3.3. Quantenmechanischer und klassischer Virialsatz

(Gleichverteilungssatz)

Motivation:

ideales Gas: $E = \frac{3}{2} N \underline{\underline{kT}}$

Oszillatoren: $E = 3 N \underline{\underline{kT}}$ (klassischer Grenzfall)

Kann man irgendwie die Energie in Einheiten von kT angeben?

ja, durch den klassischen Gleichverteilungssatz:

Jede skalare Variable (Lage-, Impulskoordinaten)
die quadratisch in die klassische Hamiltonfunktion
eingeht, liefert einen Beitrag von $\frac{kT}{2}$ zur
mittlere Energie E.

Bsp: Satz von N Oszillatoren

mit je 3 Lagekoordinaten (quadratisch, x, y, z - Richtg.)

3 Impulskoordinaten (quadratisch, x, y, z - Richtg.)

$$\left(H \sim \beta x^2 + \alpha p_x^2 \right.$$

je 1 Oszillator für x - Richtg.)

$$E = (3+3) N \frac{kT}{2} = \underline{\underline{3NkT}}$$

nach Satz

Gegenbsp.: Photonen, die sind nie klassisch,

immer wenn $T \to \infty$ wird Ergebnis falsch

3.3.1. Ableitg. des Gleichverteilungssatzes

starten v. 1 Teilchen, später $\sum$ über N Teilchen in Gedanken,

ebenso statistische Mittelg. später

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \qquad H|n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$$

kinetisch potentiell

(allgemein)

Zwei Terme ansehen: A, B

$$A = \langle n | H x \partial_x | n \rangle$$

x = kartesische Koordinate

(3 dim. geht analog)

$$B = \langle n | x \partial_x H | n \rangle$$

2 mal $(B - A)$ auf 2 verschiedenen Wegen (i, ii)

(i) $$B - A = \varepsilon_n \langle n | x \partial_x | n \rangle - \langle n | x \partial_x | n \rangle \varepsilon_n = 0$$

(ii)

$$B = \langle n | x \partial_x (H_{kin} + V) | n \rangle$$

$$= \int dx \, \varphi_n^*(x) \, x \, \partial_x \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + V(x) \right) \varphi_n(x)$$

$$= \int dx \, \varphi_n^*(x) \, x \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^3 + \partial_x V(x) + V(x) \partial_x \right) \varphi_n(x)$$

$$A = \langle n | (H_{kin} + V) \, x \partial_x | n \rangle$$

$$= \int dx \, \varphi_n^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \right) x \, \partial_x \, \varphi_n(x)$$

$$+ \int dx\, \varphi_n^*(x)\, V(x)\, x\, \partial_x \varphi_n(x)$$

$$= \int dx\, \varphi_n^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x\right) \left(\partial_x \varphi_n(x) + x\, \partial_x^2 \varphi_n(x)\right)$$

$$+ \int dx\, \varphi_n^*(x)\, V(x)\, x\, \partial_x \varphi_n(x)$$

$$= E_{kin} + E_{kin} - \int dx\, \varphi_n^*(x) \frac{\hbar^2}{2m} x\, \partial_x^3 \varphi_n(x)$$

Erwartungswert der kinetischen Energie

$$+ \int dx\, \varphi_n^*(x)\, V(x)\, x\, \partial_x \varphi_n(x)$$

$$B - A = \underbrace{- 2 E_{kin} + \int dx\, \varphi_n^*(x)\, x \left(\partial_x V(x)\right) \varphi_n(x)}_{=0 \quad \text{(aus (i))}}$$

→ quantenmechanischer Virialsatz

$$2 E_{kin} = \underline{\underline{\langle n \,|\, x\, \partial_x V(x) \,|\, n \rangle}}$$

~ potentielle Energie

Beziehg. zwischen Erwartungswert der kinetischen und einem Term mit der potentiellen Energie.

Bsp: Oszillatorpotential $V = \alpha x^{\ell}$

$$x \partial_x V = x \alpha \ell x^{\ell - 1}$$

$$= \ell V(x)$$

$$\rightarrow 2 \underline{E_{kin}} = \langle n | \ell \underline{V(x)} | n \rangle$$

harmonischer Oszillator: $\ell = 2$

Bei einem harmonischen Oszillator ist $E_{kin} = E_{pot}$.

