



双原子分子键长对振动热容量的影响

吴晓毅 王鑫 刘全慧

(湖南大学物理与微电子科学学院理论物理研究所, 湖南长沙 41008)

摘要 在低温下双原子分子的振动自由度对气体的热容量没有贡献, 当温度高于双原子分子振动特征温度的时候, 振动自由度才被激发, 这个双原子分子的振动是对原子间相互作用的简谐近似。不过, 文献中给出的简谐近似判据, 都是力学结果, 而且这些结果都是定性的。本研究给出统计物理判据: 简谐近似的有效性是温度必须远低于分子键能特征温度。

关键词 能量均分; 振动自由度; 热容; 双原子分子气体; 键能

INFLUENCE OF DIATOMIC MOLECULAR BOND LENGTH ON VIBRATIONAL HEAT CAPACITY

WU Xiaoyi WANG Xin LIU Quanhui

(School for Theoretical Physics, College of Physics and Electronics, Hunan University, Changsha, Hunan 410082)

Abstract At low temperature, the vibrational degrees of freedom of diatomic molecules do not contribute to the heat capacity of the gas. When the temperature is higher than the vibrational characteristic temperature of diatomic molecules, the vibrational degrees of freedom are excited. The vibration of this diatomic molecule is actually a simple harmonic approximation of the interaction between atoms. However, the simple harmonic approximation criteria given in the literature are all mechanical results, and these results are qualitative. In this study, the statistical physics criterion is given: the validity of the harmonic approximation is that the temperature must be much lower than the molecular bond energy characteristic temperature.

Key words energy equipartition; vibrational degrees of freedom; heat capacity; diatomic molecular gas; bond energy

双原子分子气体中, 双原子间的振动自由度在室温下处于冻结状态, 对热容量没有贡献。振动自由度对热容量产生贡献的温度必须大于一个特征温度 $T_v = \hbar\omega/k$, ω 是振动频率。常见符号取其通常的意义, 除非必要, 不一一说明。

对于振动自由度, 还有一个特征量: 键长 r_0 ,

即两个原子之间的平均距离。所谓振动, 指的是双原子分子相对于这个平均距离周围的一定幅度的往复运动。记

$$r = r_0 + \xi \quad (1)$$

其中, ξ 即相对于平衡位置的位移量。如果振动的幅度足够小, 可以使用简谐近似。很多文献给出

收稿日期: 2022-08-24; 修回日期: 2022-08-26

基金项目: 教育部高等学校教学研究项目(DWJZ202136zn), 湖南省重点教改项目。

通讯作者: 刘全慧, 男, 教授, 主要从事物理教学科研工作, 研究方向量子物理、统计与凝聚态物理, qhliu@hnu.edu.cn。

引文格式: 吴晓毅, 王鑫, 刘全慧. 双原子分子键长对振动热容量的影响[J]. 物理与工程, 2023, 33(1): 5-9.

Cite this article: WU X Y, WANG X, LIU Q H. Influence of Diatomic Molecular Bond Length on Vibrational Heat Capacity[J]. Physics and Engineering, 2023, 33(1): 5-9. (in Chinese)

了简谐近似的判据,即^[1]

$$\xi \ll r_0 \quad (2)$$

同时,文献中认为,在高斯型的积分中(参见积分(6)), ξ 的积分范围可以取为^[1,2]

$$-\infty < \xi < \infty \quad (3)$$

这里有三个问题。①判据(2)是力学判据,和温度无关;②判据(2)是定性的;③从表观上看,式(2)和式(3)矛盾。进一步,尚没有文献研究过键长对热容量的影响。本文将研究这些问题。

本文第1节将详细介绍这三个问题的来源,给出基本理论框架,以方便进行定量分析。第2节将两个原子之间的平均距离及其涨落的角度进行定量分析。第3节对热容量角度进行定量分析,给出温度变化的定量判据。第4节是讨论和结论。本文包含了一个数学附录,在这个附录中给出了振动自由度的空间部分的配分函数的一个详细推导。

1 振动自由度的空间部分的配分函数

在相空间中,体积元具有形式不变性。也就是说,做变量代换的时候,雅可比行列式等于1。这一点,可以参看分析力学中的正则变换或者证明刘维尔定理的有关部分,也可以参看文献[3]第二章的习题1和习题2。在双原子分子的配分函数中,先把动量部分的积分处理完成,然后仅仅考虑振动自由度的空间部分,结果只能为(推导过程参见附录)

$$\begin{aligned} Z_1^{vp} &= \int_0^\infty e^{-\frac{1}{2}\beta m \omega^2 (r-r_0)^2} dr \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{2\beta m \omega^2}} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{r_0 \sqrt{\beta m \omega^2}}{\sqrt{2}}\right) + 1 \right) \end{aligned} \quad (4)$$

