

# Cálculo de la función de partición de moléculas diatómicas cuánticas

AINOO PÉREZ, DEBINAMACA, NIETO PÉREZ, MARCO, MOMPÓ RUIZ, LLUIS,  
MOLINA O'BRIEN, MARCOS, OSA BONILLO, MATILDE AND REGAL SEVILLA,  
MATEO

Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Telecomunicación, Universitat Politècnica de  
Valencia

## Abstract

En este trabajo buscamos calcular la función de partición debida a la vibración de la molécula, además de aportar una aproximación de la función de partición debida a la rotación considerando temperaturas suficientemente altas (caso clásico) y bajas. Posteriormente, se ha realizado una discusión de los resultados obtenidos.

## 1 Hipótesis de partida

Se ha asumido que la resolución de la ecuación de Schrödinger para el sistema a estudiar ha determinado que los autovalores de los hamiltonianos de vibración y rotación son respectivamente [1]:

$$\varepsilon_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

$$\varepsilon_{rot} = j(j+1) \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \quad j = 0, 1, 2, \dots; \quad g_j = 2j + 1 \quad (2)$$

Siendo  $n, j$  los números que determinan la energía de los niveles de energía vibracional y rotacional, respectivamente, y siendo  $g_j$  la degeneración del estado  $j$ .

Además, se ha asumido que el producto  $\hbar\omega$  toma un valor aproximado de  $10^{-20}$  y el producto  $\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}$  toma un valor aproximado de  $5 \times 10^{-23}$  para la mayoría de gases diatómicos.

## 2 Cálculo de funciones de partición

### 2.1 Función de partición de vibración

En la colectividad canónica en mecánica cuántica la termodinámica de un sistema dado se deriva de la siguiente expresión de la función de partición [2]:

$$Q_N(V, T) = \sum_E e^{-\beta E} \quad (3)$$

Donde  $\beta$  es  $1/k_b T$  y  $E$  es el valor de energía de los distintos niveles energéticos que el sistema puede tomar.

Sustituyendo el valor dado de  $\varepsilon_{vib}$  en la función de partición anterior, se llega a la siguiente expresión

$$Q_{Nvib}(V, T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega} e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}} \quad (4)$$

Identificando que se trata de una serie geométrica, se llega a la expresión

$$Q_{Nvib}(V, T) = \frac{e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (5)$$

## 2.2 Función de partición de rotación

El primer paso a seguir es idéntico a el caso de la función de partición de vibración. En este caso, aparece un factor dentro del sumatorio debido a la degeneración de los niveles. Sustituyendo el valor de  $\varepsilon_{rot}$  en la expresión para la función de partición de la colectividad canónica aplicada a un gas cuántico, nos queda la expresión

$$Q_{Nrot}(V, T) = \sum_{j=0}^{\infty} g_j e^{-\beta j(j+1) \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}} \quad (6)$$

Introduciendo el valor de  $g_j$  y definiendo  $c = \hbar^2/2\mu r_0^2$  la expresión queda como

$$Q_{Nrot}(V, T) = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta c j(j+1)} \quad (7)$$

Para poder calcular la función de partición, debemos aproximarnos a los límites de altas y bajas temperaturas. En el caso de altas temperaturas, se tiene que  $\beta \ll 1$ . Razonando que en el límite a elevadas temperaturas los niveles de energía están tan cerca que se puede tratar el sistema como un continuo, podemos reformular el sumatorio como una integral.

$$Q_{Nrot}^{t \rightarrow \infty}(V, T) = \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\beta c j(j+1)} dj \quad (8)$$

El sencillo cambio de variable  $x = j(j+1)$ ,  $dx = (2j+1)dj$  transforma la integral en inmediata, cuyo resultado es

$$Q_{Nrot}^{t \rightarrow \infty}(V, T) = \frac{1}{\beta c} \quad (9)$$

Introduciendo el valor de  $c$  en la expresión anterior recuperamos el valor de la función de partición de rotación para altas temperaturas en las variables adecuadas

$$Q_{Nrot}^{t \rightarrow \infty}(V, T) = \frac{2\mu r_0^2}{\beta \hbar^2} \quad (10)$$

Cabe mencionar que la aproximación anterior de suponer los niveles como diferenciales puede realizarse de manera más rigurosa si se emplea la fórmula de Euler-Maclaurin [3], pero en esencia el resultado al que se llega en el límite es el mismo.

