

## Übungsblatt Nr.14

**Diskussionsthema:** Identische Teilchen in der Quantenmechanik

### 41. Zwei identische Teilchen im Kastenpotential

Zwei nicht-wechselwirkende identische Teilchen befinden sich in einem eindimensionalen Kastenpotential mit unendlich hohen Potentialwänden

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases}$$

- i. Wie lauten die Energieeigenwerte und die Eigenfunktionen in Ortsdarstellung für ein einziges Teilchen im Kastenpotential?
- ii. Geben Sie den Hamilton-Operator des Zweiteilchensystems an. Warum separieren die Eigenfunktionen in einen Orts- und einen Spinanteil?
- iii. Bei den beiden Teilchen handele es sich um Fermionen mit Spin  $s = \frac{1}{2}$ . Welche Symmetrie muss der Ortsanteil der Eigenfunktion haben, wenn der Spinanteil durch  $S = 1$  beschrieben wird und welche Symmetrie muss der Ortsanteil der Eigenfunktion haben, wenn der Spinanteil durch  $S = 0$  beschrieben wird? Berechnen Sie für beide Fälle die möglichen Energieeigenwerte und Eigenfunktionen.
- iv. Bei den beiden Teilchen handele es sich nun um Bosonen mit Spin  $s = 1$ . Welche Symmetrie muss der Ortsanteil der Eigenfunktion haben, wenn der Spinanteil durch  $S = 2$ ,  $M = 2$  beschrieben wird? Berechnen Sie für diesen Fall die möglichen Energieeigenwerte und Eigenfunktionen.

### 42. Fluktuationen der Besetzungszahl

Seien nicht-wechselwirkenden Fermionen oder Bosonen im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Besetzungszahl für den durch  $a$  gekennzeichneten Ein-Teilchen-Zustand wird als  $n_a$  bezeichnet.

- i. Geben Sie den Erwartungswert  $\langle n_a \rangle$  der Besetzungszahl  $n_a$  in Abhängigkeit der Temperatur und des chemischen Potentials an.
- ii. Berechnen Sie die Varianz von  $n_a$ .

*Hinweis:* Für Fermionen kann man diese Varianz ohne Berechnung erhalten... Sie kann sowohl für Fermionen als auch für Bosonen durch eine Ableitung von  $\langle n_a \rangle$  ausgedrückt werden.

- iii. Geben Sie die Varianz der Teilchenzahl und der inneren Energie im großkanonischen Gleichgewicht an.

### 43. Rotationen und Vibrationen der Moleküle eines diatomaren Gases

Eine empirische Formel für die potentielle Energie zwischen den beiden Atomen vom molekularen Wasserstoff  $\text{H}_2$  ist

$$W(r) = C \left[ e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)} \right],$$

wobei  $r$  der Abstand zwischen den zwei Wasserstoffatomen ist, während  $C = 7 \cdot 10^{-19}$  J,  $a = 8 \cdot 10^{-10}$  m und  $\alpha = 2 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$  drei Konstanten sind.

Es wird angenommen, dass der typische Abstand der Atome dem Wert  $d$  entspricht, bei dem diese potentielle Energie minimal ist.

**i. Rotationen**

Die kinetische Energie eines Körpers in Rotation um eine Achse ist  $L^2/2J$ , mit dem Betragsquadrat des Drehimpulses  $L^2$  und dem Trägheitsmoment  $J$  um die Achse (klassische Mechanik!). Dazu sind die Eigenwerte von  $L^2$  gegeben durch  $\hbar^2 \ell(\ell + 1)$ , wobei  $\ell$  eine nicht-negative ganze Zahl ist (Quantenmechanik!).

Hier betrachtet man eine Achse, die durch den Schwerpunkt des Moleküls führt und senkrecht zu der Verbindungslinie zwischen den beiden Atomen steht.

a) Bestimmen Sie den Wert des Trägheitsmoments eines Moleküls um eine solche Achse.

*Hinweis:* Die Masse eines Wasserstoffatoms ist, in sehr guter Näherung, gleich der Protonenmasse!

b) Was ist die Energiedifferenz zwischen den niedrigsten quantenmechanischen Rotationsniveaus?

c) Geben Sie eine Größenordnung der Temperatur an, ab der die Rotationsfreiheitsgrade zur Wärmekapazität beitragen.

**ii. Vibrationen**

Jetzt betrachtet man die Vibrationen der Wasserstoffatome um deren Gleichgewichtsstelle.

a) Bestimmen Sie die (Kreis-)Frequenz dieser Vibrationen.