其中, $\operatorname{erf}(x)$ 为误差函数,定义为

$$\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (5)$$

所谓简谐近似指的是下式成立

$$\int_{-r_0}^\infty e^{-\frac{1}{2}\beta m \omega^2 \xi^2} d\xi \approx \int_{-\infty}^\infty e^{-\left(\frac{\xi}{l_T}\right)^2} d\xi = l_T \sqrt{\pi} \quad (6)$$

其中,热特征长度 l_T 的定义是

$$l_T \equiv \sqrt{\frac{2}{\beta m \omega^2}} = \sqrt{\frac{2kT}{m\omega^2}} \quad (7)$$

当振动的幅度 $|\xi|$ 比 l_T 大一点点, $\exp\left(-\frac{1}{2}\beta m \omega^2 \xi^2\right)$

很快地趋近零。同时式(6)中的第一个积分的下限 $-r_0$ 可以用负无穷大代替而不会带来显著的误差。

既然热特征长度 l_T 是一个重要的长度,那么它的意义何在?对于基态谐振子,量子特征线宽度为 l_d

$$l_d \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (8)$$

则式(7)为

$$l_T = \sqrt{2} l_d \sqrt{\frac{T}{T_v}} \quad (9)$$

由于 $T \gtrsim T_v$,振动自由度才能发挥作用。也就是从这个特征线宽度,可以得到如下信息

$$l_T \gtrsim l_d \text{ 即 } T \gtrsim T_v \quad (10)$$

因此,这是振动自由度对热容量产生贡献的温度必须大于一个特征温度 $T_v \equiv \hbar\omega/k$ 的另外一个等效的说法,量子特征线宽度 l_d 不能为双原子分子键长对振动热容量的影响增加新的理解。

注意到式(4)中的键长 r_0 出现在式(6)第一个积分的下限中。下面引入键能特征温度 T_d

$$kT_d \equiv \frac{1}{2} m (\omega r_0)^2 \quad (11)$$

立即发现热特征长度 l_T 和键长 r_0 的关系为

$$l_T = r_0 \sqrt{\frac{T}{T_d}} \ll r_0 \quad (12)$$

上式中的小于号成立的理由显而易见。即, $\xi = -l_T$ 的时候和 $\xi = -r_0$ 相比,近似地有 $-r_0 \rightarrow -\infty$ 。只有这个条件成立,简谐近似才有效。因此,键能特征温度 T_d 才是一个关键的物理量。式(12)成立的条件是

$$T \ll T_d \quad (13)$$

换言之,式(13)统一了式(2)和式(3),是这两个关系式的基础。

有了这些结果之后,可以改写配分函数

$$Z_1^{vp} = \frac{\sqrt{\pi} l_T}{2} \left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{T_d}{T}}\right) + 1 \right) \quad (14)$$

因此,配分函数通过热特征长度 l_T 和键能特征温度 T_d 依赖于分子的具体性质。注意,配分函数取了对数之后,才能进入热力学。立即发现

$$\ln Z_1^{vp} = \ln \sqrt{\pi} l_T + \ln \left(\frac{\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{T_d}{T}}\right) + 1}{2} \right) \quad (15)$$

第二项是由于键长的影响而多出的部分。从这里可以清晰地看出,键长对热力学性质有影响。下面通过原子之间的平均位移及其涨落,以及键长对热容量的影响,从这两个角度定量研究 $T \ll T_d$ 在定量上的意义。

2 两个原子之间的平均位移及其涨落

统计物理中,两个原子间的平均位移 $\bar{r}$ 依赖于温度,明显结果是

$$\begin{aligned}\bar{r} &\equiv \frac{1}{Z_1^{vp}} \int_0^\infty r e^{-\frac{1}{2}\beta m \omega^2 (r-r_0)^2} dr \\ &= r_0 + \frac{l_T e^{-\left(\frac{T_d}{T}\right)}}{\sqrt{\pi} \left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{T_d}{T}}\right) + 1 \right)} \\ &= r_0 + r_T\end{aligned}\quad (16)$$

其中,

$$r_T \equiv \frac{l_T \exp\left(-\left(\frac{r_0}{l_T}\right)^2\right)}{\sqrt{\pi} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{r_0}{l_T}\right) + 1 \right)} = \frac{l_T \exp\left(-\frac{T_d}{T}\right)}{\sqrt{\pi} \left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{T_d}{T}}\right) + 1 \right)}\quad (17)$$

