

Beispiel: Paramagnet bestehend aus N Spins im äußeren mag. Feld $\vec{B} = B \hat{z}$



Energieeigenzustand des l -ten Spins: $|s_l\rangle$, $s_l \in \{-1, +1\} \equiv \{\downarrow, \uparrow\}$

zur Energie $E_l = \mu_0 B s_l$

↳ Energieeigenzustand des Paramagneten:

$|s_1 s_2 \dots s_N\rangle = |s\rangle$ mit $s \in \{-1, +1\}^N$

zur Energie $E = \sum_{l=1}^N E_l = \mu_0 B \sum_{l=1}^N s_l$

Bestimmung der mikro. Zustandssumme:

N_+ = Zahl der Spins im Zustand $+1$

N_- = " " " " " " -1 = $N - N_+$

→ $E = \mu_0 B (N_+ - N_-) \stackrel{\curvearrowright}{=} \mu_0 B (2N_+ - N)$

d.h. $N_+ = \frac{1}{2} N + \frac{E}{2\mu_0 B} = \left(\frac{1}{2} + \frac{E}{2\mu_0 B N} \right) N$

es gibt genau $\binom{N}{N_+}$ Möglichkeiten N_+ "+" Spins

und $N - N_+$ "-" Spins auf N Plätze zu verteilen

d.h. $Z(E) \equiv$ Zahl der Zustände $|s\rangle$ mit Energie E

$$= \binom{N}{N_+(E)} = \binom{N}{\left(\frac{1}{2} + \frac{E}{2\mu_0 B N}\right) N}$$

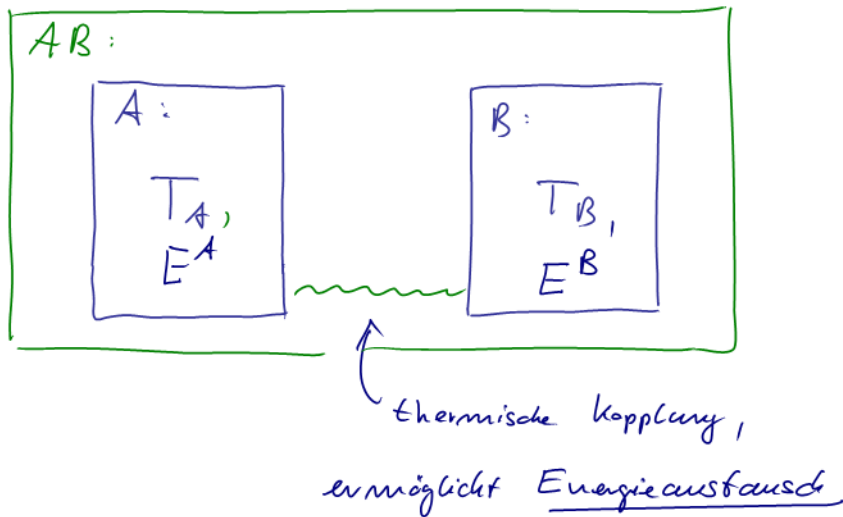
mit der Näherung $\binom{N}{rN} = e^{N h(x)}$, wobei

$$h(x) = -x \ln x - (1-x) \ln(1-x), \quad (\text{"binäre Entropie"})$$

also $\ln Z(E) = N h\left(\frac{1}{2} + \frac{E}{2\mu_0 B N}\right)$

(später mehr dazu ...)

Temperatur und Entropie der mikrokanonischen Verteilung
→ essenzielle Eigenschaft:



thermodynamisch:

$$A \text{ und } B \text{ im Gleichgewicht} \iff T_A \stackrel{!}{=} T_B$$

Stat. Physik:

$$A \text{ und } B \text{ im Gleichgewicht} \iff E^A = \left\langle H^A \right\rangle_{E=E^A+E^B}^{AB}$$
$$\text{und } E^B = \left\langle H^B \right\rangle_{E=E^A+E^B}^{AB}$$

wir zeigen: $\bar{\epsilon}^A := \langle H^A \rangle_E^{AB}$ und $\bar{\epsilon}^B := \langle H^B \rangle_E^{AB}$
 genügen Relation der Form

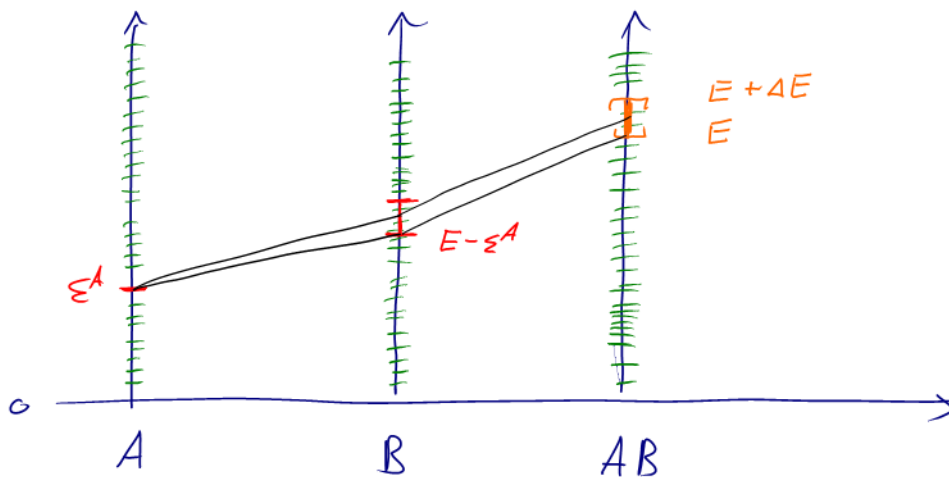
$$f_A(\bar{\epsilon}^A) \stackrel{!}{=} f_B(\bar{\epsilon}^B),$$

wobei die Funktionen f_A und f_B durch die jeweiligen Eigenschaften von A und B bestimmt sind. Da im Gleichgewicht $E^A = \bar{\epsilon}^A$ und $E^B = \bar{\epsilon}^B$ ist

$$f_A(E^A) \stackrel{!}{=} f_B(E^B)$$

eine Gleichgewichtsbedingung, aus der wir schließlich eine geeignete Temperatur $T \equiv 1/f(E)$ erhalten (siehe unten).

