PHYSIK II

Zusammenfassung zur Vorlesung von
Prof. Dr. D. Pescia

Lukas Cavigelli, Dezember 2010
lukasc@ee.ethz.ch

STATISTISCHE MECHANIK

KONSTANTEN

Statistischer Mittelwert: von A^2 (Ampl. einer Gitterschwing.)

$$\langle A^2\rangle := \frac{N_1A_1^2+\dots+N_rA_r^2}{N_1+\dots+N_r} = \frac{\sum_i N_iA_i^2}{N} = \frac{\int A^2 e^{\frac{-H(\vec p,\vec q)}{k_bT}} d^3q d^3p}{\int e^{\frac{-H(\vec p,\vec q)}{k_bT}} d^3q d^3p}$$

Zeitlicher Mittelwert: von $A^2(t)$

$$\overline{A^2} = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau A^2(t)dt$$

Die Schwingungenergie ist: $\langle E\rangle = \frac{1}{2}m\omega^2\langle A^2\rangle$

Ergodenhypothese: $\overline{A^2} = \langle A^2\rangle$

Temperatur:

$$\langle E\rangle := 3k_BT, \qquad k_B = 1.38\cdot 10^{-23}\frac{J}{K}, \qquad [T] = K$$

mit $\langle E\rangle$: mittlere Schwingungsenergie eines Teilchens
Volumen V, Teilchenzahl N, Wärme-Reservoir R, Temperatur T

Gesamtenergie: für ein System (V,N,T) im Grundzustand

$$H(\vec q,\vec p) = \sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_1,\dots,q_{3N})$$

wobei $\vec q$: Ortskoord., $\vec p$: Impulse $p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots p_{Nx}, p_{Ny}, p_{Nz}$

==

W'keit, dass das System die Energie $E_n$annimmt ist w_n:

$$w_n = \frac{\Omega_n e^{-\frac{E_n}{k_BT}}}{\underbrace{\sum_n\Omega_n e^{-\frac{E_n}{k_BT}}}_{Gibbs-Verteilung}}, \qquad \Omega_n = \text{geom. Vielfachheit}$$

W'keit einen Zustand mit Energie E_n anzunehmen: $w_n := \frac{N_n}{N}$

$$\overline{f} = \langle f\rangle_T = \frac{\sum_n f_n\Omega_n e^{-\frac{E_n}{k_bT}}}{\sum_n\Omega_n e^{-\frac{E_n}{k_BT}}} = \frac{\sum N_nf_n}{N} = \sum_n w_nf_n$$

mit N_n = #Bausteine mit Energie E_n und $N = \sum_n N_n$
Anwendungen:

$$\langle E\rangle = \overline{E(V,T,N)} = k_BT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\big(Z(T,V,N)\big)$$

$$Z_{QM}(T,V,N) := \sum_n\Omega_n e^{-\frac{E_n}{k_BT}}$$

$$Z_{KM}(T,V,N) := \underbrace{\frac{1}{(h)^{3N}}\frac{1}{N!}}_{\rho(\vec q,\vec p)=\frac{1}{h^{3N}}\frac{1}{N!}} \iint\dots\int e^{\frac{-H(q,p)}{k_BT}}(d^{3N}q)(d^{3N}p)$$

Ein Theorem:
Annahme: $\underbrace{H(\vec q,\vec p)}_{\text{Gesamtenergie}} = \underbrace{\sum_i H_0(\vec q_i,\vec p_i)}_{\text{Summe der Einteilchen-Energien}}$

Es gilt: $Z(T,V,N) = Z(T,V,N=1)^N\frac{1}{N!}$

Zustandssumme freier Atome:

$$Z(T,V,N) = \frac{1}{N!}\left(\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}V\right)^N$$

Wichtige Gauss-Integrale:

$\int_0^\infty x^ne^{-ax^2}dx = \frac{1\cdot3\cdot\ldots\cdot(2i-1)\cdot\sqrt{\pi}}{2^{i+1}\cdot\alpha^{i+1/2}}\dots(n=2i)$

$\int_0^\infty x^ne^{-ax^2}dx = \frac{i!}{2\cdot\alpha^{i+1}}\dots(n=2i+1)$

Mittlere Energie eines idealen Gases:

$$\frac{\overline{E}}{N} = k_BT^2\frac{\partial}{\partial T}\Big(\ln\big(Z(T,V,1)\big)\Big) = \frac{3}{2}k_BT$$

Die mittlere kinet. E. pro Teilchen pro Freiheitsgrad ist $\frac{1}{2}k_BT$.

