

3.3. Quantenmechanisch und klassischer Gleichverteilungssatz

Einerung: kanonisch Zustandsgleichg.: $E = \frac{3}{2} N k T$ idealer Gas
 $T \rightarrow \infty$
(klassisch) $E = 3 N k T$ Festkörper
(1 atom. Koch.)

gibt es ein Regel wieviel kT in klassisch freizell zu erwarten sind?

Klassischer Gleichverteilungssatz:

Jede skalar, quadratisch in H eingehende Variable (Lagekoordinaten, Impulskoordinaten) liefert einen Beitrag $kT/2$ zur Energie (kanonisch Zustandsgleichg.)

3.3.1. Bekannte Beispiele

a) idealer Gas: freie Bewegg. von N Teilchen

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad \begin{array}{l} i\text{-tes Teilchen mit Impuls } \vec{p}_i \\ m - \text{identische Masse} \end{array}$$

∫ keine Wechselwirkung, keine externen Potentiale

$$= \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m}$$

$$i=1 \quad 2 \text{ m}$$

aus Gleichverteilungssatz folgt:

$$E = 3 N \frac{kT}{2} = \frac{3}{2} N kT$$

↑ ↑
3 kartesische Komponenten N damit alle Teilchen berücksichtigt werden

damit bekommt man, ohne zu rechnen
die Maxwell'sche Zustandsgleichung f. ideales Gas

6) Festkörper mit p Atomen in N Elementarzellen als
gekoppelte Oszillatoren; Anzahl der Oszillatoren:

$$3 \cdot p \cdot N$$

↑
kartes. Koordinat

↑
Anzahl pro Zelle

↑
Anzahl der Zellen

Diese Anzahl der Oszillatoren stimmt dieselbe in
Normalkoordinaten die auf ungekoppelte
Oszillatoren führt.

$$H_{\text{unghoppelt}} = \sum_{i=1}^{3N_p} \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i \omega_i^2}{2} x_i^2 \right)$$

in dieser Form. wissen wir die
 kann, unghoppelt Oszillatoren
 schreiben lassen

nach Gleichverteilungssatz:

$$E = 2 \cdot 3N_p \frac{kT}{2} = 3N_p kT$$

\nearrow Ort, Impuls Coord.
 \nwarrow Anzahl der Oszillatoren selbst

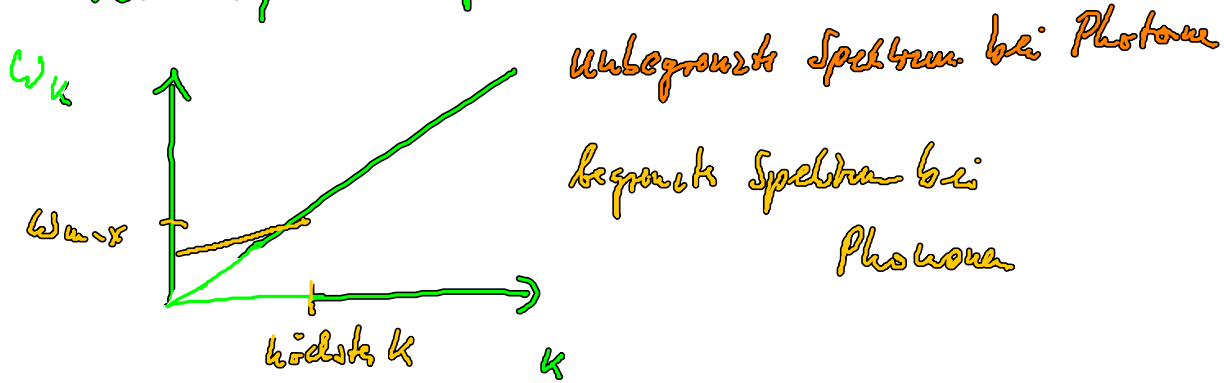
Ergebnis f. Festkörper
 mit 3 abh. Mode
 (Debye Modell)

c) Photon gas:

$$\text{klassisch: } E = 2 \cdot 3N \frac{kT}{2} \rightarrow \text{klassisch Limit und Rayleigh Jeans.}$$

\nwarrow 3d Resonator
 \nearrow für die Ort, Impuls der Oszillatoren
 \uparrow Mode

Vorstellung, weil unbegrenzte E-Spektrum



Achtung bei fl. Verteilungssatz, geht manchmal schief wie der klass. Linien vielleicht nicht erreicht wird.

