

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI GENOVA

Corso di laurea in Fisica Generale

SCUOLA DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE, NATURALI

GAS PERFETTO DI MOLECOLE BIATOMICHE



Candidato: Luca Martinoia

Matricola: 3630563

Anno accademico: 2013/2014

29/10/2014

1 Introduzione

Lo scopo dell'elaborato è mostrare come impostare lo studio di un gas perfetto di molecole biatomiche, al fine di ricavarne la *funzione di partizione canonica* quantistica¹ $Z = \sum_k e^{-\beta E_k}$. Nota la funzione di partizione è infatti semplice ottenere le altre grandezze termodinamiche derivate all'interno dell'insieme canonico (energia libera di Helmholtz F , energia media, capacità termica C_V , etc...).

1.1 Modello classico rotatore rigido

Inizialmente si studia il gas biatomico in approssimazione classica, in questa ipotesi la molecola può essere approssimata con un rotatore rigido: due atomi (di massa m_1 ed m_2) a distanza fissa d . Si può quindi calcolare il momento d'inerzia (rispetto al centro di massa) del sistema, i cui termini diagonali, rispetto agli assi principali, sono $I_{xx} = I_{yy} = I = d^2 \mu$, dove $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, $M = m_1 + m_2$ e $I_{zz} = 0$ (se il rotatore è posto in verticale sull'asse z). Così facendo, dividendo il moto della molecola in traslazione del centro di massa e rotazione intorno a questo, si ottiene l'energia cinetica

$$T = \frac{1}{2} M \vec{v}_{cm}^2 + \frac{1}{2} I \omega_x^2 + \frac{1}{2} I \omega_y^2$$

Vi sono quindi 5 termini quadratici per ogni molecola e, per il teorema di equipartizione dell'energia, si trovano energia e capacità termica

$$\begin{aligned} E &= \frac{5}{2} N k_B T \\ C_V &= \frac{5}{2} N k_B \end{aligned} \tag{1}$$

Sperimentalmente però si vede che il valore trovato per la capacità termica non è attendibile generalmente, ma vale solo per un range di temperature limitato (nell' H_2 , per esempio, vale da $300K$ a $800K$), infatti, nelle ipotesi classiche, si ottiene un risultato che non ha alcuna dipendenza dalla sostanza.

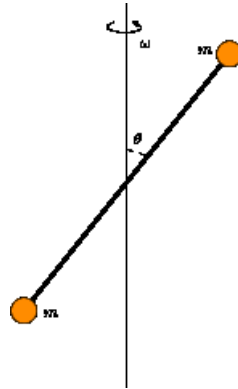


Figura 1. Rotatore classico con le due masse in rotazione intorno al C.M.

1.2 Modello quantistico rotatore rigido

E' interessante studiare il comportamento (in particolare i livelli energetici e la funzione di partizione) del rotatore rigido nell'ambito della meccanica quantistica. Ipotizziamo un rotatore fisso, libero solo di ruotare nello spazio, composto da due masse m a distanza fissata r .

1. $\beta = 1 / k_B T$

Preliminarmente si osserva che l'energia del rotatore (energia classica) può essere espressa come

$$E = \frac{L^2}{2I} \quad (2)$$

Inoltre, nell'ambito della meccanica quantistica, $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \frac{\hbar}{i}(\vec{r} \times \vec{\nabla})$ da cui si ricava l'operatore \hat{L}^2 , esprimendo il gradiente in coordinate sferiche

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Dall'equazione (2) si ottiene quindi che l'operatore energia (Hamiltoniana), può essere espresso in funzione del modulo del momento angolare e quindi gli autovalori sono gli stessi di \hat{L}^2 , a meno del fattore di proporzionalità

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$$

con $l = 0, 1, 2, \dots$. Per ogni l vi sono inoltre $2l+1$ stati degeneri dipendenti dalla componente z del momento angolare ($m\hbar$ con $m = -l, \dots, 0, \dots, l$). Si può ora calcolare la funzione di partizione

$$Z = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Ik_B T}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Ik_B T}}$$

Ad alte temperatura ($k_B T \gg \hbar^2/2I$) la sommatoria può essere approssimata con un integrale

$$Z \simeq \int_0^{\infty} dl (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Ik_B T}} = \frac{2I}{\beta \hbar^2}$$

da cui si ricava $\langle E \rangle = k_B T$ e $C_V = k_B$ esattamente come nel caso classico (qui mancano i 3 termini quadratici derivati dal moto del centro di massa ovviamente).

