

经典的与量子的理想体系

统计力学丛书之二

邓昭镜编著



科学技术文献出版社重庆分社

经典的与量子的理想体系

(统计力学丛书之二)

邓 昭 镜 编著

科学技术文献出版社重庆分社 出版
重庆市市中区胜利路91号

四川省新华书店重庆发行所 发行
科学技术文献出版社重庆分社印刷厂 印刷

开本: 787×1092毫米1/16 印 张: 14.5 字数: 35万
1983年11月第一版 1983年11月第一次印刷
科技新书目: 63-246 印数: 5000

书号: 17176·350

定价: 1.50 元

前 言

DS85/3009

在第一册中，我们已建立了系综理论，看来我们现在似乎可以直接运用这套系综理论，去处理各种宏观体系的具体问题了。但是当我们着手去进行这一工作时，不仅会遇到难以克服的数学上的困难，而且会遇到由于体系的复杂性带来的，对物理结构认识上的困难。基于对知识接受的循序渐近的考虑，本书在处理复杂的物理图象之前，就在数学上和物理思考的方法上都作了应有的准备。因此，我们从最简单的体系——理想体系开始。研究理想体系，至少可以解决以下两个问题：（1）从这个研究中可以建立一套实际体系高温低密度状态下的极限标准。就是说理想体系的结果应当是实际体系的相应结果，当 $T \rightarrow \infty$ ， $n \rightarrow 0$ 时的渐近极限。如果某一实际体系的某一特性，当 $T \rightarrow \infty$ ， $n \rightarrow 0$ 时，它并不走向理想体系的相应结果的话，那就应当检查我们对实际体系的处理过程，并且修正我们的处理过程（包括对实际体系的某些假定），直至以理想体系的结果为其渐近极限为止。（2），可以为进一步研究复杂体系提供一套带有启示性的方法。比如，我们在处理理想体系时，抓住体系的“能谱”和“统计规律”将成为贯穿于“理想体系”这一书内方法论的中心。这个思想在处理复杂体系时，将会自动地演变为“动力处理”和“统计处理”的思想。此外，理想体系本身又是对系综理论最直接，最系统的应用。总之，《经典的与量子的理想体系》一书既是系综理论的很好的应用，又为相互作用体系统计力学的学习作好理论准备。本书共分四章：〈一〉有内部运动的 Boltzmann 理想体系；〈二〉波色理想体系；〈三〉费米理想体系；〈四〉相对论理想气体。

本书应用了《系综理论》一书中的一些基本关系式。《系综理论》一书曾于82年四月由西南师范学院内部发行过。（《系综理论》还有少量存书，需用者，请直接向西南师范学院科技情报室联系）在阅读本书时，最好参考《系综理论》一书中的相应章节。

本书在出版和校对过程中，曾得到了西南师范学院科学研究科和物理系的领导与有关同志的大力支持；同时又得到了吴茂许，刘博禹，余波，周南高以及陈华林等同志的大力支持和关心，至使本书能早日与读者见面，对此，作者深表感谢。

作者

83.7

目 录

第一章 有内部运动的Boltzmann理想体系

§1. 考虑分子内部运动的Boltzmann理想体系	(1)
§2. “转动”态对热力学的贡献	(5)
§3. “转动”配分函数的计算	(11)
§4. “振动”对配分函数的贡献	(16)
§5. “电子态”的贡献	(21)
§6. 单原子分子	(27)
§7. 双原子分子	(31)
§8. 核自旋—转动耦合; 振动—转动耦合	(38)
§9. 多原子分子	(46)

第二章 波色理想体系

§1. “能谱”为 $(\epsilon = \frac{p^2}{2m})$ 的理想波色气体	(52)
〈一〉基本公式	(52)
§2. “能谱”为 $(\epsilon = \frac{p^2}{2m})$ 的理想波色气体	(58)
〈二〉高温特性	(58)
§3. “能谱”为 $(\epsilon = \frac{p^2}{2m})$ 的理想波色气体	(63)
〈三〉低温特性, 特征曲线	(63)
§4. “能谱”为 $(\epsilon = \frac{p^2}{2m})$ 的理想波色气体	(68)
〈四〉比热线曲, 绝热过程	(68)
§5. “能谱”为 $(\epsilon = cp)$ 的光子体系—黑体辐射	(73)
§6. 声波场	(81)
〈一〉声学支频谱	(81)
§7. 声波场	(86)
〈二〉Einstein模型和 Debye 模型	(86)
§8. 声波场	(91)
〈三〉Debye 理论的高低温展开	(91)
§9. 氦液 (He^4) 的低温特性	(95)
〈一〉运动参考系中的氦液	(95)
§10. 氦液 (He^4) 的低温特性	(103)
〈二〉“基元激发”理论	(103)
§11. 氦液 (He^4) 的低温特性	(109)

2585/30

〈三〉“旋子”激发, 氦 I 的热力学函数	(109)
§12. 光子体系与声子体系比较	(117)
§13. 铁磁介质的特性	(120)
第三章 费米理想体系	
§1. “能谱”为 $(\epsilon = \frac{p^2}{2m})$ 的费米理想体系	(125)
〈一〉基本公式	(125)
§2. “能谱”为 $(\epsilon = \frac{p^2}{2m})$ 的费米理想体系	(130)
〈二〉高温特性	(130)
§3. “能谱”为 $(\epsilon = \frac{p^2}{2m})$ 的费米理想气体	(134)
〈三〉低温特性	(134)
§4. “能谱” $(\epsilon = \frac{p^2}{2m})$ 的费米理想气体	(139)
〈四〉低温展开; 特征曲线	(139)
§5. 理想费米体系的磁特性	(144)
〈一〉泡里顺磁性 (化学平衡法)	(144)
§6. 理想费米体系的磁特性	(151)
〈二〉朗道逆磁性 (轨道量子化)	(151)
§7. 理想费米体系的磁特性	(157)
〈三〉de. Hass-Van. Alphen 效应 (积分变换法)	(157)
§8. 金属中的电子气体	(167)
〈I〉Sommerfeld 电子论	(167)
§9. 金属中的电子气体	(176)
〈II〉电子发射	(176)
§10. 半导体中的电子和空穴	(184)
§11. 高度简并电子气体—白矮星的统计平衡	(189)
§12. 白矮星的演化	(196)
§13. Thomaο-Fermi 原子模型	(200)
第四章 相对论理想气体	
§1. 相对论经典理想气体	(206)
§2. 相对论波色理想气体	(210)
§3. 相对论费米理想气体	(215)
§4. 相对论理想气体及其物态方程	(219)