Bestimmung von $\bar{\epsilon}^A \equiv \langle H^A \rangle_E^{AB}$ (mit $E = E^A + E^B$):



→ Anzahl AB-Zustände mit Energie in $[E, E + \Delta E]$ davor, dass in A genau Energie ϵ^A vorliegt:

$$N(\epsilon^A) = Z_B(E - \epsilon^A)$$

→ Wkt. dass in A genau Energie ϵ^A vorliegt (wenn $E^A + E^B \in [E, E + \Delta E]$):

$$p_0(\epsilon^A) = \frac{N(\epsilon^A)}{Z_{AB}(E)} = \frac{Z_B(E - \epsilon^A)}{Z_{AB}(E)}$$

→ Wkt, dass Energie von A in $[\varepsilon^A, \varepsilon^A + \Delta E]$:

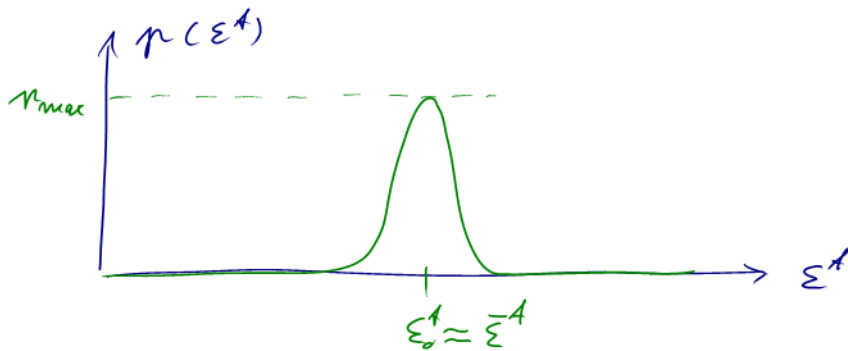
$$p(\varepsilon^A) = Z_A(\varepsilon^A) p_0(\varepsilon^A)$$

d.h.

$$p(\varepsilon^A) = \frac{Z_A(\varepsilon^A) Z_B(E - \varepsilon^A)}{Z_{AB}(E)}$$

$$\rightarrow \bar{\varepsilon}^A = \int \frac{d\varepsilon^A}{\Delta E} \varepsilon^A p(\varepsilon^A) = \dots ?$$

einfacher : im Falle makroskopischer Systeme erwarten wir eine im Vergleich zu $\bar{\varepsilon}^A$ sehr kleine Schwankung $\Delta \varepsilon^A$, d.h. $\bar{\varepsilon}^A$ ist durch den wahrscheinlichsten Wert ε_0^A gegeben:



→ $\bar{\varepsilon}^A$ ist bestimmt durch

$$0 \stackrel{!}{=} \left. \frac{d}{d\varepsilon} p(\varepsilon) \right|_{\varepsilon = \bar{\varepsilon}^A}$$

$$\text{mit } \frac{d}{d\varepsilon} p(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} \frac{Z_A(\varepsilon) Z_B(E - \varepsilon)}{Z_{AB}(E)}$$

$$= \frac{1}{Z_{AB}(E)} \left(Z_A'(\varepsilon) Z_B(E - \varepsilon) - Z_A(\varepsilon) Z_B'(E - \varepsilon) \right)$$

erhalten wir somit

$$\frac{Z_A'(\bar{\varepsilon}^A)}{Z_A(\bar{\varepsilon}^A)} \stackrel{!}{=} \frac{Z_B'(E - \bar{\varepsilon}^A)}{Z_B(E - \bar{\varepsilon}^A)},$$

was mit $\frac{Z'}{Z} = (\ln Z)'$ und $E - \bar{\epsilon}^A = \bar{\epsilon}^B$ äquivalent ist
zu

$$\underbrace{\frac{d}{d\epsilon} \ln Z_A(\bar{\epsilon}^A)}_{\text{durch System A}} \stackrel{!}{=} \underbrace{\frac{d}{d\epsilon} \ln Z_B(\bar{\epsilon}^B)}_{\text{durch System B}}$$

bestimmt bestimmt

Die Gleichgewichtsbedingung an E^A und E^B ist daher

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} \ln Z_A(E^A) \stackrel{!}{=} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \ln Z_B(E^B)$$

und wir definieren:

Die Temperatur T eines Systems mit mikrokanonischer Zustandssumme $Z(E)$ bei Energie E ist

$$\boxed{\frac{1}{T(E)} := k_B \frac{\partial}{\partial E} \ln Z(E)}$$

Durch die Boltzmannkonstante $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ stimmt diese "mikrokanonische" Temperatur mit der thermodynamischen überein (s.a.). Mit mikrokanonischer Entropie

$$\boxed{S(E) := k_B \ln Z(E)}$$

gilt somit:

$$\boxed{\frac{1}{T(E)} = \frac{\partial S(E)}{\partial E}}$$

Bemerkung: nach Definition ist klar, dass A und B im Gleichgewicht genau dann, wenn die soeben definierten mikr. Temperaturen T_A und T_B von A und B übereinstimmen.