Mittlere Energie eines 1D Gases harmon. Oszillatoren:

Hamilton des harm. Oszillators: $H(q,p) = \frac{p^2}{2m}+\frac{m\omega^2q^2}{2}$

Zustandssumme: $Z = \frac{1}{N!}\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\int\exp\left(\frac{-\frac{p^2}{2m}-\frac{m\omega^2q^2}{2}}{k_BT}\right)dp\,dq\right)^N$

Mittlere Energie solcher 1D harmon. Oszillatoren:

$$\frac{\overline{E}}{N} = k_BT^2\frac{\partial}{\partial T}\Big(\ln\big(Z(T,V,1)\big)\Big) = k_BT$$

Die mittlere Schwingungsenergie in 3D ist entsprechend $3k_BT$, weil die Bausteine in 3 Richtungen schwingen können.

Zusammenfassung mittlere Energien $\frac{\overline{E}}{N}$:

Ideales Gas	3D	$\frac{3}{2}k_BT$
	nD	$\frac{1}{2}nk_BT$
Harmon. Oszillator	1D	$1k_BT$
	2D	$2k_BT$
	3D	$3k_BT$
	nD	nk_BT

1D schwingende Kette in der QM:

$$E_n = n\hbar\omega+\frac{1}{2}\hbar\omega, \qquad n = 1,2,3,\dots$$

$$\langle E\rangle_T = \frac{\sum_n\hbar\omega n e^{-\hbar\omega n/k_BT}}{\sum_n e^{-\hbar\omega n/k_BT}}+\frac{1}{2}\hbar\omega = \hbar\omega\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}+\frac{1}{2}\hbar\omega$$

Maxwell-Geschwindigkeits-Verteilung (3D):
für die Geschwindigkeits-Verteilung in idealen Gasen:

$$dw(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}e^{\frac{-mv^2}{2k_BT}}v^2\,dv$$

Wahrscheinlichste Geschw.: $\hat v = \sqrt{2k_BT/m}$
Mittlere Geschwindigkeit: $\overline{v} = \sqrt{8k_BT/(\pi m)}$
Quadratisch gemittelte Geschw.: $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2\overline{E}_{kin}}{m}} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$

Boltzmannverteilung (Besetzung-W'keit):

$$\frac{dN}{N} = dw(\vec q,\vec p)$$

$$dw(\vec q,\vec p) = \frac{e^{-H_0(\vec q,\vec p)/(k_BT)}}{\int e^{-H_0(\vec q,\vec p)/(k_BT)}d\tau}d\tau \text{ mit } d\tau = \frac{d^3qd^3p}{(2\pi\hbar)^3}$$

Ideales Gas in einem äusseren Feld:

Hamilton-Operator: $H_0 = \frac{p^2}{2m}+U(x,y,z)$

$$dN(\vec r) = \frac{e^{-U(x,y,z)/(k_BT)}dV\int e^{(-\vec p^2)/(2mk_BT)}d^3p}{\int e^{-U(x,y,z)/(k_BT)}dV\int e^{(-\vec p^2)/(2mk_BT)}d^3p}$$

Die Teilchendichte $\frac{dN(\vec r)}{dV}$ am Ort mit $U(x,y,z)=0$ nennen wir:

$n_0 := \frac{1}{\int e^{-U(x,y,z)/(k_BT)}}$ so dass $\frac{dN(\vec r)}{dV} := n(\vec r) = n_0e^{-U(x,y,z)/(k_BT)}$