第一章 有内部运动的Boltzmann理想体系

上一册中我们讨论过理想体系。比如经典理想气体，这种理想体系被假定为大量的无内部结构的质点组成。因此，这种理想体系只考虑质点的整体移动运动对热力学的贡献。但实际体系中，其组成单元的粒子本身，也是一个由原子、离子、电子所构成的极其复杂的相互作用的体系。如果每个粒子内部的相互作用比起粒子之间的相互作用来，是非常强时。以至于我们可以从中将它们划分出来，并称它为粒子时，我们就说粒子是有内部结构的。又如果粒子之间由相互作用引起的对热力学的贡献与粒子整体运动所引起的对热力学的贡献比较起来，可以忽略时，我们就说体系是有内部运动的理想体系。再若被当作整体的粒子(非内部结构)可视为经典粒子时，我们就说体系是有内部运动的Boltzmann理想体系。本章将集中分析这类理想体系。第二章和第三章我们再进一步分析理想的量子体系。

§1. 考虑分子内部运动的Boltzmann理想体系

在第一册中已经指出过，Boltzmann体系是Bose体系和Fermi体系当热波波长 $\lambda \left(\equiv \sqrt{\frac{h}{2\pi mKT}} \right) \rightarrow 0$ 时的共同极限。它是可以忽略量子效应的经典体系。显然，理想的Boltzmann体系必须满足以下两个条件：

(a)，非简并条件：

$$n\lambda^3 = n \left(\sqrt{\frac{h}{2\pi mKT}} \right)^3 \ll 1, \quad (1)$$

(b)，粒子间不存在相互作用势：

$$U_{ij} = 0. \quad (2)$$

虽然Boltzmann理想体系所满足的条件较为苛刻，但在常温下仍能为大量实际体系所满足。实际上，在(C.G.S.B)制中，处在常温的气态物质密度 $n \sim (10^{19} - 10^{20})$ ；质量 $m \sim 10^{-23}$ ；温度 $T \sim 10^2$ ；K (波尔茨曼常数) $= 1.38 \times 10^{-16}$ ；蒲朗克常数 $h = 6.6 \times 10^{-27}$ ，这时， $n\lambda^3 \sim (10^{-10} - 10^{-11}) \ll 1$ ，完全满足条件(1)。又由于分子间相互作用势当 $r \sim \text{\AA}$ 时， $u_{ij}(r) \rightarrow 0$ ，而气态分子间距平均为 $10 \text{\AA}$ ，因此，条件(2)也能满足。至于晶体，并非指晶格之间的相互作用可视为零，而是指由晶格相互作用所激发的似粒子，在一般温度时(低于晶体的Debye温度)，能满足条件(1)。因此，我们把各种“激子”的统计放在量子理想体系中讨论。现在先写出Boltzmann体系单粒子配分函数，即：

$$Q_1(V, T) = \text{Tr}(e^{-\beta H}) = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (3)$$

式中求和遍于一切单粒子能级。 g_i 是能级 ϵ_i 的简并度。可以证明(3)式配分函数，可以作如下形式的因子分解：

$$\begin{aligned} Q_1(V, T) &= [Q_1(V, T)]_i [Q_1(T)]_{in} \\ &= [Q_1(V, T)]_i [Q_1(T)]_e [Q_1(T)]_n [Q_1(T)]_v [Q_1(T)]_R \end{aligned} \quad (4)$$

现在来建立(4)式的因式分解。如果体系中分子间相互作用势可以忽略。则体系的哈

米屯可以表示为各单个分子哈密屯之和:

$$\hat{H} = \sum_m \hat{H}^m \quad (5)$$

而单个分子的哈密屯显然可以分解为两部分之和, 即: 分子作整体移动部分的 $\hat{H}_t^m$; 和分子的内部运动部分的 $\hat{H}_{int}^m$, 这两部分之和:

$$\hat{H}^m = \hat{H}_t^m + \hat{H}_{int}^m \quad (6)$$

分子运动所满足的薛定谔方程是:

$$\hat{H}^m \psi^i = \epsilon^i \psi^i \quad (7)$$

式中 ϵ^i 是哈密屯 $\hat{H}^m$ 的本征值。 ψ^i 是属本征值 ϵ^i 的 $\hat{H}^m$ 的本征函数。 鉴于 (6) 式中哈密屯的分解形式, 则 (7) 式中的波函数 ψ^i 和本征值 ϵ^i 必有以下的分解:

$$\left. \begin{aligned} \psi^i &= \psi_t^i \psi_{int}^i \\ \epsilon^i &= \epsilon_t^i + \epsilon_{int}^i \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