Wenn man gedanklich noch die Mittelung mit dem statistischen Operator macht bleibt $E_{kin} = E_{pot}$ für harmonische Oszillatoren. $E_{kin}(kT) = E_{pot}(kT)$

auch Weg um $E(kT)$ zu berechnen:

nehmen einen Satz v. Oszillatoren

nach dem Gleichverteilungs-Satz

$$E = \cancel{\text{Nullpunktsenergie}} + \sum_{j=1}^{N} \frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j\beta} - 1} \overset{!}{=} E_{kin} + E_{pot} = 2E_{kin}$$

klassisch Grenzfall

alle Oszillatoren

$\beta \to 0$, $T \to \infty$

klassisch Grenzfall

$$\Rightarrow 2E_{kin} = \underbrace{\sum_{j=1}^{N}}_{= N} \underbrace{\frac{\hbar\omega_j}{1 + \hbar\omega_j\beta - 1}}_{\frac{1}{\beta}}$$

$$= NkT$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} NkT = E_{pot} = \frac{1}{2} NkT$$

Bei quadratisch Variable in H gibt es pro Freiheitsgrad $\frac{1}{2} kT$

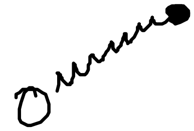
bei N Teilchen $N\frac{1}{2}kT$: $E = E_{pot} + E_{kin} = NkT$ (1d).

3.3.2. Zweiatomiges Gas

frage aus nach spezifisch Wärme

relativ kompliziert

(2 Atom)



Welche Variable braucht man, um die Hamiltonfkt. aufzustellen (genau ü A).

auch H-Atom:

a) Schwerpunktsbewegg.: Impuls, geht quadratisch in E_{kin}
x, y, z-Richtg., $E \sim \frac{3}{2} kT$

b) Relativbewegg.:

innere Freiheitsgrade bringt im Vgl. zum idealen Gas neu Einstellen;

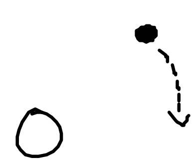
(i) harmonisch Federpotential zwischen den beiden Atomen

Oszillator $N = 1$, $E \sim 2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT$

(Bewegg. entlang der Achse)

(ii) Bewegg. bei festgehaltenem Abstand

auf Kugeloberfläche



zwei Winkel v. Kugelkoordinaten

ϑ, φ, ins kinetisch Energie

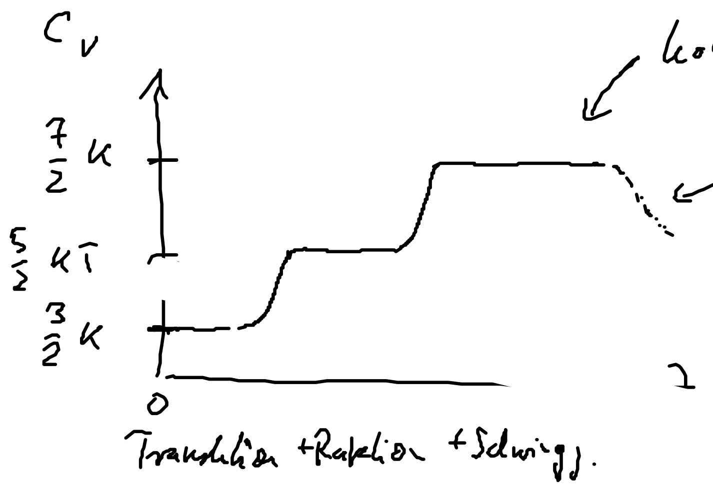
p_φ , p_ϑ $\rightarrow$ tragen beide je $\frac{1}{2} kT$ über

die kinetische Energie bei

$$E \sim 2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT$$

Insgesamt findet man $E = \underbrace{\frac{3}{2} kT}_{\text{Translation}} + \underbrace{kT}_{\text{Oszillation}} + \underbrace{kT}_{\text{Rotation}} = \frac{7}{2} kT$

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} E = \frac{7}{2} k \quad \text{pro Molekül}$$



hohe Temperatur, klassische Physik

Dissoziation und ideales Gaslimit f. doppelt soviel Teilchen

~100 K einige Tausend K

3.4. Massive Teilchen

gehen über ideales Gas hinaus und diskutieren

Massive Teilchen: jedes Teilchen Index bzw Massezahl zuordbar das chemische Potential ist $\neq 0$ im allgemeinen

3.4.1. Zustandssumme f. massive Quantengase

Bsp Elektron, Atome, Moleküle etc.