Mögliche Anwendung: im Gravitationsfeld: $n_z = n_0e^{-mgz/(k_BT)}$

Massenwirkungsgesetz:
blabla

THERMODYNAMIK

Herleitung
Entropie des Zustandes mit Energie E_n:

$$S(E_n) := k_B\log\big(\Omega(\mathrm{E_n})\big), \qquad \overline{S} := S(\overline{E})$$

blabla

Wärmekapazität: $C_V(T,N,V)$ (immer positiv)

$$\left.\frac{\partial^2S}{\partial E^2}\right|_{E=E^*} := \frac{-1}{T^2C_V(T,V,N)}$$

Mittlere Energie:

$$\overline{E} = E^*, \qquad \overline{E} = k_BT^2\frac{\partial}{\partial T}\log\big(Z(T,V,N)\big)$$

(Helmholtz) Freie Energie des Mediums:

$$F(T,V,N) := -k_BT\log\big(Z(T,V,N)\big)$$
$$F(T,V,N) = \overline{E}(T,V,N)-T\overline{S}(T,V,N)$$

$$\langle S\rangle = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N}, \qquad \langle P\rangle = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N}$$

Druck:

$$p := -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N}$$

Druck für freies Gas: $p_{frei} = -\frac{\partial F_{frei}}{\partial V} = \frac{Nk_BT}{V}$

WICHTIGE GL. THERMODYN. GEM. SKRIPT

Freie Energie eines idealen Gases:

$$F(T,V,N) = -k_BT\log(Z)$$

Mittlere Energie aus freier Energie:

$$\langle E\rangle = k_BT^2\frac{\partial\log(Z)}{\partial T} = -k_BT^2\frac{\partial\frac{F(T,V,N)}{k_BT}}{\partial T} = F(T,V,N)-T\frac{\partial F(T,V,N)}{\partial T}$$

Entropie (folgt mit dem Audruck $F = E-TS$):

$$S(T,V,N) = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N}$$

Tetrode-Sakur Formel:

$$\frac{S}{N} = k_B\log\left(\frac{V}{N}(k_BT)^{3/2}\right)+\frac{3}{2}k_B\left(1+\log\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)\right)$$

Druck:

$$P := -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N}$$

Zustandsgleichung für ideales Gas: $P = \frac{Nk_BT}{V}$

Mol & Avogadro:

$N_{\mathrm{Avogadro}} = 6.02\cdot10^{23}$, $R := N_Ak_B = 8.317\frac{J}{mol\cdot K}$, $nR = Nk_B$

Somit folgt mit der Zustandsgleichung: $PV = nRT$

blablaa

1. HAUPTSATZ DER THERMODYNAMIK

$$dE = \underbrace{\left(\overbrace{-T\frac{\partial^2F}{\partial T^2}}^{c_v}dT+T\frac{\partial S}{\partial V}dV\right)}_{=Q^{\swarrow}=\text{ zugefügte Wärme}} + \underbrace{(-PdV)}_{\substack{\text{Arbeit von aussen}\\ =dW^{\swarrow}=K^{\swarrow}dx=-PAdx}}$$

Bsp: Ändern des Volumens V: Wand mit Fläche A um dx eindrücken. Notwendige Kraft darauf: $-PA$, die dabei geleistete Arbeit ist: $-PAdx = -PdV$.

$$dE = dQ^{\swarrow}+dW^{\swarrow}$$

$$dQ^{\swarrow} = c_vdT+T\frac{\partial S}{\partial T}dV, \qquad c_v = -T\frac{\partial^2F}{\partial T^2} = \frac{\partial E(T,V)}{\partial T}$$

Spezifische Wärme: c_v, immer positiv
Adiabatisch: keine Wärmezufuhr, also $dQ^{\swarrow} = 0$

2. HAUPTSATZ DER THERMODYNAMIK

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V$$

Thermodynamische Deutung der Entropie:

$$dS = \frac{dQ^{\swarrow}}{T} = \frac{c_v}{T}dT+\frac{\partial S}{\partial V}dV = \frac{\partial S}{\partial T}dT+\frac{\partial S}{\partial V}dV$$

Es gilt:

$$\oint dQ^{\swarrow} = \oint T\,dS = T\oint dS$$

Kreisprozess:

$$W^{\nearrow} = \oint P\,dV$$

Bild Kreisporzess

Bei einem Kreisprozess kann keine Arbeit gewonnen werden.
S ist eine **Zustandsfunktion**:

$$\oint dS = 0$$

Es ist nicht möglich eine periodisch arbeitende Maschine zu bauen, die Arbeit leistet, wenn nur ein Wärmereservoir bei fester Temperatur involviert ist.

