

C.Z.U.530.1

## CALCULUL NUMERIC AL FUNCȚIILOR TERMODINAMICE ALE UNOR SISTEME CUANTICE

**Irina Borisova** (Gimnaziul feroviar, or. Bălți, Republica Moldova),  
**Alexandru Ursu** (Universitatea de Stat „Alec Russo”, Republica Moldova)

Se compară metodele mecanicii clasice, ale statisticii clasice și statisticii cuantice utilizate la descrierea sistemelor macroscopice. Sunt **executate expresiile** pentru potențialele termodinamice și pentru capacitatea calorică ale sistemelor cuantice idealizate.

### Introducere

În calitate de obiect de cercetare a unor sisteme cuantice, în scopul studiului funcțiilor termodinamice, alegem un gaz biatomic, ale cărui molecule constau din doi protoni și un număr anumit de electroni. Deoarece masa nucleului este cu mult mai mare decât masa electronului, nucleul se mișcă cu mult mai încet decât electronii. Studiind gazul biatomic la presiuni (temperaturi) cu mult mai mici decât presiunea (temperatura) de disociere a moleculelor, se poate considera energia moleculei egală cu suma energiei mișcării de translație a centrului maselor ei în raport cu alte molecule și a energiei interne a mișcării de agitație. Energia internă se compune, la rândul ei, din energia mișcării electronilor în raport cu nucleele în stările lor de repaus  $E_{el}$ , din energia mișcării vibratorii a nucleelor în raport cu centrul maselor moleculei  $E_v$  și din energia mișcării de rotație a moleculei ca un tot întreg  $E_r$ :  $E \gg E_{el} + E_v + E_r$ .

De obicei,  $E_{el} \gg E_v \gg E_r$  ( $E_{el} \sim 1, 2 eV$ ,  $E_v \sim 10^{-2}, 10^{-1} eV$ ,  $E_r \sim 10^{-5}, 10^{-3} eV$ ). Observăm că pentru a excita nivelele de rotație, este necesară o energie minimă, adică temperaturi joase; în condiții normale se excită nivelele vibratorii, iar la temperaturi de ordinul câtorva mii de kelvini se excită nivelele electronice.

### Funcția oscilatorie de stare. Aportul oscilațiilor la calculul energiei și capacității termice ale gazului biatomic

Pentru existența stării stabile a moleculei este necesar ca energia potențială  $U(R)$  să posede un minimum.  $R$  este distanța relativă dintre nuclee. Distanța  $R_0$ , care corespunde minimumului energiei potențiale, este distanța dintre nuclee (atomi) în stare stabilă.

Ecuția Schrödinger, în cazul oscilațiile atomilor în lungul axei  $x$ , poate fi prezentată sub forma:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{h^2} \left( W - \frac{m\omega_0^2}{2} x^2 \right) \Psi = 0, \quad (1)$$

unde  $Y$  este funcția de undă totală a moleculei,  $m$  – masa redusă a nucleelor,  $\hbar$  – constanta lui Planck,  $W$  – energia totală a moleculei,  $w_0$  – frecvența circulară a oscilațiilor,  $x$  – distanța dintre nuclee.

Ecuția (1) reprezintă ecuația oscilatorului armonic în cazul temperaturilor joase (însă destul de înalte față de temperatura camerei).

În prima aproximație, molecula biatomică oscilatorie poate fi considerată oscilator armonic cuantic, ale cărui nivele energetice se calculează conform formulei:

$$E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (2)$$

unde  $\nu$  este frecvența liniară a oscilațiilor.

Să calculăm funcțiile termodinamice ale oscilatorului armonic cuantic. Suma statistică  $Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}$  cu evidența (2) se va calcula după următoarea formulă:

$$Z_{osc} = \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}n\right) = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \quad (3)$$

unde  $T$  este temperatura absolută,  $k$  – constanta lui Boltzmann.

Vom exprima  $h\nu$  în unități de energie:  $h\nu = kT_c$ , unde  $T_c$  este temperatura caracteristică.

În acest caz, (3) poate fi transcrisă:

$$Z_{osc} = \frac{\exp\left(-\frac{T_c}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T_c}{T}\right)}.$$

Energia medie corespunzătoare mișcării oscilatorii este

$$E_{osc} = NE_n = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{osc} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\exp\left(-\frac{T_c}{2T}\right)}{\exp\left(-\frac{T_c}{T}\right)} = \frac{NkT_c}{2} \operatorname{ctg} \frac{T_c}{2T}, \quad (4)$$

unde  $N$  este numărul total de molecule ale gazului biatomic.