考查比 r_T/r_0 , 立即发现这仅仅依赖于温度比

$$x \equiv \sqrt{\frac{T}{T_d}}\quad (18)$$

即

$$\frac{r_T}{r_0} = \frac{\sqrt{\frac{T}{T_d}} \exp\left(-\frac{T_d}{T}\right)}{\sqrt{\pi} \left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{T_d}{T}}\right) + 1 \right)} = \frac{x \exp\left(-\frac{1}{x}\right)}{\sqrt{\pi} \left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{1}{x}}\right) + 1 \right)}\quad (19)$$

这个结果具有普适性,即只有引入了键能特征温度,不再明显依赖于具体物理的物质参量如约化质量和振动频率。

式(16)中的 r_T 很像式(1)中的 ξ , 其实完全不同。 ξ 是零温的时候定义的偏离平衡点的位移,平均值为零; r_T 是由于温度和 r 的变化区域是半无限区域 $(0, \infty)$ 而出现的偏离平衡点的平均位移,其数值非零,除非 $T \rightarrow 0$ 。

位移平方的平均值 $\bar{r}^2$ 是

$$\begin{aligned}\bar{r}^2 &= \frac{1}{Z_1^{vp}} \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m \omega^2 (r-r_0)^2} dr \\ &= r_0^2 + r_0 r_T + l_T^2/2\end{aligned}\quad (20)$$

位移涨落 $\Delta r \equiv \sqrt{r^2 - \bar{r}^2}$ 的结果是

$$\Delta r = \sqrt{\frac{l_T^2}{2} - r_0 r_T - r_T^2} < \sqrt{\frac{1}{2}} l_T\quad (21)$$

即 Δr 不大于热特征长度 l_T , 也是键长伸缩幅度 $|\xi|$ 的刻画。式(19)具有普适性,即 $\Delta r/r_0$ 具有普适性。

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{T}{T_d} - \frac{r_T}{r_0} - \left(\frac{r_T}{r_0}\right)^2}\quad (22)$$

注意到式(19),即只有引入了键能特征温度,不再明显依赖于具体物理的物质参量如约化质量和振动频率。也就是,这个结果也具有普适性。

在温度区间 $T \in (0, T_d)$ 中,平均位移 $\bar{r}$ 基本保持不变, r_T/r_0 取值在区间 $(0, 0.113)$, 但位移的涨落却比较明显, $\Delta r/r_0$ 的取值在 $(0, 0.612)$, 如图1所示。进一步,如果要求 $\Delta r/r_0 \leq e^{-1} = 0.37$, 则温度 $T \leq 0.28 T_d$ 。如果对温度提出要求 $T \leq 0.1 T_d$, 则位移的涨落 $\Delta r/r_0 \leq 0.22$ 。

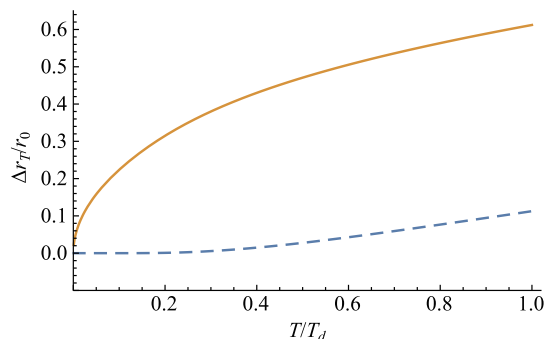


图1 两个原子之间的位移的相对涨落 $\Delta r/r_0$ (实线) 和平均位移对键长的偏离值 r_T/r_0 (虚线, 作为对比) 对温度的依赖关系。结果表明, $T \in (0, T_d)$, r_T/r_0 的值变化不大, 相对涨落 $\Delta r/r_0$ 的变化较大

3 键长对振动热容量的影响

平均振动势能为

$$\begin{aligned}u^{vp} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^{vp} \\ &= \frac{1}{2} kT \left(1 - \frac{2 \exp\left(-\frac{1}{x}\right)}{\sqrt{x\pi} \left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{1}{x}}\right) + 1 \right)} \right)\end{aligned}\quad (23)$$

在温度区间 $T \in (0, T_d)$ 中, 与能量均分值 $kT/2$ 的最大偏差出现在 $T = T_d$, 此处 $u^{vp} = 0.38 kT <$