于是 (7) 式可以分解为两个彼此独立的方程:

$$\hat{H}_t^m \psi_t^i = \epsilon_t^i \psi_t^i, \quad (9)$$

$$\hat{H}_{int}^m \psi_{int}^i = \epsilon_{int}^i \psi_{int}^i \quad (10)$$

当具体解出 (9) 式和 (10) 式时, 我们就能决定 ϵ_t^i 和 ϵ_{int}^i 的具体能谱形式, 同时还能决定各相应能级 $\epsilon_t^i, \epsilon_{int}^i$ 的简并度 g_t^i 与 g_{int}^i 。 由此当波函数分解为两因子之积时, 它们的简并度也必须分解为两因子之积:

$$g^i = g_t^i g_{int}^i. \quad (11)$$

事实上, 我们有:

$$\begin{aligned} Q_1(V, T) &= \sum_i g^i e^{-\beta \epsilon^i} = \sum_{\psi^i} e^{-\beta \epsilon^i} \\ &= \sum_{\psi_t^i \psi_{int}^i} e^{-\beta \epsilon_t^i} e^{-\beta \epsilon_{int}^i} \\ &= \sum_{\psi_t^i} e^{-\beta \epsilon_t^i} \sum_{\psi_{int}^i} e^{-\beta \epsilon_{int}^i} \\ &= \sum_{i_t} g_t^i e^{-\beta \epsilon_t^i} \sum_{i_{int}} g_{int}^i e^{-\beta \epsilon_{int}^i} \\ &= \sum_i g_t^i g_{int}^i e^{-\beta \epsilon^i} \end{aligned} \quad (12)$$

因此当哈密屯按 (5) 式被分解为两项之和时, 它的本征值也一样分解为相应两因子之和; 而波函数和简并度则分解为两相应因子之积。 同理, 当分子内部的运动可以近似地分解为“转动”、“振动”、“电子态”和“核自旋”诸因子之和时, 就是说分子的总哈密屯可以分解为

$$\hat{H}^m = \hat{H}_t^m + \hat{H}_e^m + \hat{H}_n^m + \hat{H}_v^m + \hat{H}_R^m \quad (13)$$

式中 t, e, n, v 和 R , 分别表示分子的“移动”部分; “电子态”部份; “核自旋”部分; “振动”部分以及“转动”部分的哈密屯。 从而 $\hat{H}^m$ 的本征值必将有如下的分解:

$$\epsilon^i = \epsilon_t^i + \epsilon_e^i + \epsilon_n^i + \epsilon_v^i + \epsilon_R^i. \quad (14)$$

且波函数和简并度必分解为相应诸因子之积:

$$\psi^i = \psi_t^i \psi_e^i \psi_n^i \psi_v^i \psi_R^i, \quad (15)$$

$$g^i = g_i^i g_e^i g_n^i g_v^i g_R^i \quad (16)$$

必须指出,当各类运动形式之间存在某种耦合时,(13)式和(16)式要作相应的修正。比如“转动”、“振动”之间可能出现耦合,这时“转动”与“振动”一般不应分开为两独立因子,而应表示为 ε_{V-R}^i 、 ψ_{-R}^i 等等的形式。

根据(8)式和(11)式的分解,我们可以求得配分函数的如下形式的分解:

$$\begin{aligned} Q_1(V, T) &= \sum_i g_i^i g_{int}^i e^{-\beta(\varepsilon_i^i + \varepsilon_{int}^i)} \\ &= \left[\sum_{i_i} g_{i_i}^i e^{-\beta \varepsilon_{i_i}^i} \right] \left[\sum_{i_{int}} g_{i_{int}}^i e^{-\beta \varepsilon_{i_{int}}^i} \right] \\ &= [Q_1(V, T)]_{i_i} [Q_1(T)]_{i_{int}}. \end{aligned} \quad (17)$$

$$\text{式中} \quad [Q_1(V, T)]_{i_i} = \sum_{i_i} g_{i_i}^i \exp(-\beta \varepsilon_{i_i}^i), \quad (18)$$

$$[Q_1(T)]_{i_{int}} = \sum_{i_{int}} g_{i_{int}}^i \exp(-\beta \varepsilon_{i_{int}}^i). \quad (19)$$

其中求和号 $\sum_{i_i}$ 和 $\sum_{i_{int}}$ 分别表示对移动能级和分子内部能级进行求和。当Boltzmann由N个全同的粒子组成时,如果粒子是非定域粒子,则按第一册§2.7(18)式,体系的配分函数可以表示为:

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \frac{1}{N!} [Q_1(V, T)]^N \\ &= \left\{ \frac{1}{N!} [Q_1(V, T)]_{i_i}^N \right\} \{Q_1(T)\}_{i_{int}}^N \\ &= \{Q_N(V, T)\}_{i_i} \{Q_N(T)\}_{i_{int}}. \end{aligned} \quad (20)$$

当分子是定域粒子时,移动贡献显然等于零,即 $\varepsilon_i^i = 0$; $g_i^i = 1$ 。根据第一册§2.8节(3)式可得:

$$Q_N(V, T) = [Q_N(T)]_{i_{int}} \quad (21)$$

即,定域粒子系不包含移动贡献。

由第一册§2.7节的(17)式,非定域粒子系的移动贡献为:

$$[Q_N(V, T)]_{i_i} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \right]^N \quad (22)$$

这样(20)式中的 $Q_N(V, T)$ 又可以写成:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\lambda^3} \right]^N [Q_N(T)]_{i_{int}}. \quad (23)$$

由于配分函数被分解为两因子之积,因而各热力学函数也必分解为相应的两因子之和。现分解如下:

$$\begin{aligned} F &= -KT \ln [Q_N(V, T)]_{i_i} - KT \ln [Q_N(T)]_{i_{int}} \\ &= NKT \left\{ \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m KT} \right)^{3/2} \right] - 1 \right\} \\ &\quad - NKT \ln [Q_1(T)]_{i_{int}} \\ &= F_i + F_{int}. \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned}\mu &= KT \ln \left\{ \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m KT} \right)^{3/2} \right\} - KT \ln [Q_1(T)]_{int} \\ &= \mu_t + \mu_{int}.\end{aligned}\quad (25)$$

$$\begin{aligned}P &= KT \frac{\partial}{\partial V} \{ \ln Q_N(V, T) \} \\ &= KT \frac{\partial}{\partial V} \{ \ln [Q_N(V, T)]_t \} = P_t.\end{aligned}\quad (26)$$