A basse temperature invece si può tener conto solo dei primi due termini della sommatoria

$$Z \simeq 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{Ik_B T}}$$

con energia media e capacità termica rispettivamente²

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &\simeq \frac{3\hbar^2}{I} e^{-\frac{\hbar^2}{Ik_B T}} \\ C_V &\simeq 3k_B \left(\frac{\hbar^2}{Ik_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar^2}{Ik_B T}} \end{aligned}$$

I risultati così trovati ad alte temperature forniscono le relazioni già note dalla fisica classica (equazione (1)), ma riescono in prima approssimazione anche a spiegare gli andamenti a basse temperature (sperimentalmente infatti si vede che a basse temperature la capacità termica deve andare a 0, proprio come mostrano queste relazioni).

2. $E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta)$ mentre $C_V = k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z(\beta)$. Sviluppando intorno a $T = 0K$ $\ln Z(T) = \ln \left(1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{Ik_B T}} \right) \simeq 3e^{-\frac{\hbar^2}{Ik_B T}}$.

2 Trattazione moderna

2.1 Molecola poliatomica, caso generico

Inizialmente si imposta il problema in modo molto generico, scrivendo l'Hamiltoniana di una singola molecola composta da N_a atomi (ciascuno di massa M_I e numero atomico Z_I , con $I = 1, \dots, N_a$). Il numero totale di elettroni nella molecola è quindi $N_e = \sum_{I=1}^{N_a} Z_I$. L'Hamiltoniana dell'intera molecola risulta perciò essere additiva

$$H = K_{el} + K_{nuc} + U_{ee} + U_{ne} + U_{nn}$$

Dove K_{el} e K_{nuc} sono rispettivamente l'energia cinetica degli elettroni (massa m) e dei nuclei

$$K_{el} = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad e \quad K_{nuc} = \sum_{I=1}^{N_a} \frac{\vec{P}_I^2}{2M_I}$$

Ed ovviamente U_{ee} , U_{en} , U_{nn} sono le energie potenziali di interazione tra elettroni-elettroni, elettroni-nuclei e nuclei-nuclei

$$\begin{aligned} U_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ U_{en} &= \sum_{i,I} \frac{e^2 Z_I}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \\ U_{nn} &= \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \end{aligned}$$

Allo stadio attuale si trascurano le correzioni causate dagli spin elettronici e nucleari. Con l'Hamiltoniana appena trovata si può, almeno in linea teorica, risolvere l'equazione di Schrödinger

$$H\Psi_s = E_s\Psi_s$$

nell'insieme delle coordinate $\{\vec{r}, \vec{R}\}$. Nella pratica però l'equazione è impossibile da risolvere, anche nei casi più semplici, ed è quindi necessario introdurre delle approssimazioni che semplificano l'Hamiltoniana.

2.2 Approssimazione di Born-Oppenheimer

La prima semplificazione è fornita dall'approssimazione di Born-Oppenheimer (talvolta approssimazione adiabatica). Il teorema si può enunciare nel modo seguente:

Teorema Adiabatico. *Si supponga che l'Hamiltoniana cambi gradualmente da uno stato iniziale H^i ad uno stato finale H^f . Il teorema adiabatico afferma che se una particella era inizialmente nell' n -esimo autostato di H^i alla fine del processo di trasformazione dell'Hamiltoniana si troverà nell' n -esimo autostato di H^f . In particolare se una particella era nello stato fondamentale resta nello stato fondamentale.*

Dimostrazione. Se l'Hamiltoniana dipende dal tempo allora autostati e autovalori sono anch'essi dipendenti dal tempo

$$H(t)\psi_n(t) = E_n(t)\psi_n(t) \quad (3)$$

ma, in ogni istante, costituiscono ancora un set di funzioni ortonormali e complete

$$\langle \psi_n(t) | \psi_m(t) \rangle = \delta_{nm} \quad (4)$$

La generica soluzione dipendente dal tempo dell'equazione di Schrödinger è quindi del tipo