Spin entscheidet ob Fermionen oder Bosonen sind

(andere Zustandssumme)

großkanonisches Ensemble

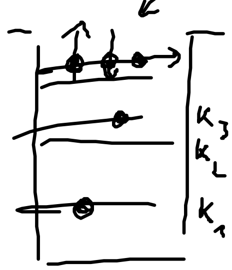
$$Z_{gk} = Sp\left(e^{-\beta(H-\mu N)}\right)$$

Was sind Zustände?

ganzzahlig $2s_0+1$

Spins: $-s_0 \cdots +s_0$ bei spin s_0

$|n, N_n\rangle =$



$= |n_{k_1,-s_0} \cdots n_{k_1,+s_0}\; n_{k_2,-s_0} \cdots n_{k_2,+s_0} \cdots\rangle$

Quantenzahl des Einteilchen-zustand

Zahl der Teilchen in besetzten Orbitalen

3 besetzte Orbitale 5 Teilchen

Besetzungszahl des k_1-ten Ortsorbitals mit dem s_0-ten Spinzustand

Jedes Ortsorbital kann über Teilchen verschiedene Spins verfügen

$$Z_{gk} = \sum_{n} \langle n, N_n | e^{-\beta(H - \mu N)} | n, N_n \rangle$$

enthält den ganzen Satz v. Zahlen die in $| \ldots \rangle$ steht

$$= \sum_{n} e^{-\beta(\varepsilon_n - \mu N_n)}$$

$$= \sum_{\{n_{k_i s_j}\}}$$

alle Mgl.

Summe über alle Teilchenzahl im Vektor

(Energie)

$$= \sum_{n_{k_1 - s_0}} \sum_{n_{k_1 (s_0+1)}} \cdots\cdots\cdots e^{-\beta\left(\sum_{k_i s_j} \varepsilon_{k_i} n_{k_i s_j} - \mu \sum_{k_i s_j} n_{k_i s_j}\right)}$$

(Fermion : 0 – 1

Boson : 0, 1, 2 .. ∞)

$$e^{-\beta\left\{(\varepsilon_{k_1} - \mu)\underbrace{(n_{k_1 - s_0} \cdots n_{k_1 + s_0})}_{2s_0+1 \text{ Summanden}} + (\varepsilon_{k_2} - \mu)(n_{k_2 - s_0} \cdots n_{k_2 + s_0}) \ldots\right.}$$

$$= \left(\sum_{n_{k_1 - s_0}} e^{-\beta(\varepsilon_{k_1} - \mu) n_{k_1 - s_0}}\right)^{2s_0+1} \cdot \underbrace{\left(\cdots\right)^{2s_0+1}}_{\text{für } k_2} \cdot \underbrace{\left(\cdots\right)^{2s_0+1}}_{\text{für } k_3} \cdots\cdots$$

nehmen einen Term raus und berechnen diese

$$Z_{gk} = \dots \left(\sum_{n=0}^{?} e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)n} \right)^{2s_0+1} \dots$$

$$? = \begin{cases} 0, 1 & \text{für Fermionen (Quarks, Elektronen, Nukleonen)} \\ 0, 1, 2 \dots \infty & \text{für Bosonen (Moleküle, Atome, Cooperpaare)} \end{cases}$$

½ zahlig Spin

ganzzahlige Spin

Fermionen:

$$Z_F = \dots \left(\sum_{n=0}^{1} e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)n} \right) \dots$$

$$\boxed{Z_F = \prod_k \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} \right)^{2s_0+1}}$$

Bosonen:

$$Z_B = \dots \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)n} \right) \dots$$

$$\boxed{Z_\beta = \prod_k \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}} \right)^{2s_B+1}}$$