$0.5kT$, 即能量均分定理不再适用。如果要求 $u^{vp} > 0.9(kT/2)$, 则温度 $T < 0.47$ 。

热容 $c^{vp} \equiv \partial u^{vp} / \partial T$ 为

$$\frac{c^{vp}}{k} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\exp\left(-\frac{1}{x}\right)(2+x)}{x^{3/2} \sqrt{\pi} \left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{1}{x}}\right) + 1\right)} - \frac{2\exp\left(-\frac{2}{x}\right)}{\pi x \left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{1}{x}}\right) + 1\right)^2} \right) \quad (24)$$

注意到这个结果也具有普适性。

能量均分定理给出的结果是 $c^{vp} = 0.5k$, 当 $T \approx T_d$, 有 $c^{vp} = 0.318k < 0.5k$ 。如果要求 $c^{vp} > 0.9999(k/2)$, 则温度 $T \leq 0.10T_d$ 。公式(24)给出的结果如图2所示。

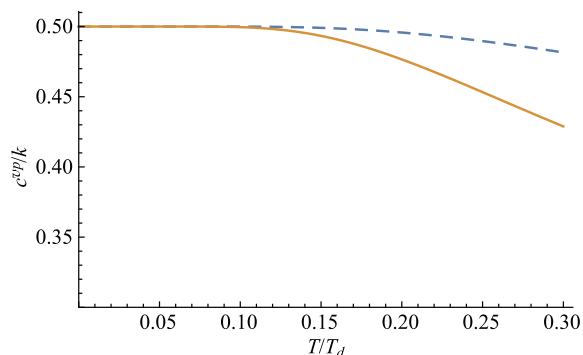


图2 振动热容 c^{vp} (实线) 和平均振动势能 u^{vp} (虚线, 作为对比) 对温度的依赖关系。结果表明, 在相对较低的温度下, 能量均分定理成立, 但随着 $T \rightarrow T_d$, 能量均分定理渐渐失效。这不是说能量均分定理错了, 而是说, 需要引入新的因素

本节的研究清楚地给出了如下结果: 如果要求振动自由度仅仅贡献 $0.5k$, 则 $T \leq 0.1T_d$ 。这个时候, 键长的相对最大伸长量为 $\max|\xi| = \Delta r \leq 0.22r_0$ 。

4 讨论和结论

双原子分子的运动相当复杂。Landau 和 Lifshitz 的理论物理教程第三卷《量子力学》第十一章专门讨论双原子分子^[4], 有兴趣者还可以参考有关研究文献^[5]。假设双原子分子中的电子处在基态, 仅仅考虑两个原子间的相互作用和振动和转动之间的耦合就不简单。尽管如此, 在一

些简单的情况下, 振动和转动可以处理为两个单独的运动^[1,2]。尚没有文献定量讨论过键长对振动自由度的限制。

双原子分子的振动是对原子间相互作用的简谐近似, 但是这个简谐近似的有效性是温度必须远低于分子键能特征温度。当要求振动热容量对能量均分定理的偏离小于 10^{-4} , 即实验上难以观测到这一偏离的时候, 温度应该小于 $0.1T_d$ 。

对于双原子分子而言 kT_d 在 3 个电子伏特左右^[6], 即 T_d 约为 3 万开。 $0.1T_d$ 即 3 千开左右。也就是, 比振动特征温度高出几百开范围内, 简谐近似是有效的。进一步升高温度, 三个新效应发挥作用: 电子能级、振动的非简谐成分、振动和转动之间的耦合。这个时候, 无法分离出振动的贡献, 继续用能量均分定理讨论振动自由度对热容量的贡献的意义就变得不太适当。

总之, 双原子分子的振动自由度的简谐近似, 需要一个适当的温度区间, 这个区间振动特征温度高, 要比分子键能特征温度低一个量级。

两原子的相对距离式(22)和热容量式(24)这两个结果具有普适性。尽管每个分子的键长、振动频率、约化质量各有不同, 全部都反映在键能特征温度 T_d 中, 这两个结果仅仅依赖于键能特征温度和温度的比值。

数学附录: 双原子分子振动转动配分函数的推导

本附录讨论一个似非而是的问题。如果能理解本文的出发点, 即振动的势能部分的配分函数式(4), 可以直接忽视本附录。但是, 对于一些教师和学生来说, 配分函数式(4)远非显然, 而且不同的文献对于这一点的处理并不细致, 表达式各异。对这部分读者而言, 本附录是必要的。

从配分函数的定义出发, 积分式(4)似乎应该是一个三维积分。如果是一个三维积分, 微分元 dr 的前面应该带权重因子 r^2 。而实际上, 这里没有这个权重因子 r^2 。本附录就是通过严格的数学, 给出一个“奇幻”的过程: 微分元的权重因子 r^2 并没有在定义中, 然后出现在计算的中间步骤里, 最终实际上“消失”了。