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(t) e^{i\theta_n(t)} \quad \text{dove} \quad \theta_n(t) \equiv -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt'$$

Sostituendo quindi la generica soluzione $\Psi(t)$ nell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo si trova

$$i\hbar \sum_n [\dot{c}_n \psi_n + c_n \dot{\psi}_n + i c_n \psi_n \dot{\theta}_n] e^{i\theta_n} = \sum_n c_n (H \psi_n) e^{i\theta_n}$$

Gli ultimi due termini semplificano, poichè ψ_n soddisfa l'equazione agli autovalori e $\dot{\theta}_n$ è autovalore dell'Hamiltoniana. Si inseriscono ora i termini restanti in un braket con ψ_m e si sfrutta l'ortonormalità dell'equazione (4)

$$\sum_n \dot{c}_n \delta_{mn} e^{i\theta_n} = - \sum_n c_n \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle e^{i\theta_n} \implies \dot{c}_m(t) = - \sum_n c_n \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle e^{i(\theta_n - \theta_m)}$$

Differenziando ora l'equazione agli autovalori (3)

$$\dot{H} \psi_n + H \dot{\psi}_n = \dot{E}_n \psi_n + E_n \dot{\psi}_n$$

che, eseguendo il prodotto interno con ψ_m , fornisce

$$\langle \psi_m | \dot{H} | \psi_n \rangle + \langle \psi_m | H | \dot{\psi}_n \rangle = \dot{E}_n \delta_{mn} + E_n \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle$$

Poichè $\langle \psi_m | H | \dot{\psi}_n \rangle = E_m \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle$, grazie all'hermitianità di H , si ha che (per $n \neq m$)

$$\langle \psi_m | \dot{H} | \psi_n \rangle = (E_n - E_m) \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle$$

Sostituendo la matrice $\langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle$ appena trovata nell'equazione di $\dot{c}_m(t)$ (ed assumendo che i livelli energetici non siano degeneri) si conclude che

$$\dot{c}_m(t) = -c_m \langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle - \sum_{n \neq m} c_n \frac{\langle \psi_m | \dot{H} | \psi_n \rangle}{E_n - E_m} e^{(-i/\hbar) \int_0^t [E_n(t') - E_m(t')] dt'}$$

Si utilizza ora l'approssimazione adiabatica, secondo la quale, poichè \dot{H} è piccola (H varia lentamente con il tempo) i termini nella sommatoria sono tutti trascurabili. L'equazione si riduce così ad essere semplicemente

$$\dot{c}_m(t) = -c_m \langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle \implies c_m(t) = c_m(0) e^{i\gamma_m(t)}$$

dove $\gamma_m(t) \equiv i \int_0^t \langle \psi_m(t') | \frac{\partial}{\partial t'} \psi_m(t') \rangle dt'$.³

In particolare se la particella parte nell' n -esimo autostato ($c_n(0) = 1$ e $c_m(0) = 0$, per $m \neq n$), allora

$$\Psi_n(t) = e^{i\theta_n(t)} e^{i\gamma_n(t)} \psi_n(t)$$

3. Notare che $\gamma_m(t)$ è reale, infatti $0 = \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_m | \psi_m \rangle = \langle \dot{\psi}_m | \psi_m \rangle + \langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle = 2\text{Re}(\langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle)$.

Quindi rimane nell'*n-esimo* stato, semplicemente assorbendo dei fattori di fase (rispettivamente fase dinamica e fase geometrica). \square

E' possibile utilizzare questo teorema per semplificare la trattazione. Poichè la massa degli elettroni è molto minore della massa dei nuclei (nel caso peggiore, l'atomo di idrogeno, si ha infatti $m/M_I \simeq 1/1836$) gli elettroni tendono ad avere velocità molto maggiori rispetto ai nuclei atomici. Si può quindi pensare di disaccoppiare il moto degli elettroni da quello dei nuclei nel modo seguente.