Pentru capacitatea termică obținem:

$$C_{Vosc} = \frac{\partial E_{osc}}{\partial T} = \frac{Nk}{4} \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{1}{sh^2\left(\frac{h\nu}{kT}\right)} = \frac{Nk}{4} \left( \frac{T_c}{T} \right)^2 \frac{1}{sh^2\left(\frac{T_c}{2T}\right)}. \quad (5)$$

Din ecuațiile (4) și (5) observăm că dependența energiei medii de vibrație și a capacității termice de temperatura  $T$  și temperatura caracteristică  $T_c$  este destul de complexă.

În cazul temperaturilor înalte ( $T \gg T_c$ ), pentru  $E_{osc}$  și  $C_{Vosc}$ , avem:

$$E_{osc} \approx NkT,$$

$$C_{Vosc} \approx Nk.$$

În cazul temperaturilor joase ( $T \ll T_c$ )  $\exp\left(\frac{T_c}{T}\right) \gg 1$  și

$$E_{osc} \approx \frac{NkT_c}{2} + NkT_c \exp\left(-\frac{T_c}{T}\right); \quad (6)$$

$$C_{Vosc} \approx Nk \left(\frac{T_c}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{T_c}{T}\right).$$

Expresiile (6) coincid, în cazul temperaturilor înalte, cu cele clasice, însă, în cazul temperaturilor joase, se deosebesc esențial de cele clasice: la micșorarea temperaturii, energia oscilațiilor tinde spre limita constantă  $E_0 = \frac{NkT_c}{2} = \frac{Nhn}{2}$ , unde  $E_0$  este energia oscilațiilor moleculei la temperatura absolută – *energie nulă*. Capacitatea termică tinde către zero când  $T \rightarrow 0$ . La temperaturi înalte, când energia termică  $kT$  este mare în raport cu distanța dintre nivelele energetice ( $\Delta e = hn = kT$ ), capacitatea termică și energia se redau prin expresii clasice, însă la temperaturi joase, energia tinde către valoarea limită – energia nulă a oscilatorului cuantic, iar capacitatea termică – către zero.

Pentru alte funcții termodinamice avem:

1) *energia liberă* determinată (provocată) de mișcarea oscilatorie:

$$F_{osc} = -NkT \ln Z_{osc} = \frac{NkT_c}{2} + NkT \ln \left( 1 - \exp\left(-\frac{T_c}{T}\right) \right); \quad (7)$$

2) *entropia*:

$$S_{osc} = -\frac{\partial F_{osc}}{\partial T} = Nk \frac{T_c}{T} \frac{1}{\exp\left(\frac{T_c}{T}\right) - 1} = Nk \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{T_c}{T}\right) \right]. \quad (8)$$

În cazul  $T \gg T_c$  obținem:

$$F_{osc} \approx E_0 + NkT \ln \frac{T_c}{T},$$

$$S_{osc} \approx Nk - Nk \ln \frac{T_c}{T}. \quad (9)$$

În cazul  $T \ll T_c$   $\exp\left(-\frac{T_c}{T}\right) \ll 1$ , avem  $F_{osc} \gg E_0$ ,  $S_{osc} \gg 0$ .

În tabelul 1 sunt indicate temperaturile caracteristice oscilațiilor diferitor molecule.

Observăm că temperatura caracteristică a oscilațiilor moleculelor este diferită atingînd câteva mii de grade. De aici rezultă că, la temperaturi de cameră, valorile  $C_V$ ,  $S$ ,  $F$ ,  $E$  trebuie să fie mici, iar nivelele vibratorii ale energiei ar trebui să fie practic “înghețate”. Pentru a confirma aceasta, calculăm cu ajutorul programului

mărimile menționate pentru hidrogen în intervalul de temperaturi  $T = 300\div 8400K$  (vezi tabelul 2).

Tabelul 1.

## Temperaturile caracteristice

Molecula	Temperatura caracteristică $T_c, 1000K$	Molecula	Temperatura caracteristică $T_c, 1000K$
H <sub>2</sub>	6,0	HJ	3,2
HD	5,3	CO	3,07
D <sub>2</sub>	4,3	N <sub>2</sub>	3,34
HCl	4,14	NO	2,69
HBr	3,7	O <sub>2</sub>	2,23

Tabelul 2.