在经典力学中, 双原子分子的振动转动部分的哈密顿量的一般形式为

$$H = H_1 \equiv \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$$

$$= H_2 \equiv \frac{p_r^2}{2m} + \frac{1}{2mr^2} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) + V(r)$$

其中,第一个形式写在直角坐标中,另一个在球坐标中;一个分子在坐标原点,另外一个在位置 (x, y, z) ;其他符号的含义和流行文献中的含义相同,不一一标记。经典配分函数为

$$Z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta H} d\omega$$

其中, $d\omega$ 为相空间的体积元。配分函数有个性

$$Z = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta H_1} dp_x dp_y dp_z$$

$$= \frac{1}{h^3} \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta H_2} dp_r dp_\theta dp_\varphi$$

第二个形式有点违背直觉。为什么径向部分的积分元是 dr 而不是 $r^2 dr$? 这是因为,广义动量 p_θ 、 p_φ 本质上是角动量,也就是长度乘上动量的量纲。因此,如果在配分函数中把广义动量的积分完成,这个 r^2 才会显现出来。为了清晰地看出这一点,计算如下积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta H_2} dp_r dp_\theta dp_\varphi$$

$$= \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \left(\frac{p_r^2}{2m} + V(r) \right)} dp_r \right) \cdot$$

$$\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_\theta^2}{2mr^2}} dp_\theta \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi e^{-\beta \frac{1}{2mr^2} \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right)} \right)$$

$$= e^{-\beta V(r)} \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right) \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right) \left(\sqrt{\frac{(2m\pi r^2)}{\beta}} \right)$$

$$= r^2 \sin \theta e^{-\beta V(r)} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2}$$

因此,把动量部分积分完成之后,配分函数变成

$$Z = \frac{1}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\beta V(r)} r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$= \frac{4\pi}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\beta V(r)} r^2 dr$$

为了清晰辨认出振动势能部分对内能的贡献,研究所有的运动对能量的贡献,结果如下

$$u = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} kT - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int_0^\infty e^{-\beta V(r)} r^2 dr \right)$$

其中, $3kT/2$ 的 kT 来自两个转动自由度, $kT/2$ 来自振动的动能部分,剩下的部分只有势能还没

有处理。相应的配分函数是

$$\int_0^\infty e^{-\beta V(r)} r^2 dr$$

这一部分还可以进一步简化。如果两个粒子之间的相互作用势能是理想的弹性振动,即

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 + c$$

其中, c 为常数,配分函数为

$$\int_0^\infty e^{-\beta V(r)} r^2 dr = \frac{e^{-\beta c} \sqrt{\frac{\pi}{2}}}{(\beta m \omega^2)^{3/2}}$$

如果这是正确的,则对能量的贡献是

$$\frac{3}{2} kT + c$$

这是荒唐的。去掉一个无关紧要的常数 c ,正确的结果是接近于 $kT/2$ 。荒唐结果的来源,是因为转动部分的动能中

$$\frac{1}{2mr^2} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right)$$

半径的变化范围被处理成为了 $r \in (0, \infty)$ 。实际上,空间转动的半径,应该在一个确定的平均值附近,也就是必须有

$$r \approx r_0 > 0$$

这里 r_0 是力学平均值。这样,振动的势能部分相应的配分函数是

$$r_0^2 \int_0^\infty e^{-\beta \left(\frac{1}{2} m \omega^2 (r-r_0)^2 \right)} dr$$

由于常数部分 r_0^2 无关紧要,只需要研究积分部分,即振动自由度的空间部分的配分函数式(4)。

参 考 文 献

- [1] LANDAU L D, LIFSHITZ E M. Statistical Physics (I) [M]. 3rd Edition. Oxford: Pergamon, 1980.
- [2] 汪志诚. 热力学·统计物理[M]. 6版. 北京:高等教育出版社, 2019.
- [3] PATHRIA R K, BEALE P D. Statistical Mechanics[M]. 3rd Edition. New York: Butterworth-Heinemann, 2011.
- [4] LANDAU L D, LIFSHITZ E M. Quantum Mechanics[M]. 3rd Edition. Oxford: Pergamon, 1997.
- [5] SHU C C, HENRIKSEN N E. Communication: Creation of molecular vibrational motions via the rotation-vibration coupling[J]. J. Chem. Phys., 142, 221101 (2015).
- [6] SPEIGHT J G. Lange's Handbook of Chemistry[M]. 16th Edition. New York: McGraw-Hill, 2005.