Si fissano le posizioni $\{\vec{R}\}$ dei nuclei e si risolve in questa condizione l'equazione di Schrödinger per i soli elettroni

$$H_{el}\phi_k = E_k\phi_k$$

Dove $H_{el} = K_{el} + U_{ee} + U_{en} + U_{nn}$ è l'Hamiltoniana elettronica (nella quale U_{nn} appare solo come costante additiva, poichè le distanze dei nuclei sono fissate). Così facendo si ottiene una classe di autofunzioni $\phi_k(\{\vec{r}\})$ e autovalori E_k che dipendono in modo parametrico dai parametri $\{\vec{R}\}$. In particolare si può risolvere l'equazione agli autovalori e trovare l'energia (in funzione degli $\{\vec{R}\}$) dello stato fondamentale elettronico: $E_0(\{\vec{R}\})$. Si impone quindi che $E_0(\{\vec{R}\}) \equiv U(\{\vec{R}\})$ come potenziale esterno per il moto dei nuclei.

Si passa ora all'equazione di Schrödinger per i nuclei

$$\left[-\sum_{I=1}^{N_a} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + U(\{\vec{R}\}) \right] \psi_s(\{\vec{R}\}) = E_s \psi_s(\{\vec{R}\})$$

dalla quale si ricavano le autofunzioni $\psi_s(\{\vec{R}\})$ e gli autovalori E_s . In questo modo la funzione d'onda complessiva della molecola nello stato fondamentale elettronico e stato s della configurazione nucleare appare come il prodotto delle funzioni d'onda $\Psi_{0s} = \phi_0(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \cdot \psi_s(\{\vec{R}\})$.

Si è quindi sfruttato il teorema adiabatico per semplificare il procedimento: l'Hamiltoniana elettronica cambia lentamente al variare delle posizioni dei nuclei e quindi gli elettroni riescono a riaggiustarsi *istantaneamente* nel loro stato fondamentale seguendo la posizione dei nuclei. In approssimazione di Born-Oppenheimer infatti un sistema che si trova nello stato fondamentale ci resterà per sempre. Per il moto elettronico quindi la funzione di partizione è semplicemente $z_{el} = D_e e^{-\beta E_0}$, con D_e la degenerazione dello stato fondamentale elettronico.

E' interessante verificare a posteriori la validità di questa approssimazione: si osserva infatti che gli stati elettronici eccitati sono ben separati in energia dal *ground state*, a conferma del fatto che, se il sistema è preparato nello stato fondamentale elettronico, difficilmente riuscirà ad eccitarsi abbastanza da avere una probabilità di transizione significativa.

2.3 Molecole biatomiche

Nella sezione precedente si è spiegato come studiare l'Hamiltoniana dividendo la funzione d'onda nelle due componenti elettroniche e nucleari. Si procede quindi ora con lo studio specifico della funzione d'onda nucleare di una molecola biatomica (atomi di masse M_1, M_2 e coordinate \vec{R}_1, \vec{R}_2). Per il sistema in esame l'Hamiltoniana efficace risulta essere

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2M_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2M_2} + U(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$$

Poichè U dipende solo dalla coordinata relativa $r = |\vec{R}_2 - \vec{R}_1|$ è conveniente passare nel sistema di riferimento del centro di massa

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + U(r)$$

dove $M = M_1 + M_2$ è la massa totale, $\mu = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)}$ la massa ridotta e \vec{p} è il momento associata al moto relativo. In questo sistema l'Hamiltoniana totale del gas è composta da N termini formalmente identici (in approssimazione di gas perfetto le molecole non sono interagenti tra loro)

$$H_{gas} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{P}_i^2}{2M} + \frac{\vec{p}_i^2}{2\mu} + U(r_i) \right] = H_{trasl} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2\mu} + U(r_i) \right]$$

In questo modo l'Hamiltoniana è di forma additiva e quindi la funzione di partizione per il sistema in questione è esprimibile come prodotto di fattori: $Z = Z_{tr} Z_{rv}$ dove Z_{tr} è relativa al moto traslazionale delle molecole, mentre Z_{rv} riguarda i moti relativi (vibrazioni e rotazioni) di ciascuna molecola. Si osserva ora che, anche nel caso peggiore della molecola di idrogeno, a pressione atmosferica, la condizione per gli effetti quantistici (per la parte traslazionale)⁴ $\Lambda^3 > V/N$ implica $T < 2.8K$. Ma l'idrogeno liquefa a $T_b = 20.28K$ e quindi la trattazione quantistica è irrilevante nello studio della Z_{tr} . Si utilizza quindi la funzione di partizione classica per il gas ideale

$$Z_{tr} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (5)$$

Inoltre, dato che le molecole sono non interagenti tra loro, la Z_{rv} risulta fattorizzata nel prodotto delle funzioni di partizione delle varie molecole $Z_{rv} = z_{rv}^N$, basta quindi studiare il moto di rotazioni e vibrazioni per la singola molecola.