Carnot-Prozess:
(BILD!!!)
I: isotherm (gleiche Temp.)

$$\Delta T = 0, \qquad \Delta V = V_1\to V_2$$
$$W^{\nearrow} = Q^{\swarrow} = \int_{V_1}^{V_2}p\,dV = \int_{V_1}^{V_2}\frac{Mk_BT}{V}dV = Mk_BT\log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

II: adiabatisch (kein Wärmeaustausch mit Aussenwelt, nur Wärmebad)

$$\Delta V = V_2\to V_3, \qquad \Delta T = T_1\to T_2$$
$$Q^{\swarrow} = 0, \qquad W^{\nearrow} = -\Delta E, \qquad \Delta E = Nc_V(T_2-T_1)$$

III: isotherm, Kompression

$$\Delta T = 0, \qquad \Delta V = V_3\to V_4$$
$$W^{\nearrow} = Q^{\swarrow} = Mk_BT_2\log\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

IV: adiabatisch

$$\Delta T = T_2-T_1, \qquad \Delta V = V_4\to V_1$$
$$W^{\nearrow} = Mc_V(T_2-T_1), \qquad Q^{\swarrow} = 0$$

Wirkungsgrad dieses Prozesses:

$$W^{\nearrow} = Mk_BT_1\log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)-Mk_BT_2\log\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$
$$Q_1^{\swarrow} = Mk_BT_1\log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$\eta = \frac{W^{\nearrow}}{Q^{\swarrow}}\leq 100\%$, hier: η

Wirkungsgrad: $\eta = \frac{W^{\nearrow}}{Q^{\swarrow}}\leq 100\%$

Stirling-Formel: $\log(n!)\approx N\log(N)$

$$\langle|v|\rangle = \sqrt{\langle v^2\rangle}$$

ÜBUNGEN

SERIE 10

Statistischer Mittelwert: $\langle S\rangle := \frac{\sum_{k=1}^{n} x_k}{n}$

Zeitlicher Mittelwert: $\overline{x} := \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau x(t)dt$

Gaussverteilung (normiert):

$$dW(x) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}}e^{\frac{-\beta}{2}(x-x_0)^2}dx$$

„Breite" der Gaussverteilung: $\sqrt{1/\beta}$

Nehmen wir eine Gaussverteil. an, so ist der Erwartungswert:

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x\, dW(x)$$

Mittleres Quadrat der Fluktuationen:

$$\langle(\Delta x)^2\rangle := \langle(x-x_0)^2\rangle$$

Anm.: $\langle(\Delta x)^2\rangle = (\text{"Breite der Gaussverteilung"})^2$

Zustandsdichte: $\varrho(E) := \frac{d}{dE}N(E)$

Zustandssumme: Anzahl möglicher Zustande mit Energie $\leq E$:

$N(E) = \frac{1}{h^2}\iint_{Ortskoord.} dq_1 dq_2 \ldots \cdot \iint_{Impulskoord.} dp_1 dp_2 \ldots$

Evtl. Möglichkeit: $N(E) = \frac{1}{h^2}\int_0^L\int_0^L dq_1 dq_2 \cdot \int_0^{\sqrt{2mE}} 2\pi p\, dp$

wobei Integr. über Impulse in Polarkoord. und mit gegebener Energie ist: $E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m} \to |p| = \sqrt{2mE}$

SERIE 11

A1 Beispiel Zustandsdichte QM Freies Teilchen:

$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$, periodische Randbed.