Dependența  $C_v, S, F, E, U$  de temperatură

T, K	300	400	500	600	1200
$T/T_c$	0,05	0,0666	0,0833	0,1	0,2
$C_v/R$	$8,24 \cdot 10^{-7}$	$6,88 \cdot 10^{-5}$	$8,847 \cdot 10^{-3}$	$4,54 \cdot 10^{-3}$	0,17
$U/R$	3000	3000,018	3000,0368	3000,2724	3040,7019
$F/R$	$3 \cdot 10^3$	$2,99999 \cdot 10^3$	$2,99999 \cdot 10^3$	$2,99997 \cdot 10^3$	$2,99188 \cdot 10^3$
$F/R$	$-6 \cdot 10^{-7}$	$-1,224 \cdot 10^{-4}$	$-3,072 \cdot 10^{-3}$	-0,027	-8,112
$S/R$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$1,277 \cdot 10^{-5}$	$2,065 \cdot 10^{-3}$	$1,279 \cdot 10^{-3}$	$9,833 \cdot 10^{-2}$

T, K	2400	3000	3600	4200	4800	5400
$T/T_c$	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$C_v/R$	0,608	0,724	0,797	0,8459	0,879	0,903
$U/R$	3536,5529	3909,1058	4397,1391	4891,1135	5409,3067	5944,4503
$F/R$	$2,794 \cdot 10^3$	$2,563 \cdot 10^3$	$2,246 \cdot 10^3$	$1,849 \cdot 10^3$	$1,379 \cdot 10^3$	843,9
$F/R$	-205,56	-436,24	-753,6	-1150,7	-1620,38	-2156,07
$S/R$	0,6434	0,8811	1,065	1,204	1,311	1,393

T, K	6000	6600	7200	7800	8400
$T/T_c$	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4
$C_v/R$	0,92	0,9338	0,944	0,952	0,958
$U/R$	6481,8602	7048,4052	7611,9225	8180,875	8754,1423
$F/R$	247,9	-403,3	-1105	-1855	-2648
$F/R$	-2752,05	-3403,31	-4105,57	-4855,07	-5648,54
$S/R$	1,458	1,51	1,554	1,591	1,622

În fig.1 este indicată dependența mărimilor  $U, F, S$  și  $C_v$  de raportul  $\frac{T}{T_c}$ .

Observăm că, la creșterea temperaturii, valorile capacității termice, ale entropiei, ale energiei libere și ale energiei interne cresc, fapt care poate fi explicat prin excitarea nivelelor energetice mai înalte. La fel, se observă că temperaturile de ordinul a 400 K corespund cazului limită al temperaturilor joase, când capacitatea termică atinge valoarea de  $10^{-5} J/mol.K$  și mai mult. Prin urmare, la temperaturi nu

prea înalte, mișcarea oscilatorie poate fi considerată înghețată, aportul ei la capacitatea termică fiind nul.

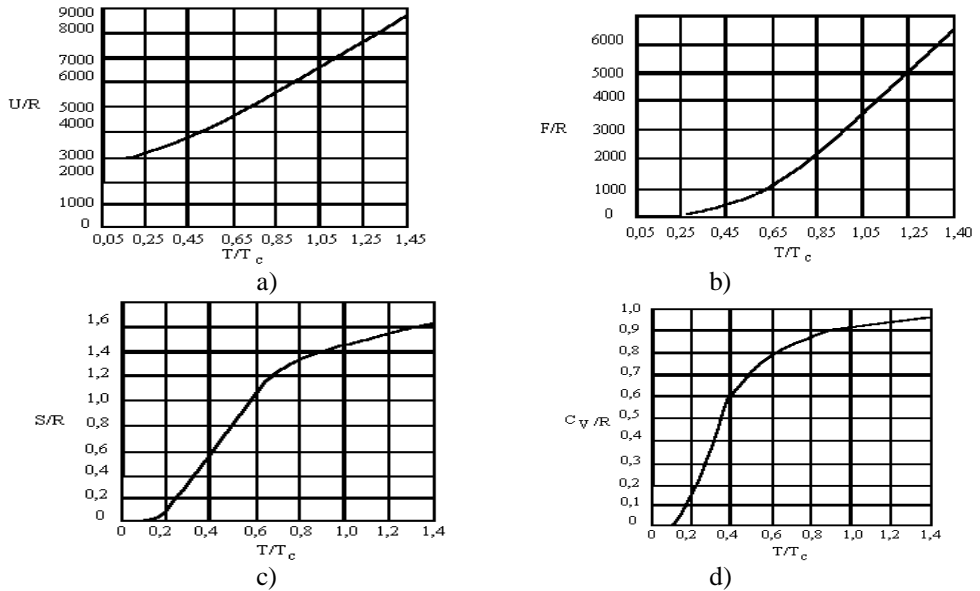


Fig. 1. Graficele dependențelor  $U/R(T/T_c)$  (a),  $F/R(T/T_c)$  (b),  $S/R(T/T_c)$  (c),  $C_v/R(T/T_c)$  (d)

### Funcția de stare a mișcării de rotație și aportul rotației la funcțiile termodinamice

Energia de rotație, legată de rotația moleculei, se calculează conform formulei

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1), \quad (10)$$

unde  $l$  este numărul cuantic azimutal, iar  $J$  - momentul de inerție al moleculei.