Nel sistema di riferimento solidale con la molecola, passando a coordinate sferiche e fattorizzando le autofunzioni $\psi(\{\vec{r}\}) = \chi(r)Y(\theta, \phi)$, l'equazione di Schrödinger si scompone nel sistema

$$\begin{cases} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + L(L+1)Y = 0 \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\chi}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - U(r) - \frac{L(L+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] \chi = 0 \end{cases}$$

Prima di proseguire con la soluzione dell'equazione è necessario fare un'altra considerazione. Si ipotizza infatti che i moti rotazionali della molecola siano molto più lenti dei moti vibrazionali, così da poter disaccoppiare l'autofunzione nei due moti distinti. Per verificare l'ipotesi si analizzano gli ordini di grandezza: la frequenza associata alle vibrazioni è costante ad ogni temperatura, mentre la frequenza rotazionale cresce con la temperatura. A temperatura elevate è possibile utilizzare l'approssimazione classica e si ottiene

$$\frac{1}{2} I \omega_{rot}^2 \simeq k_B T \implies \omega_{rot} \simeq \sqrt{\frac{2k_B T}{I}}$$

Il caso più critico è quello della molecola di H_2 . Per questa molecola si ha $\omega_{rot} \simeq 4.2 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}$ a $300K$, mentre la frequenza di vibrazione $\omega_{vib} \simeq 8.29 \cdot 10^{14} \text{ rad/s}$, circa 20 volte maggiore.

E' quindi ragionevole disaccoppiare il moto rotazionale e vibrazionale della molecola nella maggior parte dei casi. Per quel che riguarda la vibrazione, si osserva che il potenziale $U(r)$ ha un minimo per r_{eq} , intorno al quale i due atomi vibrano. Se le vibrazioni sono veloci rispetto alle rotazioni si può approssimare il moto di rotazione con quello di un rotatore rigido di momento d'inerzia $I = \mu r_{eq}^2$. In questa approssimazione le energie sono (come già mostrato)

$$E_L = \frac{L(L+1)\hbar^2}{2\mu r_{eq}^2}$$

4. $\Lambda = \left(\frac{\hbar^2}{2m\pi k_B T} \right)^{1/2}$ è la lunghezza d'onda termica di de Broglie.

e possono ora essere sostituite nell'equazione radiale. Fissato L infatti, E_L altro non è che una costante che si aggiunge ad $U(r)$. L'equazione radiale si riduce quindi ad essere⁵

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\chi}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(r)] \chi = 0$$

che si può risolvere per ottenere gli autovalori dell'energia E_n . In questa approssimazione l'energia totale dei moti relativi risulta quindi essere $E_{nL} = E_n + E_L$. Poichè i contributi rotazionali sono separati la funzione di partizione è fattorizzata, si ha quindi $z_{rv} = z_{rot} \cdot z_{vib}$, con

$$z_{rot} = \sum_L D_L e^{-\beta E_L} \quad \text{ed analogamente} \quad z_{vib} = \sum_n D_n e^{-\beta E_n}$$

dove D_L, D_n sono le degenerazioni dei vari livelli energetici.

