

Übungen zur Vorlesung *Thermodynamik und Statistik*

(WiSe 2017/18, Übungsblatt 7)

<http://www.uni-oldenburg.de/condmat/teaching/statistik/>

Abgabe: Montag, 4. Dezember bis 12:00 Uhr

24) Zum Verschwinden der Wärmekapazität für $T \rightarrow 0$

Aus Aufgabe 22) ist bekannt, dass die Wärmekapazität eines Systems von N quantenmechanischen harmonischen Oszillatoren mit identischer Oszillatorfrequenz ω durch

$$C_V(T) = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

beschrieben wird, wogegen die temperaturunabhängige Wärmekapazität des korrespondierenden klassischen Systems durch

$$C_V^{\text{klass.}} = Nk_B$$

gegeben ist.

Zeigen Sie, dass die Fläche, die für Temperaturen $0 \leq k_B T / (\hbar\omega) < \infty$ von den Graphen der klassischen und der quantenmechanischen Wärmekapazität eingeschlossen wird, genau der Nullpunktsenergie des Oszillatorsystems entspricht, so dass das Verschwinden der Wärmekapazität für $T \rightarrow 0$ als ein „echter Quanteneffekt“ aufgefasst werden muss. **(2P)**

25) Zur kanonischen Dichtematrix des harmonischen Oszillators

In der Vorlesung wurden die Matrixelemente von $e^{-\beta H}$ für einen harmonischen Oszillator in der Ortsdarstellung angegeben:

$$\begin{aligned} \langle q | e^{-\beta H} | q' \rangle &= \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh(\beta\hbar\omega)} \right)^{1/2} \\ &\times \exp \left(-\frac{m\omega}{4\hbar} \left[(q + q')^2 \tanh(\beta\hbar\omega/2) + (q - q')^2 \coth(\beta\hbar\omega/2) \right] \right). \end{aligned}$$

Berechnen Sie mit Hilfe dieses Ausdrucks die thermisch-quantenmechanischen Erwartungswerte der potentiellen und der kinetischen Energie des Oszillators, also $\langle \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \rangle$ und $\langle p^2 / (2m) \rangle$. Was fällt Ihnen auf? Ist Ihr Ergebnis für die Gesamtenergie verträglich mit dem Resultat von Aufgabe 22 a) ? **(3P)**

Hinweis: Verwenden Sie die Matrixelemente

$$\langle q | q^2 | q' \rangle = q^2 \delta(q - q') \quad \text{und} \quad \langle q | p^2 | q' \rangle = \delta(q - q') \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} \right)^2.$$

26) Rotationsbeitrag zur spezifischen Wärmekapazität von Hantelmolekülen

a) Behandeln Sie ein zweiatomiges heteronukleares Molekül zunächst als klassische Hantel mit Trägheitsmoment I . Die Winkel ϑ und φ legen wie üblich in Kugelkoordinaten die Orientierung des Moleküls fest; p_ϑ und p_φ seien die kanonisch konjugierten Drehimpulsbestandteile. Die Rotationsenergie des Moleküls lautet damit

$$E^{(\text{rot})} = \frac{p_\vartheta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2(\vartheta)} .$$

Berechnen Sie die klassische mittlere Energie $\langle E^{(\text{rot})} \rangle$ sowie den Beitrag $\partial \langle E^{(\text{rot})} \rangle / \partial T$ der Rotationen zur spezifischen molekularen Wärmekapazität im kanonischen Ensemble.

b) Die quantenmechanischen Energieeigenwerte des (heteronuklearen!) rotierenden Hantelmoleküls lauten

$$E_\ell^{(\text{rot})} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2I} , \quad \ell = 0, 1, 2, \dots ,$$

wobei $\hbar^2 \ell(\ell + 1)$ die Eigenwerte des Quadrats des Drehimpulsoperators bezeichnet. Ein solcher Eigenwert zur Drehimpulsquantenzahl ℓ ist $(2\ell + 1)$ -fach entartet. Benutzen Sie die Euler-MacLaurin-Formel

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) - \frac{1}{30240}f^{(5)}(0) + \dots ,$$

um für große Temperaturen zunächst die kanonische Zustandssumme und daraus die quantenmechanische mittlere Rotationsenergie sowie deren Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität näherungsweise zu berechnen. Wie lautet jeweils die „führende Quantenkorrektur“, d.h. der wichtigste Term der Differenz aus klassisch und quantenmechanisch berechneten Größen? (4P)

Hinweis: Benötigt wird eine Entwicklung der Zustandssumme nach Potenzen des Parameters $\alpha = \hbar^2 / (2Ik_B T)$. Für das HCl-Molekül hat man $\alpha \approx 1/20$ bei $T = 300$ K.

27) Zum Einfluss von Randbedingungen

Für ein freies Quantenteilchen, das sich in einem Volumen $V = L^3$ mit periodischen Randbedingungen bewegt, gilt bekanntlich

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \approx \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k f(\vec{k}) .$$

Hierbei läuft die Summe auf der linken Seite über alle diejenigen \vec{k} , die mit den periodischen Randbedingungen verträglich sind; f ist eine hinreichend glatte Funktion.

Zeigen Sie, dass die obige Vorschrift für die Umwandlung einer Summe in ein Integral auch dann richtig ist, wenn die periodischen Randbedingungen durch Dirichlet-Randbedingungen ersetzt werden, d.h. wenn die Wellenfunktionen am Rand von V verschwinden. (1P)