3.3. Quantenmechanischer und klassischer Virialsatz

(Gleichverteilungssatz)

Motivation:

ideales Gas: $E = \frac{3}{2} N k T$

Oszillatoren: $E = 3 N k T$ (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.)

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

$$\left. \text{je 1 Oszillator für } x\text{-Richtg.} \right)$$

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

nach Satz

Gegenbsp.: Photonen, die auch nie klassisch,

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

3.3.1. Ableitg. des Gleichverteilungssatzes

starten v. 1 Teilchen, später Σ über N Teilchen im Gedanken,

ebenso statistische Mittelg. später

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

kinetisch potentiell

(allgemein)

Zwei Terme ansehen: A, B

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

$\hat{x} =$ 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

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

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

→ quantenmechanischer Virialsatz

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

~ potentielle Energie

Beziehung zwischen Erwartungswert der Kinetischen und einem Term mit der potentiellen Energie.

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

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

$$= \ell V(x)$$

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

harmonischer Oszillator : $\ell = 2$

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

Wenn man gedanklich noch die Mittlung 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

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

$$= \underbrace{N}\ \underbrace{\frac{1}{\beta}}$$

$$= NkT$$

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

Bei quadratischen Variablen in H gibt es pro Freiheitsgrad $\frac{1}{2} kT$

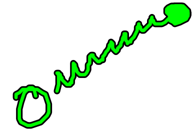
bei N Teilchen $N \frac{1}{2} kT$: $E = E_{pot} + E_{kin} = NkT$ (1d).

3.3.2. Zweiatomiges Gas

Frage nach der spezifischen Wärme

relativ kompliziert

(2 Atom)



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

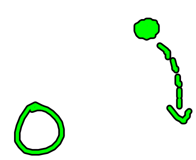
auch H - Atom :

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

b) Relativbewegg. :
innere Freiheitsgrade bringt im Vgl. zu ideale.. Gas
neue Einsichten :

(i) harmonisches 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, in kinetische Energie

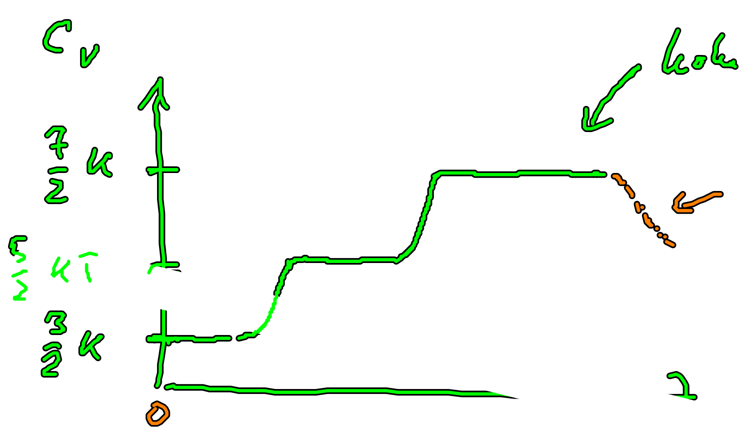
p_φ , p_ϑ $\longrightarrow$ tragen beide je $\frac{1}{2} kT$ über

die kinetische Energie bei

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

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

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



hohe Temperatur, klassische Physik

Dissoziation und ideales Gasgesetz f. doppelt soviel Teilchen

Translation +Rotation +Schwingg.

~100 K   einige Tausend K

3.4. Massive Teilchen

gehen über ideale Gas hinaus und diskutieren

Massive Teilchen : jedem Teilchen Index bzw Masse Zahl zuordbar das chemische Potential ist $\neq 0$ im allgemeinen

3.4.1. Zustandssumme f. massive Quantengase

Bsp Elektronen, Atome, Moleküle etc.

Spin entscheidet ob Fermionen oder Bosonen sind

(andere Zustandssumme)

großkanonisches Ensemble

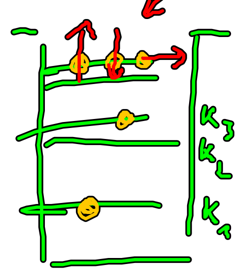
$$Z_{gk} = Sp\left(e^{-\beta(H-\mu N)}\right)$$

Was sind Zustände?

ganzzahlig $2s_0+1$

Spins: $-s_0 \dots +s_0$ bei Spin s_0

$$|n, N_n\rangle = $$



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

Quantenzahl des Einteilchenzustands

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 verschiedener 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 $| \dots \rangle$ steht

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

Summe über alle Teilchenzahl in Vektor

(Energie)

$$= \sum_{\substack{\{n_{k_i s_j}\} \\ \text{alle Mgl.}}} e^{-\beta\left(\sum_{k_i s_j} \varepsilon_{k_i} n_{k_i s_j} - \mu \sum_{k_i s_j} n_{k_i s_j}\right)}$$

$$= \sum_{n_{k_1 -s_0}} \sum_{n_{k_1 (s_0+1)}} \cdots\cdots e^{\dots}$$

(Fermion: 0 – 1

Boson: 0, 1, 2 .. ∞)

$$e^{-\beta\left[(\varepsilon_{k_1} - \mu)\overbrace{(n_{k_1 -s_0} \dots n_{k_1 +s_0})}^{2s_0+1 \text{ Summanden}} + (\varepsilon_{k_2} - \mu)(n_{k_2 -s_0} \dots n_{k_2 +s_0})\right.} \dots$$

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

nehmen ein Term raus und berechnen diesen

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

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

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:

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

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