Per tutto il gas quindi la funzione di partizione nucleare risulta essere, in definitiva

$$Z = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} z_{rot}^N \cdot z_{vib}^N \quad (6)$$

2.3.1 Funzione di partizione vibrazionale

Per quanto riguarda la funzione di partizione vibrazionale si procede sviluppando il potenziale al secondo ordine intorno al minimo (approssimazione armonica). Come già specificato i due atomi oscillano intorno a $r = r_{eq}$ per cui vale $U(r_{eq}) = 0$. Sviluppando si ottiene

$$U(r) \simeq \frac{1}{2} \mu \omega_{vib}^2 (r - r_{eq})^2 \quad \text{dove ovviamente} \quad \omega_{vib}^2 = \frac{1}{\mu} \frac{d^2 U}{dr^2} \Big|_{r=r_{eq}}$$

In questa ipotesi l'equazione radiale può essere riscritta rispetto alla variabile $u(r) = r\chi(r)$ ottenendo la forma di un oscillatore armonico quantistico⁶

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2} \mu \omega_{vib}^2 (r - r_{eq})^2 \right] u(r) = E u(r)$$

Per vibrazioni non troppo grandi (cioè temperature non troppo elevate) si può allora approssimare il potenziale al secondo ordine ottenendo come energie quelle dell'oscillatore armonico quantistico⁷

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{vib}$$

e di conseguenza la funzione di partizione risulta essere

$$z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega / 2} e^{-\beta n \hbar \omega} = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (7)$$

5. Se si considera lo spostamento $r - r_{eq}$ piccolo e si approssima al prim'ordine in r la differenza tra E_L ed il termine centrifugo.

6. $r \frac{du}{dr} = r^2 \frac{d\chi}{dr} + u$, riarrangiando i termini si trova l'equazione cercata.

7. Se invece (nota 5) si approssima al secondo ordine, si ha una correzione ai livelli energetici data da

$$E = E_n + E_L \left(\frac{L(L+1)\hbar^2}{\mu^2 r_{eq}^4 \omega^2} \right)$$

Se la temperatura cresce U si discosta molto dalla forma armonica, in particolare, per $r \rightarrow \infty$, il potenziale tende ad una costante D_e . Si può quindi identificare l'energia di dissociazione della molecola $D_0 = D_e - \hbar^2 \omega_{vib}^2 / 2$ come l'energia necessaria per separare i due atomi. Si sa inoltre che, per $r \rightarrow 0$, il potenziale deve crescere molto, tale da essere $U(0) \gg D_e$. Quello che si trova è che il *potenziale di Morse* soddisfa queste caratteristiche ed è in effetti un'ottima approssimazione del potenziale vero

$$U_{morse}(r) = D_e [1 - e^{-a(r-r_{eq})}]^2$$

dove $a = \omega_{vib} \sqrt{\mu / 2D_e}$. I corrispondenti livelli energetici (dai quali calcolare la z_{vib}) sono

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{vib} - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{(\hbar \omega_{vib})^2}{4D_e}$$

finchè $E_n < D_e$, superato questo limite si ha la dissociazione (nelle molecole biatomiche più comuni per raggiungere l'energia di dissociazione sono necessarie temperature maggiori di $2 \cdot 10^4 K$).