Vom calcula acum funcțiile termodinamice ale rotatorului. Pentru aceasta, calculăm mai întâi suma statistică  $Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}$ . Fiecare stare cu o anumită energie de rotație este de  $2l+1$  ori degenerată. Prin urmare, suma statistică (funcția de stare a mișcării de rotație) o vom reda prin formula:

$$Z_{rot} = \sum_l (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\pi I J}}. \quad (11)$$

Mărimea  $Z_{rot}$  depinde de raportul  $\frac{\hbar^2}{8\pi^2 k T J} = \frac{T_c}{T}$ , unde  $T_c = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 k J}$  este temperatura caracteristică a gazului în cazul rotației moleculelor:

$$Z_{rot} = \sum_l (2l+1) e^{-\frac{T_c l(l+1)}{T}}. \quad (12)$$

La temperaturi înalte (valori mari ale numărului  $l$ ) rotația moleculei este cvasi-clasică. Din această cauză, suma în raport cu nivelele energetice, luate în parte, poate fi substituită cu integrala în raport cu nivelele aproape contopite.

Introducând o variabilă nouă,  $y = l(l+1)$ , obținem:

$$Z_{rot} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{T_c y}{T}} dy = \frac{T_c}{T}, \quad (13)$$

care coincide cu expresia corespunzătoare clasică.

În aproximația următoare, pentru calculul funcției de stare, se obține expresia:

$$Z_{rot} \approx \frac{8\pi^2 JkT}{h^2} + \left( \frac{1}{3} + \frac{h^2}{15.8\pi^2 JkT} \right). \quad (14)$$

Valoarea dintre paranteze din expresia (14) reprezintă corecții la valoarea clasică  $Z_{rot}$ . Aceste corecții sunt neesențiale la temperaturi  $T > T_c$ , diminuându-se și mai mult când temperatura crește.

În tabelul 3 sunt prezentate temperaturile caracteristice corespunzătoare mișcării de rotație a unor molecule biatomice.

Tabelul 3.

Temperaturile caracteristice de rotație

Molecula	Temperatura caracterist. $T_c$ , K	Molecula	Temperatura caracterist. $T_c$ , K
H <sub>2</sub>	85,4	HJ	9,0
HD	64,1	CO	2,77
D <sub>2</sub>	43	N <sub>2</sub>	2,85
HCl	15,1	NO	2,42
HBr	12,1	O <sub>2</sub>	2,07

Observăm că întregul domeniu de temperaturi reale se află cu mult mai sus decât  $T_c$ . Din această cauză, corecțiile cuantice la  $Z_{rot}$  pentru toate moleculele, în afară de cele mai ușoare, nu sunt semnificative.

1. La temperaturi joase, în expresia generală pentru  $Z$  trebuie păstrați numai primii termeni. Deci

$$Z_{rot} \approx 1 + 3e^{-\frac{2T_c}{T}}. \quad (15)$$

În acest caz, pentru energia medie avem

$$E_{rot} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( 1 + 3e^{-\frac{h^2}{4p^2 kT}} \right) \approx \frac{3h^2 N}{4p^2 J} e^{-\frac{h^2}{4p^2 kT}}, \quad (16)$$

iar pentru capacitatea termică:

$$C_{Vrot} \approx 3 \left( \frac{h^2}{4p^2 J} \right)^2 \frac{N}{kT^2} e^{-\frac{h^2}{4p^2 kT}}. \quad (17)$$

Astfel, la temperaturi foarte joase energia și capacitatea termică descresc exponențial odată cu creșterea temperaturii. Observarea reducerii capacității termice prin creșterea temperaturii este posibilă numai în cazul moleculelor ușoare.

Energia liberă este

$$F_{rot} \approx -3NkTe^{-\frac{2T_c}{T}}, \quad (18)$$

iar entropia:

$$S_{rot} \approx 3Nke^{-\frac{2T_c}{T}} + \frac{6NkT_c}{T} e^{-\frac{2T_c}{T}}. \quad (19)$$

2. În cazul temperaturilor înalte se obține:

$$E \approx NkT \left( 1 - \frac{\mathbf{h}^2}{24p^2 JkT} \right). \quad (20)$$

Respectiv, capacitatea termică de rotație la temperaturi înalte este

$$C_V = NkT, \quad (21)$$

și deci coincide cu valoarea clasică.