$\Rightarrow \Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$

$\Rightarrow \frac{1}{\hbar}p_x L = n_x 2\pi \Rightarrow p_x = \frac{n_x 2\pi\hbar}{L}, p_y = \frac{n_y 2\pi\hbar}{L}, p_z = \frac{n_z 2\pi\hbar}{L},$

$\Rightarrow \vec{p} = h\left(\frac{n_x}{L},\frac{n_y}{L},\frac{n_z}{L}\right) \Rightarrow$ „Diskretheit" $\Delta_p = \frac{h^3}{V}$

Zustandssumme: $N(E) = \frac{\text{Kugel im Impulsraum}, r=\sqrt{2E}}{\text{Diskretheit}}$

A2 Beispiel Zustandsdichte tight-binding Elektron:

$$E(k) = E_0 - 2A\cos(k_i a), \qquad k_i = \frac{2\pi}{aN}i, \qquad i = 1\ldots N$$

Gesucht: $\varrho(E) = \frac{d}{dE}N(E)$

Problem: $N(E)$ lässt sich nicht so einfach berechnen.

Lösung (1D,Kettenregel): $\varrho(E) = \frac{d}{dE}N = \frac{d}{dk}N\cdot\frac{dk}{dE} = \varrho(k)\frac{1}{\left(\frac{dE}{dk}\right)}$

$$N(k) = \frac{(\text{1D-Kugel mit Radius } k)\cdot \overbrace{2}^{\text{Elektronen-Spin}}}{\text{Diskretheit}} = \frac{2k}{\left(\frac{2\pi}{aN}\right)} = \frac{aNk}{\pi}$$

Diskretheit $= \frac{2\pi}{aN}$

A3 Äquipartitionstheorem:

Bei einer Temp. T hat jeder Freiheitsgrad eine mittlere Energie $\frac{1}{2}k_B T$.

Bsp.: 1-atomiges Gas: $f = 3$, $\langle H\rangle = \frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle$

Herleitung: E: Gesamtenergie, $\langle H\rangle$: Einteilchenenergie

$$\frac{\langle E\rangle}{N} = \langle H\rangle = \frac{\int He^{\frac{-H}{k_BT}}d\vec{q}d\vec{p}}{\int e^{\frac{-H}{k_BT}}d\vec{q}d\vec{p}} = \frac{\int d\vec{q}d\vec{p}e^{\frac{-H}{k_BT}}\left(\sum_{i=1}^{f_p}\alpha_i p_i^2+\sum_{j=1}^{f_q}\beta_j q_j^2\right)}{\int e^{\frac{-H}{k_BT}}d\vec{q}d\vec{p}} =$$

$$\sum_{i=1}^{f}\alpha_i\frac{\int e^{\frac{-\alpha_i p_i^2}{k_BT}}p_i^2 dp_i}{\int e^{\frac{-\alpha_i p_i}{k_BT}}dp_i} + \sum_{j=1}^{f}\beta_j\frac{\int e^{\frac{-\beta_j q_j^2}{k_BT}}q_j^2 dq_j}{\int e^{\frac{-\beta_j q_j}{k_BT}}dq_j}$$

A4 1D-Oszillator:

a) Vorlesung: $\langle E\rangle = \frac{1}{2}m\omega^2\langle A^2\rangle$

Aus A3: $\langle E\rangle = k_B T$ (2 Freiheitsgrade)

b) Vorlesung: $\varrho(A) = \frac{2\pi}{h}\omega A$

$E(A) = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2$

$$\Rightarrow \langle A\rangle = \frac{\int_0^\infty A^2\varrho(A)e^{\frac{-E(A)}{k_BT}}}{\int_0^\infty \varrho(A)e^{\frac{-E(A)}{k_BT}}dA}$$

SERIE 12

A1 Ideales Gas im Schwerefeld:

$H = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + mgz_i\right)$

Wahrscheinlichkeits-Verteilig (Gibbs):

prop. zu $e^{-\beta E}$, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, E: Energie d. Zustands

a) $\langle E_{kin}\rangle = \frac{\int\frac{p^2}{2m}e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}d^3p}{\int e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}d^3p}$