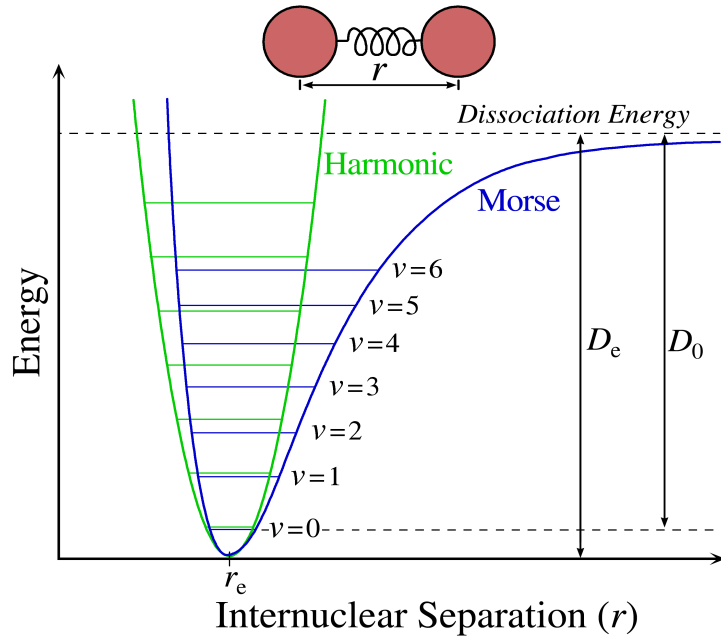


Figura 2. Potenziale di Morse a confronto con l'approssimazione armonica

2.3.2 Funzione di partizione rotazionale - Molecole eteronucleari

Per quello che riguarda la funzione di partizione rotazionale è richiesta particolare cautela. E' infatti necessario distinguere tra molecole *eteronucleari* (formate da due atomi diversi, tipo CO) ed *omonucleari* (formate da atomi uguali, come H_2): si sa infatti che la funzione d'onda deve essere simmetrica o antisimmetrica (per bosoni o fermioni) per lo scambio dei due nuclei identici. Nel primo caso il problema non è grave, poichè i nuclei sono diversi e non ci sono vincoli di simmetria. Nel secondo caso invece si vengono a creare delle regole di selezione a causa dell'indistinguibilità dei due nuclei.

Per quel che riguarda le molecole eteronucleari infatti valgono i risultati trovati nella sezione 1.2, si trova quindi

$$z_{rot} = \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) e^{-\frac{\hbar^2 L(L+1)}{2Ik_B T}} \quad (8)$$

con le relative approssimazioni ad alta e bassa temperatura.

2.3.3 Funzione di partizione rotazionale - Molecole omonucleari

Come anticipato la funzione d'onda complessiva dev'essere simmetrica o antisimmetrica rispetto allo scambio dei due nuclei per molecole omonucleari, a seconda che questi siano bosoni o fermioni. La funzione d'onda complessiva della molecola è

$$\Psi = \phi_{el}\phi_{es}\varphi_{tr}\chi Y\phi_{ns}$$

dove i termini che appaiono sono in ordine: funzione d'onda elettronica spaziale (dove le distanze nucleari $\{\vec{R}\}$ appaiono come parametri), fattore di spin elettronico, funzione d'onda relativa alla traslazione del centro di massa dei nuclei, funzione d'onda vibrazionale, funzione d'onda rotazionale, fattore relativo agli spin nucleari. I fattori φ_{tr} e χ non cambiano per un'operazione di scambio dei nuclei, è quindi necessario studiare il comportamento degli altri termini per ottenere la giusta simmetria. Ricordando che i nuclei sono composti da materia barionica (quindi fermioni) la funzione d'onda complessiva Ψ deve risultare antisimmetrica per inversione dei nuclei.

Nel caso della molecola d'idrogeno, per esempio, i fattori elettronici $\phi_{el}\phi_{es}$, nello stato fondamentale, sono simmetrici per l'inversione dei nuclei. Quindi la simmetria è determinata dal prodotto $Y\phi_{ns}$. Il fattore Y risulta simmetrico rispetto allo scambio dei nuclei per L pari ed antisimmetrico per L dispari. Il fattore di spin invece dipende dalla somma degli spin nucleari (spin $1/2$ per i due protoni) ed infatti lo spin totale può valere $S=1$ (stato di tripletto simmetrico) o $S=0$ (stato di singoletto antisimmetrico). Per avere una funzione d'onda complessiva antisimmetrica serve quindi L pari con lo stato di singoletto o L dispari con lo stato di tripletto. Si ottiene così

$$z_{rot}^{H_2} = \sum_{L \text{ pari}} (2L+1)e^{-\frac{\hbar^2 L(L+1)}{2Ik_B T}} + 3 \sum_{L \text{ dispari}} (2L+1)e^{-\frac{\hbar^2 L(L+1)}{2Ik_B T}} = z_{rot}^{para} + z_{rot}^{orto} \quad (9)$$

Il fattore 3 appare per la degenerazione di S nel caso dello stato di tripletto ($S_z = -1, 0, +1$).

Poichè *orto* e *para-idrogeno* non hanno nè lo stesso peso, nè lo stesso andamento, le caratteristiche di un preparato dipendono dalla proporzione relativa dei due tipi di molecole. La proporzione tra orto e para-idrogeno è data dal rapporto $N_{orto}/N_{para} = z_{rot}^{orto}/z_{rot}^{para}$. Questo tende a zero per $T \rightarrow 0$ e tende a 3 per $T \gg T_{rot} = \hbar^2/(2Ik_B) = 88K$.