$$G = N\mu = N\mu_t + N\mu_{int} = G_t + G_{int}.\quad (27)$$

$$\begin{aligned}U &= KT^2 \frac{\partial}{\partial T} \{ \ln Q_N(V, T) \} \\ &= KT^2 \frac{\partial}{\partial T} \{ \ln [Q_N(V, T)]_t \} + KT^2 \frac{\partial}{\partial T} \{ \ln [Q_N(T)]_{int} \} \\ &= \frac{3}{2} NKT + KT^2 \frac{\partial}{\partial T} \{ \ln [Q_N(T)]_{int} \} \\ &= U_t + U_{int}.\end{aligned}\quad (28)$$

$$\begin{aligned}H &= U + PV = U_t + P_t V + U_{int} \\ &= H_t + H_{int}.\end{aligned}\quad (29)$$

$$H_t = U_t + PV, \quad H_{int} = U_{int}.\quad (30)$$

$$\begin{aligned}S &= - \frac{\partial F_t}{\partial T} - \frac{\partial F_{int}}{\partial T} \\ &= NK \left\{ \ln \left[\frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) \right] + \frac{5}{2} \right\} + NK \left\{ \ln [Q_1(T)]_{int} \right. \\ &\quad \left. + T \frac{\partial}{\partial T} \ln [Q_1(T)]_{int} \right\} \\ &= S_t + S_{int}.\end{aligned}\quad (31)$$

$$\begin{aligned}C_v &= \frac{\partial U_t}{\partial T} + \frac{\partial U_{int}}{\partial T} \\ &= \frac{3}{2} NK + NK \frac{\partial}{\partial T} \left\{ T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln [Q_1(T)]_{int} \right\} \\ &= C_{vt} + C_{int}.\end{aligned}\quad (32)$$

本章的主要任务在于研究分子内部运动对热力学量的贡献，现将内部的热力学量表示式集中列表于下（为书写简化计，我们令 $[Q_1(T)]_{int} \equiv Q_1(T)$ ），以便应用时参考。

$$\begin{aligned}
F_{int} &= -NKT \ln Q_1(T) \\
\mu_{int} &= -KT \ln Q_1(T) \\
P_{int} &= 0 \\
G_{int} &= F_{int} \\
U_{int} &= NKT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_1(T) \\
H_{int} &= U_{int} \\
S_{int} &= NK \left\{ \ln Q_1(T) + T \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_1(T) \right\} \\
C_{vint} &= NK \frac{\partial}{\partial T} \left\{ T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_1(T) \right\}
\end{aligned} \tag{33}$$

如果我们再想将内部运动按 e, n, v, R 各分量进行分解, 其结果只是将公式集 (33) 式中各式的每一项按相同形式分解为四项因子之和。这些请读者自己进行。这里不再重复。

对包含内部运动的理想体系的热力学性质的统计分析, 将集中于对公式 (33) 中各项的计算。以下各节我们将分别按“转动”、“振动”、“电子态”各分量进行讨论。至于“核内运动”, 这里说明如下:

“核”, 除核自旋外, 其它运动皆属高能范围。显然在常温下, 我们始终有 $e_n^h \gg KT$, 从而有 $e^{-\beta e_n^h} \rightarrow 0$ 的结果。因此, 对于这类核运动, 可以不予考虑。但对核自旋运动, 则属超精细结构范围, 在常温下, 我们有 $e_n^l \ll KT$ 。因此对核自旋运动只消考虑如下形式的贡献:

$$g_n e^{-\epsilon_n^l / KT} \sim g_n = 2S_n + 1 \tag{34}$$

这就是说“核”的运动所产生的贡献, 只需要考虑由核自旋产生的附加在配分函数上的一个常数为 $(2S_n + 1)$ 乘子就可以了。

§2. “转动”态对热力学的贡献

前面已经讲过, 一个分子的运动可以分为两部分, 一部分是分子的内部运动, 另一部分是分子整体的移动。后者我们在第一册中早已分析了它的贡献。而分子的内部运动, 又可以近似地分解为“转动”、“振动”和“电子态”。从现在起, 我们将逐节地分别讨论“转动”态的贡献, “振动”态的贡献, 以及“电子态”的贡献。

一般由 n 个原子组成的多原子分子共有 $3n$ 个自由度。其中有三个移动自由度, 和 $\alpha (\leq 3)$ 个转动自由度, 其余 $(3n - 3 - \alpha)$ 个是振动自由度。如果分子是线性分子, 则 $\alpha = 2$; 即有两个转动自由度, 3 个移动自由度和 $3n - 5$ 个振动自由度。当多原子分子是非线性分子时, $\alpha = 3$; 即三个转动自由度, 三个移动自由度和 $3n - 6$ 个振动自由度。对于单原子, 转动态不存在, $\alpha = 0$; $n = 1$, 振动态也不存在, 只存在三个移动自由度。以上只考虑了分子内原子对自由度的贡献。还没有考虑电子对自由度的贡献。如果考虑了电子对自由度的贡献, 显然分子的自由度比 $3n$ 要大得多。所多出的自由度应全属电子态的自由度。

由于一般多原子分子的转动惯量很大, 使得形如 $\frac{P^2}{2I}$ 的转动能量比起常温下的热运动能 KT

值小得多 $\left[\left(\frac{P^2}{2I} \right) \ll KT \right]$, 因此常温下的 T 对转动来说实属高温。这就是说在一般常温下,

多原子分子的转动完全可以作经典处理。当然对于轻元素组成的双原子分子, 由于它们的转动惯量较小, 尚须考虑一定的量子效应。有鉴于此, 下面将证明三维经典转子对配分函数的贡献, 可以由下式给出:

$$Q_R(T) = \frac{\sqrt{\pi} (8\pi^2 KT)^{3/2} I_A I_B I_C}{\sigma h^3} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{\sqrt{8\pi^2 KT}}{h} I_A \right) \left(\frac{\sqrt{8\pi^2 KT}}{h} I_B \right) \left(\frac{\sqrt{8\pi^2 KT}}{h} I_C \right). \quad (1)$$