3.3.2. Ableitung des fließverteilungssatzes

starker quantenmechanisch, Anzahl von nicht-0 Teilchen
Einteilchen Hamiltonian:

$$H |u\rangle = \epsilon_n |u\rangle, \quad H = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

↑
Potential

1dimensional (x-Koordinate), 3dimensional analog

Differenz zur Größe als Hilfsmittel f. Beweis

$$A = \langle u | x \partial_x H | u \rangle = \langle u | x \partial_x | u \rangle \epsilon_n$$

↙

$$B = \langle u | \underbrace{H \times \partial_x} | u \rangle = \langle u | x \partial_x | u \rangle \varepsilon_u$$

$$\underline{A = B} \quad (\text{merke wir uns!})$$

gibt A, B nochmal durch Ausföhr der Ableitg. ∂_x

berechnen:

$$A = \langle u | x \partial_x \left(H_{\text{kin}} + V(x) \right) | u \rangle = \left. \begin{array}{l} \text{Dirac im} \\ \text{Ortsdarstellg.} \end{array} \right|$$

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

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

$$B = \langle u | \left(H_{\text{kin}} + V(x) \right) x \partial_x | u \rangle$$

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

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

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

$$A - B = -2 \int dx \varphi_n^*(x) \underline{-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2} \varphi_n(x) + \int dx \varphi_n^*(x) x (\partial_x V(x)) \varphi_n(x) = 0$$

$$\Rightarrow 2 E_{kin} = \int dx \varphi_n^*(x) x (\partial_x V(x)) \varphi_n(x)$$

Quantenmechanisches Virielsatz / Feldverteilungssatz

Dieser Beziehg. gibt Zusammenhang zwischen

der kinetischen und der potentiellen Energie.

Annahme: $V = \alpha_0 x^l$ sei durch Potenzreihe darstellbar

$$x \partial_x V = x \alpha_0 l x^{l-1} = \alpha_0 l x^l = l V$$

$$\rightarrow 2 E_{kin} = \underbrace{l \int dx \varphi_n^*(x) V(x) \varphi_n(x)}$$

$$2 E_{kin} = l \bar{E}_{pot}$$

Für ein Potenzgesetz kann man also das Verhältnis der Mittleren kinetischen und potentiellen Energie angeben

$$\frac{E_{kin}}{E_{pot}} = \frac{l}{2}$$

Speziell falls $l=2$ bedeutet, daß es ein Oszillatorpotential vorliegt, also quadratische Vorstufe in \hbar .

Wichtig hat auch beim statistischen Physik stattgefunden, rein QM. Dieses statistisch Mittel muß man ge-

darüber noch ausführlich

$$E_{kin} \rightarrow \langle E_{kin} \rangle_{stat.} \rightarrow \sum_k E_{kin} p_k \rightarrow \langle E_{kin} \rangle$$

gibt kT „Energie“:

$$E = E_{pot} + E_{kin} = 2 E_{kin} \quad \text{für Oszillator}$$

← gerade ausgedrückt!

