

Lösung der Aufgabe 2, Tutorium 1

2. Rotation von mehratomigen Molekülen

Die Rotation von symmetrischen Molekülen mit mehr als 2 Atomen wird abgesehen von den üblichen Drehimpulsquantenzahlen $l = 0, 1, 2, \dots$ und $m = -l, \dots, +l$ noch durch eine weitere Quantenzahl $K = -l, \dots, +l$ charakterisiert, welche die Drehung um die Symmetrieachse beschreibt. Die Rotationsniveaus sind dann durch

$$\epsilon_{\text{rot}}(l, m, K) = Bl(l+1) + (A-B)K^2 \quad (1)$$

gegeben, wobei $A > B$ und B geometrieabhängige Konstanten sind.

Berechnen Sie wie oben den Rotationsbeitrag zur spezifischen Wärme, $C_V^{\text{rot}}(T)$, im Grenzfall niedriger und hoher Temperaturen, wobei jeweils nur der führende Term bestimmt werden muss. Nähern Sie dafür wieder Summen durch Integrale.

Lösung (eine Möglichkeit): Die Zustandssumme ist durch

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{K=-l}^{+l} (2l+1) e^{-\beta Bl(l+1)} e^{-\beta(A-B)K^2}$$

gegeben. Für niedrige Temperaturen sind Terme mit hohen l und K Quantenzahlen exponentiell unterdrückt und wir benötigen nur die niedrigsten Terme

$$Z_{\text{rot}} \approx 1 + 3e^{-\frac{2B}{k_B T}} + 6e^{-\frac{B+A}{k_B T}}.$$

Dann ergibt sich ähnlich wie in der Vorlesung

$$\frac{C_V^{\text{rot}}}{Nk_B} \approx 3 \left(\frac{2B}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{2B}{k_B T}} + 6 \left(\frac{B+A}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{B+A}{k_B T}}.$$

Für hohe Temperaturen tragen viele l -Werte bei und der Summand ändert sich nur langsam als Funktion von l und K . Daher können die Summen durch Integrale approximiert werden,

$$Z_{\text{rot}} = \int_0^{\infty} dl (2l+1) e^{-b^2 l(l+1)} \int_{-l}^l dK e^{-a^2 K^2}, \quad b = \sqrt{\frac{B}{k_B T}}, \quad a = \sqrt{\frac{A-B}{k_B T}}.$$

An dieser Stelle müssen wir 2 Fälle unterscheiden. Der Integrand vom ersten Integral hat ein Maximum bei etwa $\bar{l} \sim 1/\sqrt{b} \gg 1$. D.h., falls $a < b$, können wir die Exponentialfunktion im K -Integral durch $e^{-aK^2} \approx e^{-a\bar{l}^2} \approx 1$ nähern. Dann

$$Z_{\text{rot}} = \int_0^{\infty} dl (2l+1) e^{-b^2 l(l+1)} \underbrace{\int_{-l}^l dK}_{2l} \approx \int_0^{\infty} dl (2l)^2 e^{-b^2 l^2} = \sqrt{\frac{\pi(k_B T)^3}{B^3}},$$

und wir erhalten

$$F_{\text{rot}} \simeq -Nk_B T \left[\ln \left(\frac{k_B T}{B} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{1}{2} \ln \pi \right] \quad \Rightarrow \quad C_V^{\text{rot}} = \frac{3}{2} N k_B.$$

Im anderen Fall $a > b$ können wir die Grenzen der K Integration durch $\pm\infty$ ersetzen und erhalten

$$Z_{\text{rot}} \approx \int_0^\infty dl (2l+1) e^{-b^2 l(l+1)} \underbrace{\int_{-\infty}^\infty dK e^{-a^2 K^2}}_{\sqrt{\pi}/a} = \sqrt{\frac{\pi(k_B T)}{(A-B)}} \times \underbrace{\int_0^\infty dl (2l+1) e^{-b^2 l(l+1)}}_{1/b^2} = \sqrt{\frac{\pi(k_B T)}{(A-B)}} \frac{k_B T}{B}$$

Wir erhalten also wieder die Gleiche Skalierung, $Z_{\text{rot}} \sim T^{3/2}$, was daher auch zum gleichen Resultat für die spezifische Wärme führt,

$$C_V^{\text{rot}} = \frac{3}{2} N k_B.$$