式中 $I_A I_B I_C$ 分别是“转动子”的三个主轴的转动惯量, σ 是分子的对称数 (对称数, 是指对“转子”作各种对称操作时, 所形成的物理上的不可识别的组态数), 对非线性, 非对称多原子分子, 它的对称数就是转动群对称操作的次数。而线性分子只有两种情况: (1) 对称线性多原子有 $\sigma = 2$ 。(2) 非对称线性分子有 $\sigma = 1$ 。现在来证明公式 (1);

由理论力学可知, 一个三维刚性转子, 其转动动能可以表示为:

$$\epsilon_R = \frac{P_A^2}{2I_A} + \frac{P_B^2}{2I_B} + \frac{P_C^2}{2I_C}.$$

式中 P_A 、 P_B 和 P_C 是转子的三个主轴转动矩。当利用相空间来计算 $Q_R(T)$ 时, 必须统一坐标变量组。就是说坐标和动量必须是彼此对偶的。比如用欧拉角作坐标时, 它的对偶动量组是 P_θ 、 P_φ 和 P_ψ , 而不是 P_A 、 P_B 与 P_C 。对主轴动量矩对偶的坐标应当是绕主轴的三个角变量 α_A 、 α_B 和 α_C 。由于相空间积分时我们通常采用欧拉角作相积分的变量, 而能量 ϵ_R 又是用主轴变量 P_A 、 P_B 、 P_C 给出的, 因此, 必须作积分变量的变换。为此, 必须知道 P_A 、 P_B 、 P_C 对 P_θ 、 P_φ 、 P_ψ 以及 θ 、 φ 、 ψ 之间的关系。按分析力学可知, 这些变量间的关系可以表示如下:

$$P_A = (\cos\psi)P_\theta + \frac{\sin\psi}{\sin\theta}(P_\varphi - P_\psi \cos\theta) \quad (3)$$

$$P_B = (\sin\psi)P_\theta - \frac{\cos\psi}{\sin\theta}(P_\varphi - P_\psi \cos\theta) \quad (4)$$

$$P_C = P_\psi \quad (5)$$

有了这个关系, 就可以利用相积分来计算函数 $Q_R(T)$ 了。具体计算如下:

$$Q_R(T) = \frac{1}{h^3} \int \dots \int e^{-\frac{\epsilon_R}{kT}} d\varphi d\theta d\psi dp_\theta dp_\varphi dp_\psi = \frac{1}{h^3} \int \dots \int \exp \left[-\beta \left(\frac{P_A^2}{2I_A} + \frac{P_B^2}{2I_B} + \frac{P_C^2}{2I_C} \right) \right] d\theta d\varphi d\psi dp_\theta dp_\varphi dp_\psi. \quad (6)$$

利用关系 (3) (4) (5) 将 P_A 、 P_B 和 P_C 变换为 P_θ 、 P_φ 和 P_ψ 以及 θ 、 φ 、 ψ 的函数, 再作积分。这样作显然比较麻烦, 不如对积分变量 P_θ 、 P_φ 和 P_ψ 作变换来得简单些。事实上利用变换行列式,

$$J = \frac{\partial(P_A, P_B, P_C)}{\partial(P_\theta, P_\varphi, P_\psi)} = \begin{vmatrix} \frac{\sin\psi}{\sin\theta} & \cos\psi & -\frac{\sin\psi \cos\theta}{\sin\theta} \\ -\frac{\cos\theta}{\sin\theta} & \sin\psi & \frac{\cos\psi \cos\theta}{\sin\theta} \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sin\theta}. \quad (7)$$

由此, (6) 式化为:

$$\begin{aligned}
 Q_{R_1}(T) &= \frac{1}{h^3} \int \dots \int \exp \left\{ -\beta \left[\frac{p_A^2}{2I_A} + \frac{p_B^2}{2I_B} + \frac{p_C^2}{2I_C} \right] \right\} \sin\theta d\theta d\varphi d\psi dp_A dp_B dp_C \\
 &= \frac{1}{h^3} \prod_{K=A,B,C} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_K^2}{2I_K}} dp_K \right\} \left\{ \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\varphi d\psi \right\} \\
 &= \sqrt{\pi} \frac{(8\pi^2 KT)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \quad (8)
 \end{aligned}$$

再考虑“转子”的对称性, 如果“转子”是一个 σ 重转子, 则每转 $2\pi/\sigma$ 角后, 转子回到原态 (基于分子各对称点上原子的不可识别性)。因此, 对该“转子”进行对称操作时, 原来分子的 σ 个位形, 将因原子的不可识别性, 现在只对应于一个转子的位形态。另一方面, 计算各位形态对配分函数的贡献时, 只应计算可识别的位形态的贡献。因此, 由于分子的对称性, 还必须对 (8) 式乘以修正因子 $(\sigma)^{-1}$, 这样就能得到 (1) 式的结果, 即:

$$Q_{R_1}(T) = \sqrt{\pi} \frac{(8\pi^2 KT)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}}}{\sigma h^3}.$$

对于二维经典“转子”, 它对 $Q_{R_1}(T)$ 的贡献, 则由下式给出:

$$Q_{R_1}(T) = \frac{8\pi^2 KT}{h^2} I. \quad (9)$$

此式容易证明。当选用球极坐标时, 二维转子的动能可以表示为:

$$\epsilon_{R_1} = \frac{I}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta). \quad (10)$$

式中 θ 、 φ 分别为方位角和自转角。显然由球极坐标很容易决定角动量 p_θ 、 p_φ 与角速度 $\dot{\theta}$ 、 $\dot{\varphi}$ 之间的关系 (如图1a所示)

$$p_\theta = I\dot{\theta}, \quad p_\varphi = I\sin^2\theta\dot{\varphi} \quad (11)$$