Volumenint. Kugelkoord.: $\int d^3p = 4\pi\int_0^\infty p^2 dp$

b) $\langle z\rangle = \frac{\int_0^\infty ze^{-\beta mgz}dz}{\int_0^\infty e^{-\beta mgz}dz} = \frac{-1}{mg}\frac{d}{d\beta}\left(\log\left(\int_0^\infty e^{-\beta mgz}dz\right)\right)$

c) $\langle E_{pot}\rangle = \langle mgz\rangle = mg\langle z\rangle$

A2 Entropie eines idealen Gases:

$$S = k_B\frac{\partial}{\partial T}\left(T\log\left(Z(T,V,N)\right)\right)$$

a) $Z(T,V,N) =?$, gegeben: N, m

$Z(T,V,N) = \frac{1}{N!}Z(T,V,N=1)^N$

$\frac{1}{N!}$ wegen nicht-untershceidbarkeit der Teilchen

$Z(T,V,1)^N$ weil N unabhängige Einzelteilchen

$Z(T,V,1) = \frac{V}{h^3}\int e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}d^3p$

Approximation für $\log(N!) \approx N\log(N)$

b) thermodynam. Gleichgew.: Temperatur und Druck gleich

$\Delta S = S_{nachher} - S_{vorher}$

$= S(T,V,N_1) + S(T,V,N_2) - S(T,V_1,N_1) - S(T,V_2,N_2)$

A3 Zweiatomige Moleküle:

a) $Z(T,V,N) = \frac{1}{h^{6N}(2N)!}\left(\iint e^{-\beta H_0}d^3p_1 d^3p_2 d^3r_1 d^3r_2\right)^N$

Substitution für Ortsintegration:

$\vec{r}_1,\vec{r}_2 \to \vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1+\vec{r}_2),\ \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$

$dr_x dR_x = \frac{\partial(r_x,R_x)}{\partial(r_{1x},r_{2x})} = \begin{vmatrix}1 & -1\\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\end{vmatrix}dr_{1x}dr_{2x}$

$\Rightarrow d^3r_1\, d^3r_2 = d^3R\, d^3r$

b) $\langle E\rangle = k_B T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\log\left(Z(T,V,N)\right)\right)$

SERIE 14 / TEST 2

Mittelwerte der Energie (=Erwartungswert):

QM: $\langle\hat{A}\rangle_\psi = \int\psi^*\hat{A}\psi\, d\vec{x}$

falls $\psi = \sum_i c_i\Psi_i$ und $\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i$

$\langle\hat{A}\rangle_\psi = \sum_i|c_i|^2 a_i$

SM: W'keitsverterilung $f(A)$, meist $e^{\frac{-H}{k_BT}}$????

$\langle A\rangle = \frac{\int Af(A)dA}{\int f(a)dA}$ (falls $f(A)$ nicht normiert)

Bsp: Geg: 2-Level-System

$\hat{H} = \begin{pmatrix}E_0 & -A\\ -A & E_0\end{pmatrix}$, Lösen: $\hat{H}\psi = \lambda\psi$

$\Rightarrow \lambda_1 = E_0 + A,\ \lambda_2 = E_0 - A$

Möglichkeit Aufgabe 1:

- Einzelnes Molekül wird betrachtet
- Der Zustand ψ des Moleküls ist gegeben

$\Rightarrow$ Lösung QM

Möglichkeit Aufgabe 2:

- Ein Ensemble wird betrachtet
- Die Temperatur gegeben

$\Rightarrow$ Lösung stat. Mechanik

Aufgabe 2:

- *Mikrokanonisches Ensemble*:
  - Def. durch 3 feste Grössen N, V, E
  - Zustandssumme $N(N,V,E) = \frac{1}{h^N}\int\ldots\int d\vec{p}d\vec{q}$