↑

quant. mech. Modell f. Oszillatoren

$$E = \sum_{j=1}^N \frac{\hbar \omega_j}{2} + \sum_{j=1}^N \frac{\hbar \omega_j}{e^{\hbar \omega_j \beta} - 1}$$

(abgeschriebe. an
links der letzte VL)

↑

Satz von Oszillatoren

$$E_{klass} = E_0 + \sum_{j=1}^N \frac{\hbar \omega_j}{1 + \hbar \omega_j \beta} \approx E_0 + kT N$$

$\beta \rightarrow 0$

$T \rightarrow \infty$, E_0 vernachlässigen

$$E_{klass} = kT N \stackrel{!}{=} 2 E_{kin} \Rightarrow E_{kin} = \frac{kT}{2} N$$

↑
und oben

$$E_{klass} = kT N = E_{pot} + E_{kin} \Rightarrow E_{pot} = \frac{kT}{2} N$$

Im klassisch frez fall $T \rightarrow \infty$ (wenn diese ordentlich \neq),
 so ist die kinisch / potentiell Energie pro Oszillatorfreiheits-
 grad (Orb, Lagekoordinat, Anzahl der Oszillatoren) demselben
 jeweils $kT/2$ gegeben. (Voraus: quadratisch vorkommende
 Variable in H)

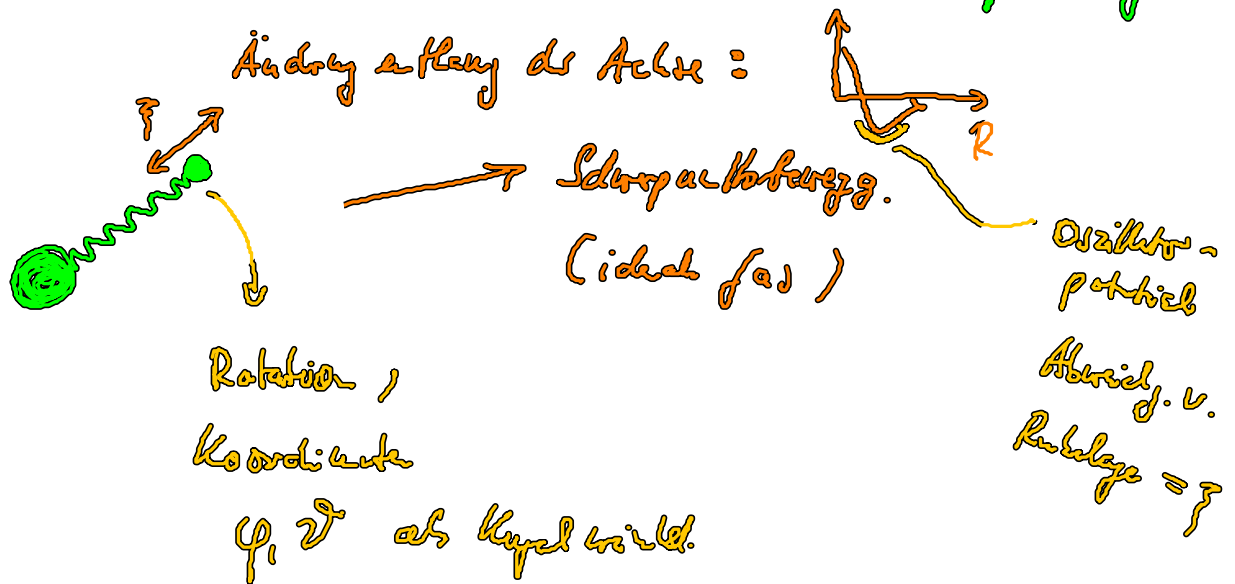
3.3.3. Zweiatomiges Gas

quantenmechanisch: Übergangsaufgabe

Zwei Atome, chemisch gebunden = Molekül

alle mögl. Energiebeiträge, wie E_{kin} , E_{pot} sortiert finden u.

lautfall $\frac{kT}{2}$ zuordnen \rightarrow klassisch Zustandsgleichung



1) Schwerpunkt Bewegung

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2M}$$

M = Summe der Masse

\vec{P} = Schwerpunktimpuls

pro Koordinate (P_x, P_y, P_z) gilt das $\frac{kT}{2}$ als E-Betrag

2) Schwingung relativ Bewegung

$$H = \frac{p^2}{2m_{red}} + \frac{m_{red}}{2} \omega^2 z^2$$

Relativbewegung mit
reduzierter Masse

ω - Frequenz, gegeben
durch chemisch Rückstellkraft

pro quadratischer Variable (p, z) liegt $\frac{kT}{2}$ zur E bei.