由此二维转子动能可表示为:

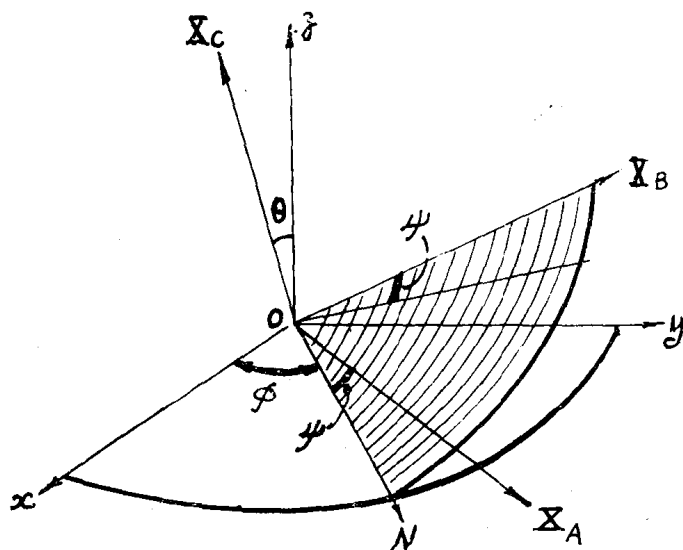


图1 欧拉角

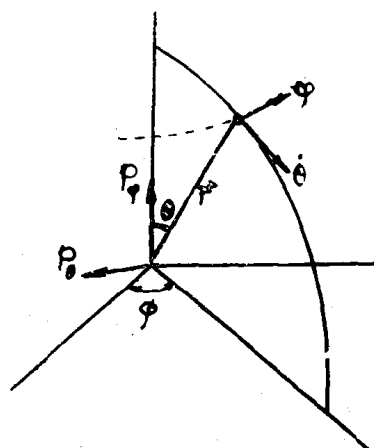


图1a

$$\epsilon_{R_1} = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} \quad (12)$$

此式也可以从三维公式(2)、(3)、(4)中令 $\psi = 0$; $p_\psi = 0$, 直接得到。利用 ϵ_{R_1} 的表示式, 可以求出二维转子的配分函数:

$$Q_{R_1}(T) = \frac{1}{h^3} \int \dots \int \exp \left[-\frac{p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta}}{2IKT} \right] d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi = \frac{8\pi^2 KT}{h^2} I. \quad (13)$$

同样, 考虑对称性, 还要除以对称数。由于二维转子是线性分子的数学表示。因此, 对称数或者是1(非对称线性分子), 或者是2(对称线性分子), 于是公式(13)应改写为:

$$Q_{R_1}(T) = \frac{8\pi^2 KT}{\sigma h^2} I. \quad \sigma \begin{cases} 1 \text{ 非对称线性分子} \\ 2 \text{ 对称线性分子} \end{cases} \quad (14)$$

以上诸公式中的转动惯量, 可分两种情况进行计算, (一) 离散型质量分布, 其计算公式如下:

$$I = \sum_i m_i (\vec{r} - \langle \vec{r}_i \rangle)^2 = \sum_i m_i r_i^2 - M \langle \vec{r}_i \rangle^2,$$

$$\text{而 } \langle \vec{r} \rangle \text{ 是重心坐标 } \langle \vec{r} \rangle = \frac{\sum_i m_i \vec{r}_i}{M}.$$

(二) 连续型的质量分布, 则求和代以积分:

$$I = \int_{\Omega} r^2 dm - M \langle \vec{r} \rangle^2.$$

最后给出一维转子的配分函数。所谓一维转子是一个角变量转子。这对分子来说似乎不会出现, 事实上是存在的, 比如当分子是由相距很远的原子基团组成时, 这时只有绕基团联结轴的转动惯量最小。因此, 绕这个轴的转动动能最大, 在常温下, 有时会出现全部转动能量几乎全都集中在这个转轴上, 这时将出现一维转子。为此, 有必要写出它的配分函数表示式。先写出一维转子的转动能量 ϵ_{R_1} :

$$\epsilon_{R_1} = p_\theta^2 / 2I$$

式中 p_θ 是动量矩, I 是绕一维轴的转动惯量。因此, 有:

$$Q_{R_1}(T) = \frac{1}{h} \int \exp \left\{ -\frac{p_\theta^2}{2IKT} \right\} d\theta dp_\theta = \frac{\sqrt{\pi}}{h} \sqrt{8\pi^2 KTI} \quad (18)$$

现在把一维、二维和三维经典转子的配分函数重写于下, 便于比较。

$$Q_{R_1}(T) = \sqrt{\pi} \left(\frac{8\pi^2 IKT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{一维}) \quad (18)$$

$$Q_{R_1}(T) = \frac{8\pi^2 IKT}{\sigma h^2}, \quad (\text{二维}) \quad (14)$$

$$Q_{R_1}(T) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \prod_{K=A,B,C} \left(\frac{8\pi^2 I_K KT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{三维}) \quad (1)$$

以上对经典转子公式的推导, 是纯粹经典处理, 然而我们的统计理论是建立在量子力学基础上的, 它应当能由量子力学的能谱公式, 令角量子数 $j \rightarrow \infty$ 推得。事实上确是如此, 比如一维转子, 能谱公式为:

$$\varepsilon_{R_1} = \frac{h^2 j^2}{8\pi^2 I} \quad j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (19)$$

代入配分函数, 则有:

$$Q_{R_1}(T) = \sum_{j=0, \pm 1, \dots} \exp \left\{ -\beta \frac{h^2 j^2}{8\pi^2 I} \right\} = \sum_{j=0, \pm 1, \dots} \exp \left[-\frac{T_R j^2}{T} \right] \quad (20)$$

