} = \sum_s m_s(x_s^2+z_s^2) \\ I_{zz} = \sum_s m_s(x_s^2+y_s^2) \end{cases} \quad \begin{cases} I_{xy} = \sum_s m_s x_s y_s = I_{yx} \\ I_{xz} = \sum_s m_s x_s z_s = I_{zx} \\ I_{yz} = \sum_s m_s y_s z_s = I_{zy}. \end{cases}$$

I是实对称系，可以对角化(对应坐标系的转动). 对角化后的对角元为主转动惯量，记为 $I_x\ I_y\ I_z$.

则 $q_r = \frac{1}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} (I_x I_y I_z)^{\frac{1}{2}}$

σ: 通过转动可得空间等价卫形数

eg:

	σ
H_2O	2
NH_3	3
CH_4	12
C_6H_6	12

五、气相化学平衡（理想气体）

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \Rightarrow \sum \nu_B B = 0$$ ν_B：反应物负，生成物正.

化学平衡条件：$\sum_B \nu_B \mu_B = 0$

多组分配分函数 $Q = \prod_B \frac{q_B^{N_B}}{N_B!}$　$A = -kT\ln Q$.　$\mu_B = \left(\frac{\partial A}{\partial N_B}\right)_{T, V, \{N_C, C \neq B\}}$

$$A = -kT \sum_B \left[N_c \ln \frac{q_B}{N_B} + N_B \right]$$

$\mu_B = -kT\ln\frac{q_B}{N_B}$.　代入化学平衡的条件 $\Rightarrow \sum_B \nu_B \ln\frac{q_B}{N_B} = 0$

得到：$\sum_B \ln q_B^{\nu_B} = \sum_B \ln N_B^{\nu_B} \Rightarrow \prod_B q_B^{\nu_B} = \prod_B N_B^{\nu_B}$.

同时除以体积，得到 $\prod_B \left(\frac{q_B}{V_B}\right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{N_B}{V_B}\right)^{\nu_B}$　令 $\rho = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} = \frac{P/p^\theta}{kT/p^\theta}$

右 $= \prod_B \left(\frac{P_B}{p^\theta}\right)^{\nu_B} \left(\frac{p^\theta}{kT}\right)^{\Delta\nu_B} = K_p^\theta \cdot \left(\frac{p^\theta}{kT}\right)^{\Delta\nu_B}$

左 $= \prod_B \left[q_{B(内)} / \lambda_B^3 \right]^{\nu_B}$　由于反应前后原子数守恒，则核的贡献抵消

核均处于基态.

则 $\boxed{K_p = \prod_B \left[q_{evr}^{(B)} / \lambda_B^3 \right]^{\nu_B}}$.

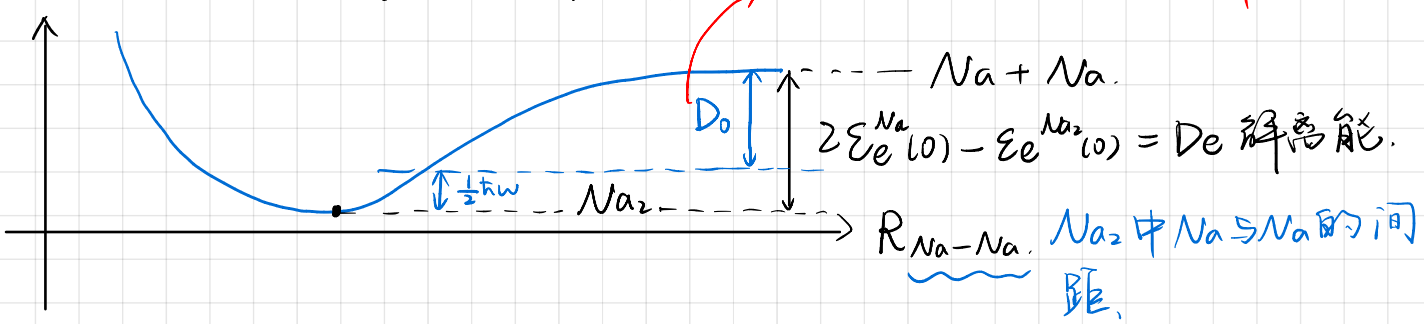
例：$Na_2(g) \rightleftharpoons 2Na(g)$.