*Hinweis:* Betrachten Sie kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtsstelle.

b) Was ist die Energiedifferenz zwischen zwei quantenmechanischen Vibrationsniveaus?

c) Geben Sie eine Größenordnung der Temperatur an, ab der die Vibrationsfreiheitsgrade zur Wärmekapazität beitragen.

iii. Geben Sie ohne Berechnung den approximativen Wert der isochoren Wärmekapazität pro Molekül von molekularem Wasserstoff bei den folgenden Temperaturen an:

$$T_1 = 25 \text{ K}, \quad T_2 = 250 \text{ K}, \quad T_3 = 2500 \text{ K}, \quad T_4 = 10000 \text{ K}.$$

Welche physikalischen Phänomene wurden vernachlässigt?

Wenn Sie noch Zeit haben:

**44. Eindimensionales klassisches Gas**

Sei ein Gas aus  $N$  identischen Molekülen, die sich nur entlang der eindimensionalen Strecke  $[0, L]$  bewegen können. Dieses Gas ist verdünnt, so dass quantenmechanische Effekte vernachlässigbar sind. Die potentielle Energie für die Wechselwirkung zwischen zwei um  $|x|$  entfernten Molekülen ist eine Funktion  $W(|x|)$  mit einem abstoßenden „harten Kern“ bei kleinen Abständen und einem anziehenden Teil bei größeren Entfernungen, dessen Reichweite kurz bleibt:

$$W(x) \begin{cases} \rightarrow \infty & \text{für } |x| < a \\ < 0 & \text{für } a < |x| < b \\ = 0 & \text{für } b < |x|, \end{cases}$$

wobei  $b - a$  klein gegen  $a$  ist. Die gesamte potentielle Energie ist die Summe der potentiellen Energien für alle Paare von Molekülen.

i. Zeigen Sie, dass sich die kanonische Zustandssumme  $Z_N(T, L)$  für das Gas als

$$Z_N(T, L) = \frac{\zeta^N}{N!} Q_N(T, L)$$

schreiben lässt, wobei  $Q_N(T, L)$  ein Integral über die Ortskoordinaten der  $N$  Moleküle ist und  $\zeta$  ein zu bestimmender Parameter. Wählen Sie die Normierung so, dass sich  $Q_N$  in Abwesenheit vom Wechselwirkungsterm zu  $L^N$  reduziert.

ii. Zeigen Sie, dass die Annahmen über  $W$  es erlauben,  $Q_N(T, L)$  in die Form

$$Q_N(T, L) = N! \int_{\mathcal{D}_N} \exp \left[ -\frac{W(x_N - x_{N-1}) + \dots + W(x_2 - x_1)}{k_B T} \right] dx_1 \dots dx_N$$

umzuschreiben, wobei  $\mathcal{D}_N$  der durch  $0 < x_1 < \dots < x_{N-1} < x_N < L$  definierte Bereich in  $\mathbb{R}^N$  ist.

iii. Um weitere Ergebnisse zu erhalten, ist es günstiger, das isotherm-isobare Ensemble zu benutzen, dessen Zustandssumme durch

$$Z_{\text{ii}}(T, \mathcal{P}) = \frac{1}{L_0} \int_0^\infty Z_N(T, L) e^{-\mathcal{P}L/k_B T} dL$$

mit einer Konstante  $L_0$  gegeben ist. Das zugehörige thermodynamische Potential

$$G_N(T, \mathcal{P}) = -k_B T \ln Z_{\text{ii}}(T, \mathcal{P})$$

ist die freie Enthalpie.

Drücken Sie die Zustandssumme  $Z_{\text{ii}}(T, \mathcal{P})$  durch das Integral

$$\mathcal{I}(T, \mathcal{P}) = \int_0^\infty \exp \left[ -\frac{W(y) + \mathcal{P}y}{k_B T} \right] dy$$

aus. Folgern sie daraus die freie Enthalpie (vernachlässigen Sie dabei die nicht-extensiven Terme).

*Hinweis:* Betrachten Sie die Variablenänderung  $(x_1, \dots, x_N, L) \rightarrow (y_1, \dots, y_N, \ell)$  mit

$$y_1 = x_1, \quad y_2 = x_2 - x_1, \quad \dots, \quad y_N = x_N - x_{N-1}; \quad \ell = L - x_N.$$

iv. Bestimmen Sie die Zustandsgleichung  $\mathcal{P}(T, L)$  im besonderen Fall, wo sich das Potential  $V$  zu seinem harten Kern reduziert. Interpretieren Sie das Ergebnis.