式中 $T_R = \frac{h^2}{8\pi^2 IK}$ 是转子的特征温度。对于高温 (相对于 T_R) 只有较大的 j 才有显著贡献, 量子数 j 可以作连续变量, 求和可用积分代替, 于是有:

$$Q_{R_1}(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-j^2 \frac{T_R}{T} \right] dj = \left(\frac{\pi T}{T_R} \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\pi} \left(\frac{8\pi^2 KTI}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

在二维情况下动量矩 $L = \hbar \sqrt{j(j+1)}$, 于是转子动能为:

$$\varepsilon_{R_2} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) \quad (21)$$

注意一维转子是非简并的。而二维转子是简并的, 简并度为 $2j+1$ 。将(21)式和简并度代入配分函数中则得:

$$Q_{R_2}(T) = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[-j(j+1) \frac{T_R}{T} \right] \quad (22)$$

同样 $T_R = \frac{h^2}{8\pi^2 KI}$, 为特征温度。当 $T \gg T_R$ 时, 只有大的 j 才有显著贡献, 求和可用求积代替, 从而我们有:

$$\begin{aligned} Q_{R_2}(T) &= \int_0^{\infty} (2j+1) \exp \left[-j(j+1) \frac{T_R}{T} \right] dj \\ &= \int_0^{\infty} \exp \left[-j(j+1) \frac{T_R}{T} \right] d[j(j+1)] \\ &= \int_0^{\infty} \exp \left[-x \frac{T_R}{T} \right] dx \\ &= \frac{T}{T_R} = \frac{8\pi^2 IKT}{h^2} \end{aligned} \quad (23)$$

至于三维转动可以分解为绕自转轴转动的一维与自转轴本身的转动 (二维) 之和, 它的配分函数可以分解为一维 $Q_{R_1}(T)$ 与二维 $Q_{R_2}(T)$ 之积, 这类分解无论对于经典转子或是量子转子都是适用的。于是 $Q_{R_3}(T)$ 可以分解为:

$$Q_{R_3}(T) = Q_{R_1}(T) Q_{R_2}(T) \quad (24)$$

代入 (18), (23) 后, 即得配分函数:

$$Q_{R_3}(T) = \sqrt{\pi} \frac{(8\pi^2 KT)^{3/2} (I_A^2 I_B)^{\frac{1}{2}}}{\sigma h^3} \quad (25)$$

再令 $I_{R_3} = \sqrt{I_A I_B}$; $I_{R_1} = I_C$, 则得到三维配分函数 $Q_{R_3}(T)$ 。

我们曾说过, 在常温下, 对大多数多原子分子来说, 经典公式已足够精确了。但是对轻

元素的双原子分子，经典公式是不太精确的，在常温下可能带来10%的误差，当温度很低时，误差将更大。为了得出较精确表示式，我们从配分函数求和的量子形式出发，籍助于Eular-Mclaurin公式可以求得一个近似展开式：

$$\sum_{j=0}^{\infty} f(j) = \int_0^{\infty} f(j) dj + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f''(0) - \frac{1}{30240} f'''(0) + \dots \quad (26)$$

由于在应用中主要用于双原子分子，故我们只利用ε-M公式展开二维量子转动的配分函数。在(26)式中， $f(j)$ 代二维转子的求和因子。即令：

$$f(j) = \frac{1}{\sigma} (2j+1) \exp\left\{-j(j+1) \frac{T_R}{T}\right\}, \quad (27)$$

由(26)式则得 $Q_R(T)$ 的近似展开式：

$$Q_{R_1}(T) = \frac{T}{\sigma T_R} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{T_R}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{T_R}{T}\right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{T_R}{T}\right)^3 + \dots \right] \quad (28)$$

此式对双原子分子的近似计算是很重要的。比如以氯化氢为例，我们试计算100°K时，这种气体的配分函数的转动部分 $Q_{R_1}(T)$ 。已知氯化氢的 $T_R = 15.2^\circ\text{K}$ ，又由于HCl是非对称分子，故 $\sigma = 1$ 。由(28)式则有：

$$\begin{aligned} Q_{R_1}(100^\circ\text{K}) &= 6.58 \left[1 + \frac{1}{3} (0.152) + \frac{1}{15} (0.152)^2 + \frac{4}{315} (0.152)^3 + \dots \right] \\ &= 6.58 [1 + 0.051 + 0.002 + 0.0004 + \dots] \\ &\cong 6.695 \end{aligned} \quad (29)$$

如果直接用经典二维转子的结果则 $Q_{R_1}^C(100^\circ\text{K}) = 6.58$ ，两者相差

$$Q_{R_1}(100^\circ\text{K}) - Q_{R_1}^C(100^\circ\text{K}) = 0.115$$

百分误差为：

$$\frac{Q_{R_1} - Q_{R_1}^C}{Q_{R_1}} = \frac{0.115}{6.695} \approx 1.6\% \quad (30)$$

对于氢分子 $T_R = 87.5$ 。在100°K时，配分函数误差就大得多。读者可以练习。我们写出算得的结果是：

表 (一)

分子	$T_R(^{\circ}\text{K})$	分子	$T_R(^{\circ}\text{K})$	分子	$T_R(^{\circ}\text{K})$
H ₂	87.5	HCl	15.24	CO ₂	0.564
N ₂	2.874	HBr	12.29	C ₂ H ₂	1.593
O ₂	2.080	HI	9.38		
Cl ₂	0.346	BrCl	0.216		
Br ₂	0.1165	ICl	0.165		
I ₂	0.0538	CO	2.777		
		NO	2.453		

$$Q_{R_2}(100^\circ\text{K}) = 1.548; \quad Q_{R_2}^C(100^\circ\text{K}) = 1.147 \quad (31)$$

百分误差为:

