3 Mikroskopische Erklärung der Entropie

Thermodynamik = Quantenmechanik + Statistik

3.1. Wiederholung: Quantenmechanische Zustände

- Werden beschrieben durch
  Energie, Entartungsgrad (sowie Quantenzahl, Zustandsvektor)

- Beispiel: Wasserstoffatom, $U_n = -\frac{R_0}{n^2}$, $n = 1, 2, \ldots$ (3.1)
  $2n^2$-fach entartet

- Beispiel: Teilchen in kubischer Box der Kantenlänge L

$$\psi \propto \sin(k_x x + k_y y + k_z z) \quad k_i \cdot L = n_i \cdot \pi$$

$$U(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{2m^2}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.2)$$

n_i: Anzahl halber Wellenlängen

Entartungsgrad? (111)? (211)? (321)?

12.6.

3.2. Ein binäres Vielteilchenmodellsystem

- N unabhängige, unterscheidbare Spins
- 2 Einzelteilchenzustände $\uparrow, \downarrow$
- Jeder Zustand ist mit einem magnetischen Moment verknüpft: $+m, -m$

a) Vielteilchenzustände

- Beispiel:

↑	↓	↑	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↑	…	↓
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		N

- Gesamtzahl: 2^N

- Jeder Vielteilchenzustand entspricht genau einem Summanden des Symbolischen Produkts von N Faktoren:

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)\cdot(\uparrow_2 + \downarrow_2)\cdot(\uparrow_3 + \downarrow_3)\cdots\quad(\uparrow_N + \downarrow_N) \qquad (3.3)$$

- Beispiel:

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)\cdot(\uparrow_2 + \downarrow_2) = \uparrow_1\uparrow_2 + \uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2 + \downarrow_1\downarrow_2 \qquad (3.4)$$

- Gesamtzahl: 2^N (alle verschieden)

<Wie viele für ununterscheidbare Teilchen>

b) Gesamtes magnetisches Moment M

- $M = m$ (Zahl der Spins $\uparrow$ − Zahl der Spins $\downarrow$)

- Möglichkeiten:

$$M = N\cdot m,\ (1\ \text{Umklapp:}),\ (N-2)m,\ (N-4)m,\ \ldots\ -Nm \qquad (3.5)$$

- $N=3$:

$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$
	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	
	$\uparrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\downarrow$	
3m	1m	-1m	3m

(N+1) mögliche Werte bei 2^N Zuständen

- $N \gg 1$: $2^N \gg N+1$, viele Zustände zu jedem Gesamtmoment. Wie viele?

c) Entartungsfunktion

- Sei N der Einfachheit halber gerade

- Definiere: $N_\uparrow = \frac{1}{2}N + n$: Zahl der Spins $\uparrow$

  $N_\downarrow = \frac{1}{2}N - n$: Zahl der Spins $\downarrow$

- $n = -\frac{1}{2}N, -\frac{1}{2}N+1, \dots, +\frac{1}{2}N$ $N+1$ Werte

- $N_\uparrow + N_\downarrow = N$, $N_\uparrow - N_\downarrow = 2n$ = Spinüberschuss (3.6)

- Um die Zustände abzuzählen mit demselben Spinüberschuss: bilde das symbolische Produkt $(\uparrow + \downarrow)^N$ ohne Teilchenindex und ohne Beachtung der Teilchenreihenfolge, z.B.

$$(\uparrow + \downarrow)^2 = \uparrow\uparrow + 2\uparrow\downarrow + \downarrow\downarrow \qquad (3.7)$$

3

- Allgemeine Vorfaktoren sind durch die binomische Formel gegeben:

$$(x+y)^N = x^N + N x^{N-1} y + \frac{1}{2}N(N-1)\, x^{N-2} y^2 + \dots + y^N =$$

$$= \sum_{t=0}^{N} \frac{N!}{(N-t)!\,t!}\, x^{N-t} y^t \overset{t := \frac{1}{2}N - n}{=}$$

$$= \sum_{n=-\frac{1}{2}N}^{+\frac{1}{2}N} \frac{N!}{(\frac{1}{2}N+n)!\,(\frac{1}{2}N-n)!}\, x^{\frac{1}{2}N+n} y^{\frac{1}{2}N-n} \qquad (3.8)$$

Definition

Die Entartungsfunktion $g(n,N)$ beschreibt die Zahl der Zustände mit $N_\uparrow = \frac{1}{2}N+n$, $N_\downarrow = \frac{1}{2}N-n$, Spinüberschuss $2n$ und gesamten Magnetischem Moment $M = 2nm$, d.h. die Zahl der entarteten Zustände mit Energie $U = -MB$ in einem Magnetfeld B.