3) Rotationsbewegung des leichten Atoms um das schwere

Atom mit Drehmoment Θ :

$$H = \frac{1}{2\theta} \left(\frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta} + p_\vartheta^2 \right) \quad p_\varphi, p_\vartheta \text{ sind Impulse}$$

des Koord. φ, ϑ
(kanon. Moment)

Kein Problem, weil, ist quadratisch $\rightarrow \frac{kT}{2}$ auf E

hat nicht diese quadratische Form $\rightarrow ??$

Trick: Statt Herleitung v. $\frac{1}{2} \int dx \varphi_c^* \times (p_x) \varphi_c = E_{kin}$

im Ortsraum, kann man die Impulsraum betrachten:

$$\frac{1}{2} \int dp \varphi_c^* p(p) \varphi_c = E_{kin}$$

$$\rightarrow \frac{1}{2\theta} \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta} = \frac{1}{2} p_\varphi \frac{\partial}{\partial p_\varphi} \underbrace{\frac{1}{2\theta} \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta}}$$

Daher gibt dieser Term (-----) auch $\frac{kT}{2}$ Beitrag.

Zusammenzähl (1-3) :

- Schwerpunkt : $3 \cdot \frac{kT}{2}$
- Schwinge : $2 \cdot \frac{kT}{2}$
- Rotation : $2 \cdot \frac{kT}{2}$

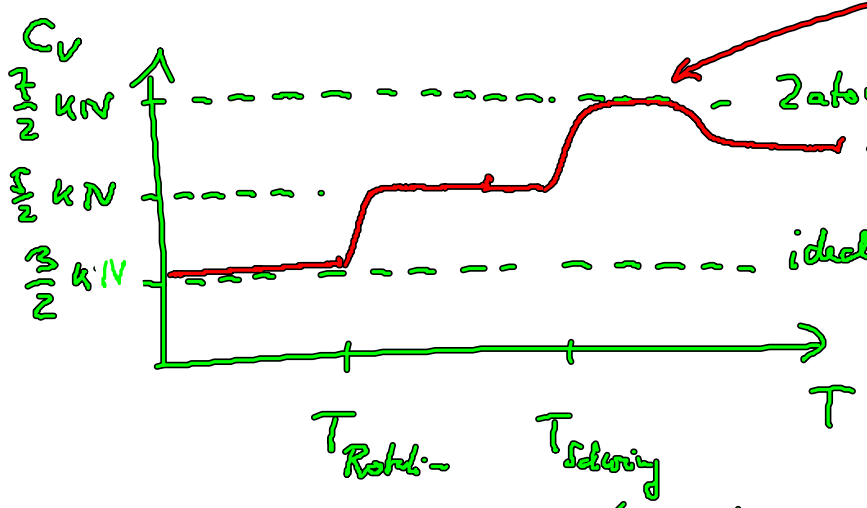
N-freie

↓

$$\frac{7}{2} kT N = E$$

bedeutet fließung f. Zählung
für f. $T \rightarrow \infty$

Spezifische Wärme $C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$



hier gilt das
fließgesetz

Zählung für

Dissoziation $\frac{3}{2} kN = 2$

ideal gas

↑
doppelt so
viel Teilchen
als ideal gas

$T_{Rot.}$ (gilt kein
durch kT
Rotation
angest werden) 10^2 K

$T_{Schw.}$ (gilt kein
durch kT
Schw.
angest werden) 10^3 K



stark temperaturabhängig!