$$K_p = \frac{\left[q_{evr}(Na) / \lambda_{Na}^3 \right]^2}{\left[q_{evr}(Na_2) / \lambda_{Na_2}^3 \right]}$$

$$= \frac{\left(\frac{2\pi m_{Na} kT}{h^2}\right)^3 \left(g_{e(0)}^{Na}\right)^2 e^{-\beta \cdot 2\varepsilon_{e(0)}^{Na}}}{\left(\frac{2\pi \cdot 2m_{Na} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \underbrace{\frac{T}{2\theta_r}}_{转} \cdot \underbrace{\frac{1}{1-e^{-\frac{\theta_v}{T}}} e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}_{振} \underbrace{g_{e(0)}^{Na_2} e^{-\beta\varepsilon_{e(0)}^{Na_2}}}_{电子}}$$ Na原子无转振能级.

$$= \left(\frac{\pi m_{Na} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot 8 \cdot \frac{\theta_r^{Na}}{T} \left(1 - e^{-\frac{\theta_v^{Na_2}}{T}}\right) e^{-\beta D_0}$$

$D_0 = 2\varepsilon_{e}^{Na}(0) - \left[\varepsilon_e^{Na_2}(0) + \frac{1}{2}\hbar\omega\right]$　振动零点能校正后的解离能.



例: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

$$K_p = \frac{q_{evr}^2(HI)\,\lambda^{-6}(HI)}{q_{evr}(H_2)\lambda^{-3}(H_2)\,q_{evr}(I_2)\lambda^{-3}(I_2)}$$

$$= \frac{m_{HI}^3}{m_{H_2}^{\frac{3}{2}} m_{I_2}^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{\theta_r^{H_2}\,\theta_r^{I_2}}{\theta_r^2(HI)} \cdot \underbrace{4}_{\text{转动对称}} \cdot \frac{(1-e^{-\frac{\theta_v(H_2)}{T}})(1-e^{-\frac{\theta_v(I_2)}{T}})}{(1-e^{-\frac{\theta_v(HI)}{T}})^2} \cdot e^{-\beta(2\cdot\frac{1}{2}\hbar\omega_{HI} - \frac{1}{2}\hbar\omega_{H_2} - \frac{1}{2}\hbar\omega_{I_2})}$$

$$\cdot\, e^{\beta(2D_e^{HI} - D_e^{H_2} - D_e^{I_2})}$$ (以原子能量为原点)

$$= \boxed{\quad}\; e^{\beta(2\underline{D_0^{HI}} - \underline{D_0^{H_2}} - \underline{D_0^{I_2}})}$$

修正的电离能.

作业: P102. 4.15. 4.16. 4.17, $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O$ 的 K_p

§6. 金属中的自由电子气

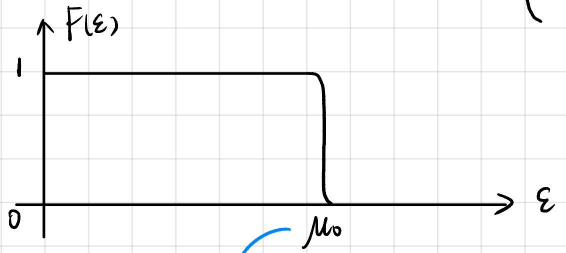
一、费米函数和平动态密度

根据 Fermi – Dirac 分布, 我们定义 Fermi 函数为

$$F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = \begin{cases} 0 & \frac{\varepsilon-\mu}{kT} \gg 1 \\ <\frac{1}{2} & \cdots > 0 \\ \frac{1}{2} & \cdots = 0 \\ >\frac{1}{2} & \cdots < 0 \\ 1 & \cdots \ll -1 \end{cases}$$