• Im Beispiel ist die Funktion:

$$\boxed{g(n,N) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N+n)!\,(\frac{1}{2}N-n)!} = \frac{N!}{N_\uparrow!\,N_\downarrow!}} \qquad (3.9)$$

• Normierung: $\sum_n g(n,N) \underset{(3.8)}{\overset{x=1,\ y=1}{=}} (1+1)^N = 2^N$ (3.10)

d) Eigenschaften der Entartungsfunktion für $N \gg 1$

• $N \approx 10^{22}$, Benutze

$$\ln g = \ln N! - \ln(\tfrac{1}{2}N+n)! - \ln(\tfrac{1}{2}N-n)! \qquad (3.11)$$

und die Stirlingsche Formel

$$\boxed{\ln N! = \frac{1}{2}\ln 2\pi + (N+\tfrac{1}{2})\ln N - N} \qquad (3.12)$$

um in $O(\frac{n^2}{N})$

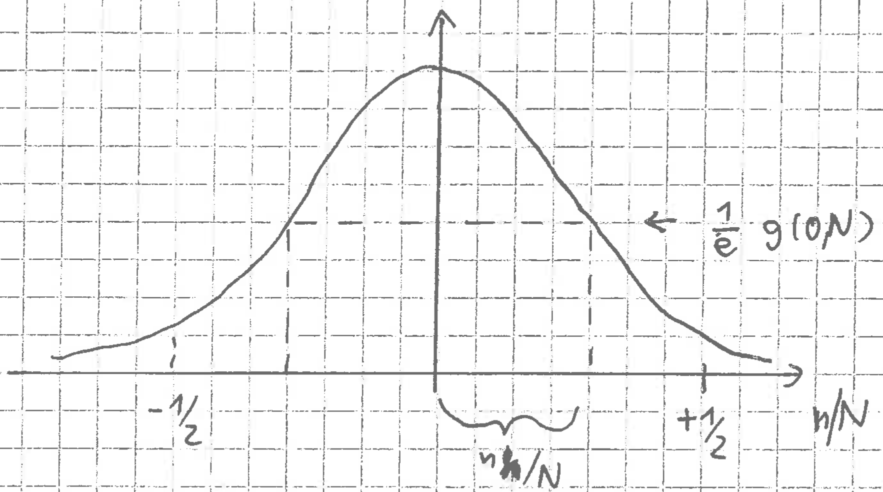
$$\ln g(n,N) \simeq \frac{1}{2}\ln\frac{2}{\pi N} + N\ln 2 - \frac{2n^2}{N}$$

zu erhalten und

$$\boxed{\begin{aligned} g(n,N) &= g(0,N)\, e^{-2n^2/N} \\ g(0,N) &= \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} 2^N \end{aligned}} \qquad (3.13)$$

• Gaussfunktion $e^{-2n^2/N} = e^{-(n/N)^2/(1/2N)}$

$\uparrow 2\sigma^2$

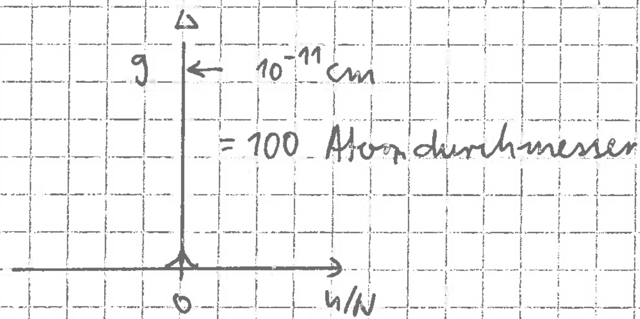


• „Halbwertsbreite"

$$\frac{1}{e}\, g(0,N) = g(0,N)\, e^{-2n_h^2/N} \Rightarrow 2n_h^2/N = 1$$

$$\frac{n_h}{N} = \sqrt{\frac{1}{2N}} \qquad (3.14)$$

• $N = 10^{22}$: $\frac{n_h}{N} = 10^{-11}$



e) Energie eines Spinsystems im Magnetfeld

• Energie eines Einzelmoments: $U_{\uparrow\downarrow} = \mp m B$.

• Energie des N-Spinsystems:

$$U = \sum_{i=1}^{N} U_i = -B \sum_i m_i = -(N_\uparrow - N_\downarrow)\, mB = -2nmB = -MB =: U(n)$$

$$n = -\frac{U}{2mB} \qquad (3.15)$$

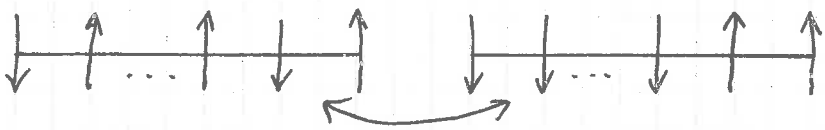
$$\boxed{g(U,N) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} 2^N\, e^{-U^2/2m^2B^2N}} \qquad (3.16)$$

• Beachte:

- Beachte: Für ein gegebenes festes U: jeder Zustand mit Energie U wird als Mitglied eines „Ensembles" (hier „mikrokanonisch") betrachtet. Die Statistische Physik nimmt an, dass während der Messzeit jeder Zustand mit gleicher Wahrscheinlichkeit ($1/g$) angenommen wird.

