

Thermodynamik und Statistische Physik — Übung 12

Wintersemester 2018/19

Link: <https://tu-dresden.de/mn/physik/itp/tfp/studium/lehre/ws18/tds>

1. Thermodynamische Störungstheorie: Magnetisches Molekül (13 Punkte)

Im Zusammenhang mit der Suche nach neuen Speichermethoden und der elektronischen Realisierung von Quantencomputern wird verstärkt an kleinen Spinsystemen geforscht. Insbesondere sind dabei magnetische Moleküle von großem Interesse. Dabei handelt es sich meist um größere Moleküle, in denen wenige magnetische Ionen eingebettet sind. Der Abstand dieser Ionen ist derart, dass noch eine merkliche Wechselwirkung bestehen bleibt.

Wir betrachten im Folgenden ein Molekül mit drei magnetischen Ionen, die sich im gleichen Abstand zueinander in einem äußeren Magnetfeld befinden. Der magnetische Anteil des entsprechenden Hamilton-Operators hat die folgende Gestalt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad \text{mit} \quad \mathcal{H}_0 = -\frac{\Delta_Z}{\hbar} \sum_{i=1}^3 \hat{S}_i^z, \quad \mathcal{H}_1 = -\frac{J}{2\hbar^2} \sum_{i \neq j} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j. \quad (1)$$

Der Spin- $\frac{1}{2}$ Operator des i -ten Ions ist \hat{S}_i , Δ_Z ist die Zeemann-Energie und J ist die Austauschenergie.

- a) Wir betrachten \mathcal{H}_0 als ungestörten Hamilton-Operator und den Heisenberg-Term \mathcal{H}_1 als Störung. Als orthonormierte Basis des Dreiteilchen-Hilbertraumes wählen wir $\{|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle, |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle, |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle, |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle\}$. Bestimmen Sie die dazugehörige 8×8 Matrixdarstellung und das Spektrum von \mathcal{H}_0 .
- b) Bestimmen Sie die Matrixdarstellung von \mathcal{H}_1 in der obigen orthonormierten Basis.
- c) Berechnen Sie die freie Energie bis zur zweiten Ordnung in J mit Hilfe der thermodynamischen Störungstheorie.
- d) Die exakte freie Energie kann analytisch angegeben werden:

$$\beta F = -3 \ln \left(2 \cosh \frac{\beta \Delta_Z}{2} \right) - \ln \cosh \frac{3\beta J}{4} - \ln \left(1 + \left(\tanh \frac{\beta \Delta_Z}{2} \right)^2 \tanh \frac{3\beta J}{4} \right). \quad (2)$$

Entwickeln Sie diese bis zur zweiten Ordnung in J und vergleichen Sie mit Ihren Ergebnissen aus Aufgabenteil c).

Hinweis: Benutzen Sie

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle &= -\frac{3J}{4} |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \\ \mathcal{H}_1 |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle &= +\frac{J}{4} |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - \frac{J}{2} |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - \frac{J}{2} |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \\ \mathcal{H}_1 |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle &= -\frac{J}{2} |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + \frac{J}{4} |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - \frac{J}{2} |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_1|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle &= -\frac{J}{2}|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - \frac{J}{2}|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + \frac{J}{4}|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \\
\mathcal{H}_1|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle &= +\frac{J}{4}|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - \frac{J}{2}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - \frac{J}{2}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\
\mathcal{H}_1|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle &= -\frac{J}{2}|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + \frac{J}{4}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - \frac{J}{2}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\
\mathcal{H}_1|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle &= -\frac{J}{2}|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - \frac{J}{2}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + \frac{J}{4}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\
\mathcal{H}_1|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle &= -\frac{3J}{4}|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle
\end{aligned}$$

2. Ideales Gas aus zweiatomigen Molekülen (13 Punkte)

Ein zweiatomiges Molekül besitzt Translations-, Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade. Es soll die spezifische Wärme eines idealen Gases von N derartigen Molekülen berechnet werden. Dabei können wir annehmen, dass das Bindungspotential durch ein harmonisches Potential genähert werden kann.

- a) Für ein ideales Gas kann der Beitrag C_V^{transl} der Translationsbewegung klassisch behandelt werden. Bestimmen Sie C_V^{transl} aus dem Gleichverteilungssatz der klassischen statistischen Physik.
- b) Die Energieniveaus der Schwingungszustände des Moleküls sind

$$E_n^{\text{osc}} = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Bestimmen Sie die spezifische Wärme C_V^{osc} für den Schwingungsfreiheitsgrad. Diskutieren Sie die Grenzfälle von hohen und tiefen Temperaturen im Vergleich zu $T_{\text{osc}} \equiv \hbar\omega_0/k_B$.

- c) Die Rotationsenergieniveaus des Moleküls mit dem Trägheitsmoment I sind durch

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

gegeben und $2\ell + 1$ -fach entartet. Betrachten Sie den Rotationsanteil der spezifischen Wärme C_V^{rot} in den Grenzfälle von hohen und tiefen Temperaturen im Vergleich zu $T_{\text{rot}} = \hbar^2/(Ik_B)$.

Hinweis: Für tiefe Temperaturen benötigen Sie nur die zwei Beiträge zur Zustandssumme mit niedrigster Energie. Für hohe Temperaturen können Sie Euler-MacLaurin-Näherungsformel verwenden, $\sum_{n=0}^{\infty} f(n) \approx \int_0^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \dots$

- d) Die charakteristische Temperatur der Schwingung T_{osc} ist üblicherweise viel größer als die der Rotation T_{rot} . Skizzieren Sie detailliert die spezifische Wärme $C_V = C_V^{\text{transl}} + C_V^{\text{osc}} + C_V^{\text{rot}}$ als Funktion der Temperatur. Welche Werte erhält man in den drei Bereichen $T \ll T_r$, $T_r \ll T \ll T_v$ und $T_v \ll T$? Diskutieren Sie diese Werte im Rahmen des klassischen Gleichverteilungssatzes. Die Moleküle dissoziieren bei einer kritischen Temperatur $T_{\text{diss}} \gg T_v$. Welchen Wert besitzt die spezifische Wärme C_V dann für $T \gg T_{\text{diss}}$?