    Zustandsdichte: $\varrho(N,V,E) = \frac{d}{dE}N$ z.B. Serie 10 A4
- *Kanonisches Ensemble (Gibbs-Ensemble)*
  - Def. durch 3 feste Grössen N, V, T
  - hat keine feste Energie im System
  - Realisierung: System in äusserem unendl. Wärmebad
  - Zustandssumme: $Z(N,V,T) = \frac{1}{h^N}\iint e^{\frac{-H}{k_BT}}d\vec{p}d\vec{q}$
  - Zustandsdichte: $\varrho(N,V,T) = \frac{1}{Z}e^{\frac{-H}{k_BT}}$ (Gibbs-Verteilung)
  - Bsp.: Serie 12 A2, A3, Serie 13 A2

Allgemein:

$\vec{k}$-Raum: $\vec{p} = \hbar\vec{k}$

FORMELN

$\cos(2x) = 1 - \cos^2(x)$

$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-ax^2}dx = \sqrt{\pi/a}$

$\int_{-\infty}^{\infty}xe^{-ax^2}dx = 0$

$\int_{-\infty}^{\infty}x^2e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{a^{3/2}}$

$\int_{-\infty}^{\infty}x^4e^{-ax^2}dx = \sqrt{\pi/a}\frac{3}{4a^2}$

$\int_0^\infty x^n e^{-ax^2}dx = \frac{1\cdot 3\cdot\ldots\cdot(2i-1)\cdot\sqrt{\pi}}{2^{i+1}\cdot\alpha^{i+1/2}}\ldots(n=2i)$

$\int_0^\infty x^n e^{-ax^2}dx = \frac{i!}{2\cdot\alpha^{i+1}}\ldots(n=2i+1)$

KURZZUSAMMENFASSUNG

QM: POSTULATE

Postulat 1: Teilchen lässt sich als Welle darstellen $\psi(\vec{x},t)$

Postulat 2: Statistische Deutung:

Aufenthalts-W'keit: $|\psi(\vec{x},t)|^2 d\vec{x}$

W'keitsdichte: $|\psi(\vec{x},t)|^2$

W'keitsamplitude: $\psi(\vec{x},t)$

Postulat 3: Vektorraum $\{\psi\}$

Skalarprodukt: $(\psi,\varphi) := \int\psi^*(\vec{x})\varphi(\vec{x})d\vec{x}$

Postulat 4: Schrödingergleichung

Schrödinger-Gl.: $i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{x},t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{x},t) + V(\vec{x})\psi(\vec{x},t)$

- zeitunabhängig: $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x})\right) = \hat{H}\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x})$

Stationäre Zustände: $\psi(\vec{x},t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}}\psi(\vec{x})$

Kontinuitäts-Gl.: blabla 2.28

Korrespondenzpr.: blabla

Quadr. Integrabilität: $\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x)|^2dx = 1$

Postulat 5: Observablen

Die hermiteschen Operatoren stellen die Observablen dar. Das Resultat einer Messung ist einer der Eigenwerte des dazugehörigen Operators.

Erwartungswert: $(\psi,\hat{A}\psi) = \sum_n\lambda_n|u_n,\psi|^2$, $\hat{A}u_n = \lambda_n$

$\Rightarrow$ Resultat einer Messung ist λ_n mit W'keit $|(u_n,\psi)|^2$ mit W'keits-Amplitude (u_n,ψ)

QM: EINDIMENSIONALE PROBLEME

FREIES TEILCHEN IM KASTEN

Kasten von $\frac{-L}{2}$ bis $\frac{L}{2}$ mit unendlichen Potentialwänden.

$\nabla\psi(\vec{x}) + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(\vec{x}) = 0 \Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L^3}\right)^2\vec{n}^2$

bla

bla

bla

TUNNELEFFEKT:

HARMONISCHER OSZILLATOR:

Potential: $V(x) = \frac{K}{2}x^2 + V_0 = \frac{m\omega^2}{2}x^2 + V_0$ mit $\omega^2 = \frac{K}{m}$

Lösung: $E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) + V_0$

blabla

QM: WASSERSTOFFATOM

$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$ mit $\Delta = \frac{1}{r^2}$ blala Lpl-Op in Kugel

Separationsansatz: $\psi(r,\vartheta,\varphi) = f(r)Y(\vartheta,\varphi)$

blabla

$$\left(\vec{L}_{op}\right)^2 Y_\ell^m(\vartheta,\varphi) = -\hbar^2\ell(\ell+1)Y_\ell^m(\vartheta,\varphi)$$

Drehimpulsquantenz.: EW: $\hbar^2(\ell+1)$, $\ell = 0,1,2,\ldots$

$L_z Y_\ell^m(\vartheta,\varphi) = \hbar m Y_\ell^m(\vartheta,\varphi)$

Magnet. Quantenz.: EW: $\hbar m$, $m = -\ell,\ldots,\ldots,\ell$

radial....bla....