3.3 Spinsysteme im thermischen Kontakt

a) Die wahrscheinlichste Konfiguration



$n_1^0 \; N_1 U_1$ $\qquad\qquad$ $n_2^0 \; N_2 U_2$

- Thermischer Kontakt: $U_1 + U_2 = U_1' + U_2' =: U$

- Frage: Was ist die wahrscheinlichste Verteilung der Energie? Oder: Gegeben U, für welche U_1, $U_2 = U - U_1$ ist die Zahl der erreichbaren Zustände maximal?

- Eigenschaften des Gesamtsystems

$$N = N_1 + N_2 , \quad n = n_1^0 + n_2^0$$

$$U = U(n_1^0) + U(n_2^0) = -2mB\,(n_1^0 + n_2^0) = -2nmB = U(n) \quad (3.17)$$

(o. B. d. A.: $N_1 < N_2$, N_1, N_2 gerade)

- Erreichbare Zustände:

– Vor dem Kontakt: $g(n_1^0, N_1) \cdot g(n_2^0, N_2)$ $\qquad$ (3.18)

– Nach dem Kontakt:

$$g(n,N) = \sum_{n_1} \overset{„g_1“}{g(n_1,N_1)}\; \overset{„g_2“}{g(n-n_1,N_2)} \qquad (3.19)$$

$$\overset{(3.13)}{=} \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \cdot 2^N \cdot e^{-2n^2/N}$$

· Welches ist der größte Summand?

· Notwendige Bedingung:

$$d\{g_1(n_1 N_1)\, g_2(n_2 N_2))\} = 0 \quad \text{mit} \quad dn_1 = -dn_2$$

$$\Longleftrightarrow \frac{d(g_1 g_2)}{g_1 g_2} = d \ln g_1 g_2 = 0 \qquad (3.20)$$

erweitert mit $g_1 g_2$

$$d \ln g_1 g_2 = d \ln g_1 + d \ln g_2 =$$

$$= \left\{ \frac{\partial \ln g_1}{\partial n_1} - \frac{\partial \ln g_2}{\partial n_2} \right\} dn_1 = 0 \qquad (3.21)$$

$$\boxed{\frac{\partial \ln g_1}{\partial n_1} = \frac{\partial \ln g_2}{\partial n_2}} \qquad (3.22)$$

$$g_i = g(0,N_i)\, e^{-2n_i^2/N_i} \qquad (3.13)$$

$$\overset{(3.22)}{\Longrightarrow} \frac{n_1}{N_1} = \frac{n_2}{N_2} \Rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{N_1}{N_2} \Rightarrow \frac{\overbrace{n_1+n_2}^{n}}{n_2} = \frac{\overbrace{N_1+N_2}^{N}}{N_2} \qquad (3.23)$$

also:

$$\boxed{\frac{n_1}{N_1} = \frac{n_2}{N_2} = \frac{n}{N}} \qquad (3.24)$$

· Der größte Summand in (3.19) ist der, bei dem der relative Spinüberschuss gleich ist für 1, 2 und das Gesamtsystem.

• NB! Wegen $n = -\frac{U}{2mB}$ folgt aus (3.22):

$$\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} = \frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2} \qquad (3.25)$$

Vergleiche (2.19): $\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}$, $\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} = \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}$

• Beschreibt (3,22), (3.25) ein Maximum?

$$\frac{\partial^2 \ln g_1 g_2}{\partial n_1^2} = -\frac{4}{N_1} - \frac{4}{N_2} < 0 \text{ , ja!}$$

/4

<b) **Schärfe des Maximums**

• Bezeichne mit $\hat{n}_1, \hat{n}_2$ Zustände maximaler Entartung

$$(g_1 \cdot g_2)_{max} =: g(\hat{n}_1, N_1) \cdot g(\hat{n}_2, N_2) =$$

$$\overset{(3.13)}{=} g(0,N_1)\, g(0,N_2) \exp\left\{-\frac{2\hat{n}_1^2}{N_1} - \frac{2\hat{n}_2^2}{N_2}\right\} =$$

$$\overset{(3.24)}{=} g(0,N_1)\, g(0,N_2) \exp\left\{-2\hat{n}_1 \frac{n}{N} - 2\hat{n}_2 \frac{n}{N}\right\} =$$

$$= g(0,N_1)\, g(0,N_2)\, e^{-2n^2/N} \qquad (3.26)$$

• Sei δ eine Abweichung, ~~also~~ $n_1 = \hat{n}_1 + \delta$, $n_2 = \hat{n}_2 - \delta$

• Dann folgt: $g(\hat{n}_1 + \delta, N_1)\, g(\hat{n}_2 - \delta, N_2) =$

$$= (g_1 g_2)_{max} \exp\Big\{-2\delta^2 \underbrace{\left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}\right)}_{=:\frac{1}{\tilde{N}}}\Big\} \qquad (3.27)$$

• Gaußfunktion, Halbwertsbreite $\frac{\delta_h}{\tilde{N}} = \sqrt{\frac{1}{2\tilde{N}}} \approx 10^{-11}$