Energia liberă este

$$F_{rot} = -NkT \ln Z_{rot} = -NkT \ln \left[ \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_c l(l+1)}{T}} \right] \approx NkT \left( \ln \frac{T_c}{T} - \frac{T_c}{3T} \right), \quad (22)$$

iar entropia:

$$S_{rot} \approx -Nk \ln \frac{T_c}{T} + Nk. \quad (23)$$

Astfel, energia de rotație și entropia de rotație la temperaturi joase descresc exponențial odată cu creșterea temperaturii.

În tabelul 4 sunt prezentate rezultatele calculului funcțiilor termodinamice și al capacității termice corespunzătoare nivelului energetic de rotație pentru hidrogen în domeniul temperaturilor joase  $T = 8,54 \div 51,24 \text{ K}$  și în domeniul temperaturilor înalte  $T = 93,94 \div 119,56 \text{ K}$ .

Din tabelul 4 se observă că, odată cu creșterea temperaturii pentru nivelul energetic de rotație, cresc valorile entropiei, ale energiei interne, ale energiei libere după modul și ale capacității termice, deoarece se excită nivele energetice mai înalte. În domeniul temperaturilor înalte, capacitatea termică tinde, asimptotic, către unitate.

Metodele fizicii statistice de calcul numeric permit, în acest fel, determinarea valorilor funcțiilor termodinamice și ale capacității termice a gazelor ideale biatomice într-un spectru larg de temperaturi. Rezultatele aplicării metodelor *meccanicii clasice* la un așa calcul se conțin în rezultatele obținute mai sus ca caz limită a temperaturilor joase, când molecula biatomică devine rigidă și aportul la energie al oscilațiilor atomilor în moleculă și mișcarea de rotație a moleculei ca un tot întreg devine nul.

Tabelul 4.

## Rezultatele calcului funcțiilor termodinamice pentru hidrogen

T, K	8,54	17,08	25,62	34,16	42,7
T/T <sub>c</sub>	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
C <sub>v</sub> /R	2,47.10 <sup>-6</sup>	0,0136	0,1696	0,505	0,879
U/R	1,236.10 <sup>-8</sup>	2,723.10 <sup>-4</sup>	7,635.10 <sup>-3</sup>	4,042.10 <sup>-2</sup>	0,1098
F/R	-5,28.10 <sup>-8</sup>	-2,32.10 <sup>-3</sup>	-9,78.10 <sup>-2</sup>	-0,6905	-2,346
S/R	1,298.10 <sup>-7</sup>	1,498.10 <sup>-3</sup>	2,927.10 <sup>-2</sup>	0,1212	0,2747

T, K	51,24	93,94	102,48	111,02	119,56
T/T <sub>c</sub>	0,6	1,1	1,2	1,3	1,4
C <sub>v</sub> /R	1,18	1	1	1	1
U/R	0,214	65,47	74,01	82,55	91,09
F/R	-5,483	-37,42	-47,15	-57,59	-68,69
S/R	0,4637	1,095	1,182	1,262	1,336

**Bibliografie**

1. Ансельм, А.И., *Основы статистической физики и термодинамики*, Москва, Наука, 1973.
2. Landau, L.D., Lifșit, E.V., *Mecanica cuantică*, București, Editura tehnică, 1965, 622 p.
3. Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М., *Статистическая физика*, Москва, Наука, 1964, 567 стр.
4. Левич, В.Г., *Введение в статистическую физику*, Москва, Наука, 1954, 588 стр.
5. Левич, В.Г., Вдовин, Ю.А., Мямлин, В.А., *Курс теоретической физики*, Москва, Изд. Физико-математической лит., т. I, 1962. 695 с; т. II, 1962, 819 стр.
6. Блохинцев, Д.И., *Основы квантовой механики*, Москва, Просвещение, 1983, 664 стр.

## NUMERICAL COMPUTING OF THERMODYNAMICAL FUNCTIONS OF QUANTUM SYSTEMS

**Irina Borisova** (Railway Gymnasium, Bălți, Republic of Moldova),  
**Alexandru Ursu** (State University "Alec Russo", Republic of Moldova)

A comparison of various methods, such as classical mechanics and classical and quantum statistics, is provided for the description of macroscopic systems. The formulas and the computer code for calculating thermodynamic potentials and caloric capacity of idealized quantum systems are developed. The results are presented in table and chart formats.

Prezentat la redacție la 30 noiembrie 2005