Hauptquantenzahl:

$$E_n = -\frac{me^4Z^2}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2n^2}, \qquad n = 1,2,3,\ldots, \qquad E_1 = -13.6eV$$

QM: ATOME, MOLEKÜLE, FESTKÖRPER

Termschema...

Independent Particle Approx (Schalenmodell):

-> Spin up/down -> 2 Elektronen pro Zustand (Pauli-Prinzip)

ELEMENTARE THEORIE DER CHEM. BINDUNG

Matrizenmechanik:

$\psi(\vec{x}) = \sum_i c_i\psi_i(\vec{x})$, $H(\vec{x})\psi_i(\vec{x}) = E_i\psi_i(\vec{x})$

Matrixelement: $H_{ij} = \left(\psi_j(\vec{x}), H(\vec{x})\psi_i(\vec{x})\right)$

Schrödingergl.: EW-Prob. der Hamiltonmat. $[H]\vec{c} = E\vec{c}$

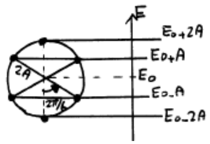
Molekül H_2^+:

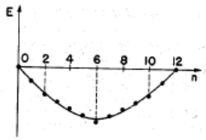
Festkörper:

$$\psi_i(\vec{x}) = (\pi a_0^3)^{-1/2}e^{-|\vec{r}-\vec{r}_i|/a_0}, \qquad \psi(x) = \sum_i c_i\psi_i(x)$$

mit Atomabstand a_0

Born-von-Karmann: $\psi(x+Na) = \psi(x)$





Fermi-Niveau blabla
Tight-Binding-Approx: blabla

SM: POSTULATE

Stat. Mittelwert:
Zeitl. Mittelwert:
blabla

GIBBS'SCHES PRINZIP

$$H(\vec{q},\vec{p}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\vec{q})\,, \qquad \vec{q} = (q_1, \dots, q_{3n})$$

1. Schritt:
2. Schritt:
3. Schritt:
In der KM:
In der QM:
- W'keit Energie E_n anzunehmen: $w_n = \frac{\Omega_n e^{-E_n/k_BT}}{\sum_k \Omega_k e^{-E_k/k_BT}}$

4. Schritt:
Mittelwert von f: $\overline{f} = \langle f \rangle = \frac{\sum_n f_n \Omega_n e^{-E_n/k_BT}}{\sum_n \Omega_n e^{-E_n/k_BT}} = \sum_n f_n w_n$

Phasenraum:

$$\sum_n (\dots) \to \int (\dots)\rho(q,p)d\vec{q}d\vec{p}\,, \qquad \rho(\vec{q},\vec{p}) = \left(\frac{1}{h}\right)^{3N}\frac{1}{N!}$$

Trick: meist in Polarkoordinaten einfacher

$$dW(\vec{p},\vec{q}) = \rho(\vec{p},\vec{q})d\vec{p}d\vec{q}e^{\frac{-H(\vec{p},\vec{q})}{k_BT}}$$

blablabla
Zustandssumme: $Z_{QM}(T,V,N) = \sum_n \Omega_n e^{-E_n/k_BT}$
$Z_{KM}(T,V,N) = \frac{1}{N!h^{3N}}\int e^{-H(\vec{p},\vec{q})/k_BT}d\vec{p}d\vec{q}$
$Z(T,V,N) = \frac{1}{N!}\big(Z(T,V,N=1)\big)^N$
Freie Energie: $F(T,V,N) = -k_BT\ln\big(Z(T,V,N)\big)$

Integral in Polarkoord.