Per basse temperature il calore specifico rotazionale per molecola a volume costante è, all'equilibrio,⁸

$$c_{V,rot} = k_B T \left(2 \frac{\partial \ln z_{rot}^{H_2}}{\partial T} + T \frac{\partial^2 \ln z_{rot}^{H_2}}{\partial T^2} \right) \quad (10)$$

Lo stesso calore specifico, ma calcolato per una miscela fuori equilibrio con la stessa composizione che si ha ad alte temperatura (rapporto 3:1 orto-para idrogeno) è della forma

$$c_{V,rot}^{non-eq} = \frac{1}{4} c_{V,rot}^{para} + \frac{3}{4} c_{V,rot}^{orto}$$

Sperimentalmente si osserva che la miscela, a basse temperatura (Figura 3), mantiene l'andamento del sistema fuori equilibrio, cioè anche se la temperatura si abbassa il rapporto tra orto e para-idrogeno resta 3:1, perchè, in assenza di catalizzatori, la trasformazione orto-para è estremamente lenta ed il sistema non fa in tempo a riequilibrarsi.

E' questo un tipico esempio di rottura di ergodicità: il sistema non si equilibra totalmente, ma solo in una parte dello spazio degli stati, quella in cui si conserva la proporzione orto-para idrogeno.

8. $C_V = k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z(\beta)$ ma osservando che $\frac{\partial}{\partial \beta} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}$ si può riscrivere nella forma dell'equazione (10).

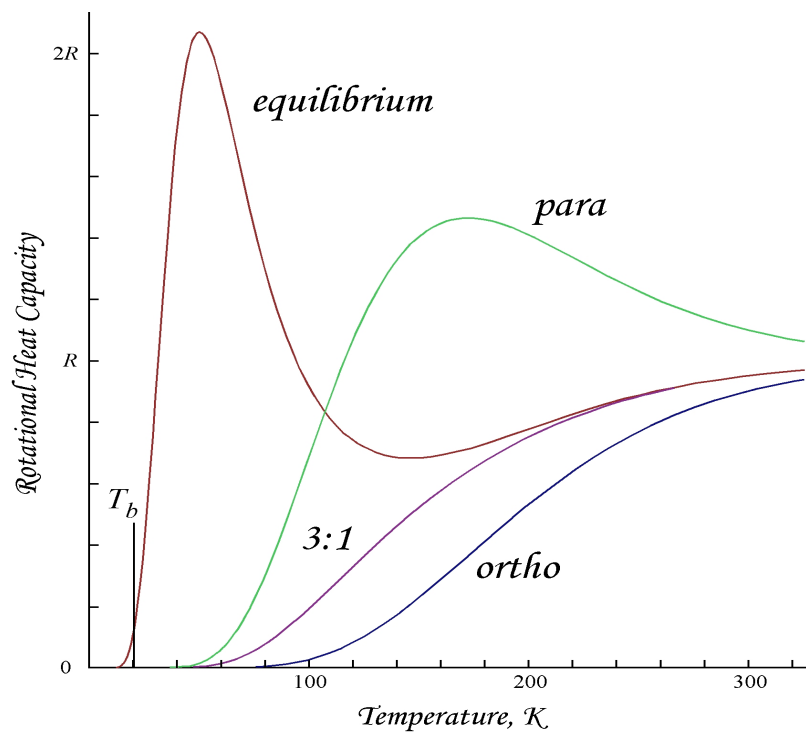


Figura 3. Andamento del calore specifico per la molecola di H_2 . 3:1 rappresenta la curva che si ottiene se si mantiene il gas con il rapporto che si ottiene a temperatura ambiente, la curva *equilibrium* mostra come sarebbe l'andamento se il gas fosse sempre in equilibrio rispetto alla trasformazione *orto-para* idrogeno.

Bibliografia

R. Ferrando, Dispense del corso di Fisica della Materia 1

David J. Griffiths, "Introduction to Quantum Mechanics", Pearson, 2nd edition, 2013

F. Reif, "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics", Levant, 2010

A.C. Aguiar Pinto, "Comment on the Adiabatic Condition", American Journal of Physics 68 (2000)