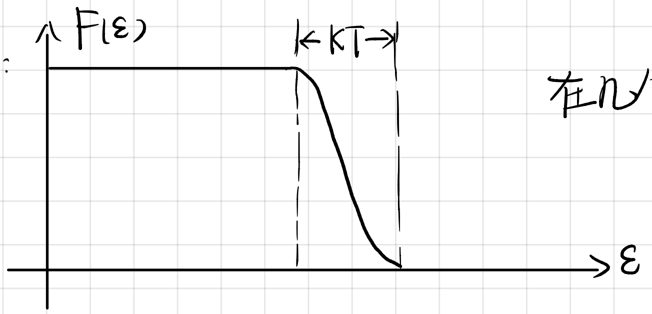
$\frac{\varepsilon-\mu}{kT}$	$F(\varepsilon)$
2	0.12
1	0.27
−1	0.73
−2	0.88

0K 时



零温时的化学势称为 Fermi 能级.

非零温时:

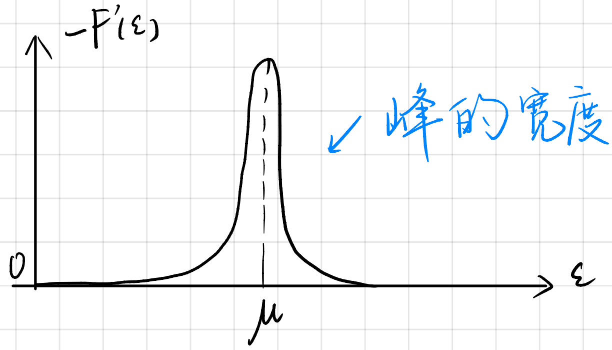


在几个 kT 内 $F(\varepsilon)$ 从 1 变为 0

考察 $-F'(\varepsilon)$，令 $\beta(\varepsilon-\mu)=x$

则 $-F'(\varepsilon) = \dfrac{e^x}{(e^x+1)^2} = \dfrac{1}{(1+e^x)(1+e^{-x})}$ ← 偶函数

则



峰的宽度也是kT量级.

* 巨配分函数.

自旋带来的简并度 $g_j=2$

$$\beta PV = \ln\Theta = \sum_j g_j \ln(1+e^{\beta\mu}e^{-\beta\varepsilon_j})$$

$$= 2\int_0^\infty d\varepsilon\, \rho(\varepsilon) \ln(1+e^{\beta\mu}e^{-\beta\varepsilon})$$

$$\langle N\rangle = \frac{\partial \ln\Theta}{\partial(\beta\mu)}\Big|_{V,\beta} = \sum_j \langle n_j\rangle = 2\int_0^\infty d\varepsilon\, \rho(\varepsilon) F(\varepsilon)$$

之前定义的Fermi函数.

$$\langle E\rangle = \frac{\partial \ln\Theta}{\partial\beta}\Big|_{V,\beta\mu} = \sum_j \langle n_i\rangle \varepsilon_i = 2\int_0^\infty d\varepsilon\, \rho(\varepsilon) F(\varepsilon)$$

由之前的推导. $\rho(\varepsilon) = \dfrac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$

二、计算 $\langle N\rangle$ $\langle E\rangle$

1. 0K下：（$\varepsilon<\mu_0,\ F=1;\ \varepsilon>\mu,\ F=0$）

$$\langle N\rangle = \int_0^{\mu_0} d\varepsilon \cdot \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}} = \frac{8}{3}\frac{\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\mu_0^{\frac{3}{2}}$$

注意：$\langle N\rangle$是已知的（通过称重），可以由上式求μ_0.

$$\Rightarrow \mu_0 = \left(\frac{3Nh^3}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{1}{2m} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

定义 $\mu_0 = k_B T_F$. T_F为费米温度.