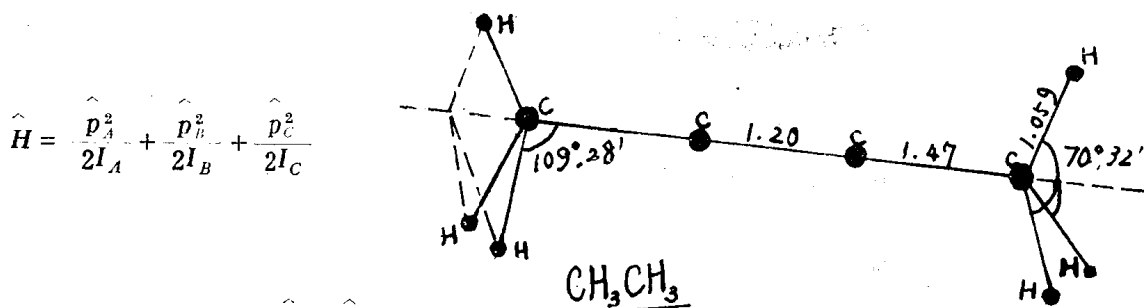
$$\frac{Q_{R_2} - Q_{R_2}^C}{Q_{R_2}} = 0.26 = 26\% \quad (32)$$

为了便于数值计算, 我们在上表中列出了一些分子的转动特征温度值。

§3. “转动”配分函数的计算

本节将应用前节的结果来讨论一些例子, 籍以说明“转动”配分函数计算的过程。

例(一), 图2绘制了二甲一乙炔分子结构图。其中C-H键的长度是 $1.095\text{\AA}$, C-H键与对称轴z的夹角为 $70^\circ 32'$ (或者是它的补角 $109^\circ 28'$)。在对此多原子分子进行计算之前, 先分析一下分子结构。由图可知, 二甲一乙炔分子是轴对称多原子分子。由于两甲基团相距很远, 因此, 该分子绕轴Z的转动惯量 $I_A = I_Z$ 比垂直于Z轴的转动惯量 $I_B = I_C (=I_x = I_y)$ 小得多, 即 $I_A \ll I_B = I_C$ 。在这种情况下, 我们可以把分子的转动看成一维转动。事实上, 分子转动部分的哈密顿可以表示为:



由于分子具有轴对称性 ($\hat{p}_B = \hat{p}_C \equiv \hat{p}_A$), 故有:

图 2

$$\hat{H} = \hat{p}_A^2 \left[\frac{1}{2I_A} - \frac{1}{2I_B} \right] + \frac{\hat{p}^2}{2I_B}.$$

而 $\hat{p}^2 = \hat{p}_A^2 + \hat{p}_B^2 + \hat{p}_C^2$.

由此Schördinger方程可以写成:

$$\hat{H}\psi = \left\{ \left[\frac{1}{2I_A} - \frac{1}{2I_B} \right] \hat{p}_A^2 + \frac{1}{2I_B} \hat{p}^2 \right\} \psi = \varepsilon \psi.$$

故有: $\varepsilon = \left(\frac{1}{2I_A} - \frac{1}{2I_B} \right) m^2 \hbar^2 + j(j+1) \frac{\hbar^2}{2I_B}$

当 $I_A \ll I_B$ 时, 且相对于 I_B 而言是低量子数时, 则有:

$$\varepsilon = \frac{m^2 \hbar^2}{2I_A} = \frac{m^2 \hbar^2}{8\pi^2 I_A}.$$

这正是一维转动的本征值。二甲一乙炔正好满足论证中所要求的条件。因此, 可以把二甲一乙炔分子视为一维转子。事实上, 二甲一乙炔分子的两甲基团由于相距很远, 作用将很弱, 转动量子数不可能很高。因为当分子处于高能激发时, 它或者已经分解, 或者以振动为主了。因此j低, 且 $I_A \ll I_B$ 的条件完全可以满足。现在来计算它的配分函数。由图2可知:

$$r = 1.095 \text{ \AA} \sin(70^\circ 32') = 1.032 \text{ \AA}$$

$$I_m = 3 \times 1.008 \times (1.032)^2 \text{ A}^2 = 5.32 \times 10^{-47} \text{ kgm}^2$$

对z轴的等效（或约化）转动惯量 I 可求得为：

$$I = \frac{I_m}{2} = 2.66 \times 10^{-47} \text{ kgm}^2.$$

转动特征温度，

$$T_K = \frac{h^2}{8\pi^2 I K} = 15.26^\circ \text{K}$$

于是配分函数为：

$$Q_R(T) \approx 0.45 \sqrt{T}.$$

当 $T = 300^\circ \text{K}$ 时，

$$Q_R(300^\circ \text{K}) = 7.8.$$

* 所谓约化转动惯量就是等效转动惯量，它与等效电阻相似，事实上“转子”的总能量 ϵ 等于各部分能量之和。
即：

$$\epsilon = \frac{p_1^2}{2I_1} + \frac{p_2^2}{2I_2}$$

由于是一维对称的全同转子（两甲基结构全同）故有：

$$p_1^2 = p_2^2 = p^2$$

则有：

$$\epsilon = \frac{p^2}{2I} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} \right) p^2.$$

于是有 $I = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$ ， 又因 $I_1 = I_2$ 。

$$\text{则有 } I = \frac{I_1}{2}.$$

例（二），图3是乙撑（ CH_2CH_2 ）的结构图，所有需要计算的数据列于下表中，试计算它的转动配分函数。

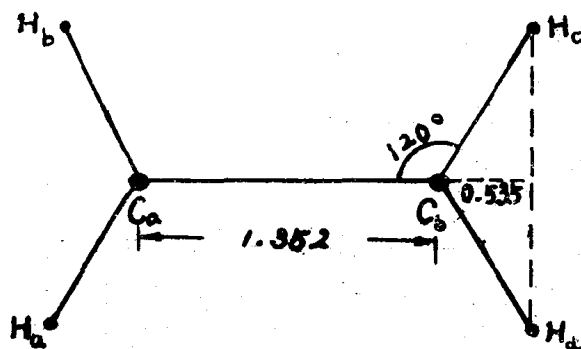


图 3