Para el caso de bajas energías, podemos pensar que solo los primeros niveles están poblados, es decir,  $j = 0, 1$ . Reescribimos la función de partición de rotación como

$$Q_{Nrot}^{t \rightarrow 0}(V, T) = \sum_{j=0}^1 (2j+1) e^{-\beta c j(j+1)} \quad (11)$$

Sumando ambos términos y introduciendo el valor de  $c$ , obtenemos la expresión final.

$$Q_{Nrot}^{t \rightarrow 0}(V, T) = 1 + 3e^{-\frac{\beta \hbar^2}{\mu r_0^2}} \quad (12)$$

### 3 Dependencias de $C_v$ con respecto a la temperatura

En la aplicación de la colectividad canónica a un gas cuántico se tiene que [2]:

$$\bar{\epsilon} = - \left( \frac{\partial \ln(Q(z, V, T))}{\partial \beta} \right)_{z, V}, \quad \epsilon = \frac{E}{N} \quad (13)$$

Por tanto, podemos hallar la expresión para la energía de vibración por partícula tomando el logaritmo de su respectiva función de partición y derivándolo parcialmente respecto de  $\beta$ . La energía de vibración queda de la forma:

$$\epsilon_{vib} = \frac{\hbar \omega}{2 \tanh(\frac{\beta \hbar \omega}{2})} \quad (14)$$

De la misma manera, podemos hallar las expresiones para las energías de rotación en el caso de altas y bajas temperaturas.

$$\epsilon_{rot}^{t \rightarrow \infty} = \frac{1}{\beta} \quad (15)$$

$$\epsilon_{rot}^{t \rightarrow 0} = \frac{3\hbar^2}{2r_0^2 u \left( e^{\frac{\beta \hbar^2}{2r_0^2 u}} + 3 \right)} \quad (16)$$

En la colectividad canónica, la regla de composición toma la forma

$$Z_{1+2} = Z_1 Z_2 \quad (17)$$

Por tanto, una vez calculadas la energía debido a la rotación y la energía debido a la vibración, podemos hallar la energía total de una molécula debido a sus grados de libertad internos realizando el producto de las funciones de partición y aplicando la expresión (13).

Para el caso de altas temperaturas, se tiene que:

$$Q_{NT}^{t \rightarrow \infty}(V, T) = \frac{8\pi^2 r_0^2 u e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{\beta \hbar^2 (1 - e^{-\beta \hbar \omega})} \quad (18)$$

Para temperaturas tendiendo a 0, obtenemos la expresión:

$$Q_{NT}^{t \rightarrow 0}(V, T) = \frac{\left( 1 + 3e^{-\frac{\beta \hbar^2}{2r_0^2 u}} \right) e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (19)$$

Una vez halladas las energías, podemos hallar los calores específicos por partícula a volumen constante de la siguiente forma [2]:

$$c_v = \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_V \quad (20)$$

### 3.1 Cv de energía de vibración

Tomando la derivada parcial respecto a la temperatura a volumen constante de la expresión (14), se llega a que el calor específico por partícula a volumen constante para la energía de vibración es:

$$c_{vvib} = \frac{h^2 \omega^2 (1 - \tanh^2(\frac{h\omega}{2Tk_b}))}{4T^2 k_b \tanh^2(\frac{h\omega}{2Tk_b})} \quad (21)$$

Al graficar la expresión anterior dividida por  $k_b$  en función de la temperatura, se obtiene la gráfica que se muestra en la figura 1. Se puede apreciar como la relación tiende a 1 conforme la temperatura aumenta, es decir, el calor específico tiende al valor de la constante de Boltzmann.

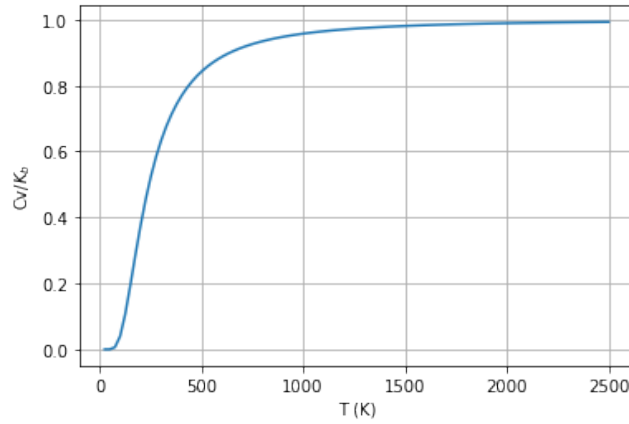


Figure 1: Relación entre calor específico por partícula a volumen constante debido a la energía de vibración y la constante de Boltzmann en función de la temperatura

### 3.2 Cv de energía de rotación

Al igual que en el caso anterior, hallamos la expresión para el calor específico a volumen constante derivando parcialmente la energía con respecto a la temperatura a volumen constante. Para el caso de altas temperaturas, la derivada de  $1/\beta$  es simplemente la constante de Boltzmann,  $k_b$ . Por tanto, en dicho límite la relación de el calor específico con dicha constante es constante y coincide con el teorema de equipartición. Dicho resultado puede ser visualizado en la figura 2, donde los valores del eje de abscisas son arbitrarios ya que realmente estamos considerando el comportamiento para temperaturas mucho mayores.

En el límite en que la temperatura tiende a 0, realizamos nuevamente el cálculo con la expresión (16). Se obtiene que en dicho límite el calor específico por partícula a volumen constante toma la forma:

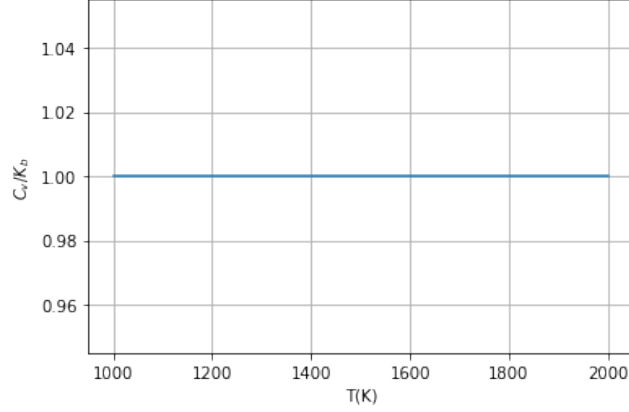


Figure 2: Relación entre calor específico por partícula a volumen constante debido a la energía de rotación y la constante de Boltzmann en función de la temperatura en el límite de altas temperaturas.

$$c_{vrot}^{t \rightarrow 0} = \frac{3h^4 e^{\frac{h^2}{2Tk_b r_0^2 u}}}{4T^2 k_b r_0^4 u^2 \left( e^{\frac{h^2}{2Tk_b r_0^2 u}} + 3 \right)^2} \quad (22)$$

Graficando la expresión, se obtiene el resultado de la figura 3.

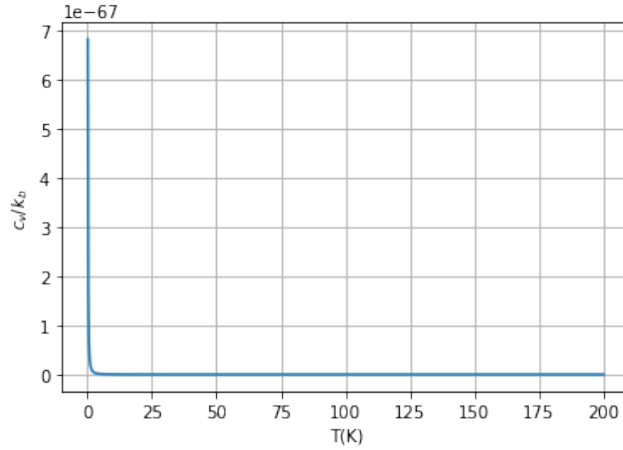


Figure 3: Relación entre calor específico por partícula a volumen constante debido a la energía de rotación y la constante de Boltzmann en función de la temperatura en el límite de bajas temperaturas.

Se aprecia que, a pesar de que debería tender a 0, en la gráfica se obtiene que para valores cercanos a cero existe una pendiente ascendente a pesar de que la escala es del orden de  $10^{-67}$ . Para confirmar que, en efecto, se trata de un error computacional y el límite de la función debería tender a cero, evaluamos la siguiente función del paquete de Python *SymPy* que devuelve el límite en el punto deseado de una función.

```
print(sp.limit(Cv, T, 0))
```

El output de dicha función es, como cabría esperar, 0. Dicho resultado y todas las derivadas calculadas con anterioridad pueden ser encontradas en el archivo *Jupyter Notebook* que se adjunta en el anexo.

### 3.3 Cv de composición de energías

Al calcular el calor espeífico por partícula a volumen constante de ambas expresiones obtenidas por la regla de composición, las expresiones (18) y (19), se obtienen las siguientes gráficas.

Para el caso de altas temperaturas, figura 4, tanto  $c_{vib}$  como  $c_{vrot}^{t \rightarrow \infty}$  tienden a  $k_b$ , mientras que la composición de ambas lo hace a  $2k_b$ , lo cual es consistente con el teorema de equipartición de la energía.

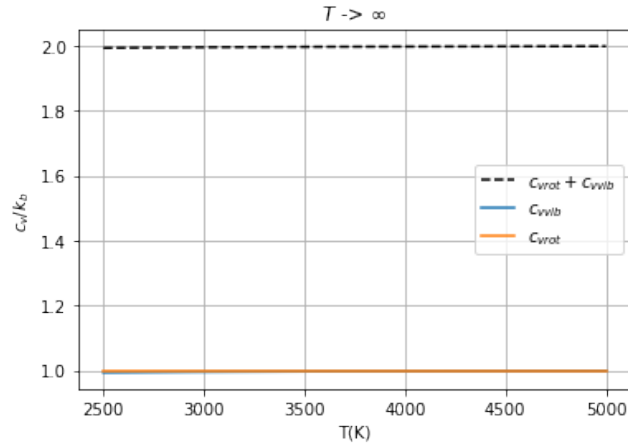


Figure 4: Relación entre calor específico por partícula a volumen constante y la constante de Boltzmann para la energía de rotación, energía de vibración y la composición de ambas en función de la temperatura en el límite de altas temperaturas.

Para el caso de bajas temperaturas, figura 5,  $c_{vrot}^{t \rightarrow \infty}$  toma valores más pequeños que  $c_{vhib}$ , aunque ambos tienden a 0. Por otra parte, la composición de ambas toma un valor muy aproximado a  $c_{vhib}$ , lo que indica que la aportación de la energía de rotación en el límite de bajas temperaturas es despreciable en comparación a otros grados de libertad internos como los de vibración. Sin embargo, a medida que la temperatura vaya aumentando, la energía debida a la rotación de la molécula comenzará a cobrar importancia. Que para una temperatura de cero absoluto todos los valores tiendan a 0 puede interpretarse físicamente como que la molécula está en un estado de inmovilidad, como si estuviese congelada. Por otro lado, en el límite para temperaturas elevadas todas ellas convergen al valor de la constante de Boltzmann  $k_b$  lo cual tiene sentido debido a que a medida que la temperatura aumenta, las moléculas comienzan a vibrar y rotar más contribuyendo estos grados de libertad al teorema de equipartición de la energía tendiendo pues a este valor.

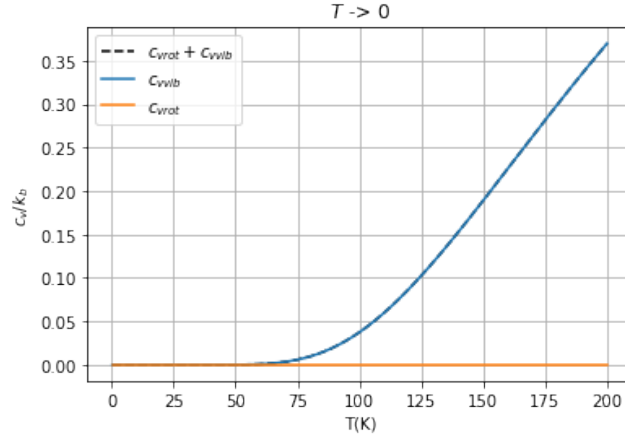


Figure 5: Relación entre calor específico por partícula a volumen constante y la constante de Boltzmann para la energía de rotación, energía de vibración y la composición de ambas en función de la temperatura en el límite de bajas temperaturas.

## References

- [1] J. Ricardo Arias-Gonzalez. Problemas de física estadística, tema 4: Colectividades canónica y macrocanónica. page 2, 2023.
- [2] Paul D. Beale R.K. Pathria. *Statistical Mechanics*. Katey Birtcher, 4 edition, 2022.
- [3] Tom M. Apostol. An elementary view of euler’s summation formula. *The American Mathematical Monthly*, 106(5):409–418, 1999.