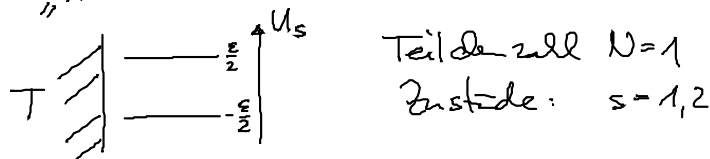


14.2 Zwei-Zustandssystem

= „H-Atom“ der stat. Mechanik



Bem.:

(1) Realisierung

Einzel spin im Festk.: $U_s = \pm m B$

$m = \frac{1}{2} \dots$ magnet. Moment

Wärmereservoir T... Kopplung an Phononen

(2) Einzelspin $\neq$ TD-System!

aber: kanonisches P(s) anwendbar!

→ Bsp: für Behandl. kleiner Systeme

(3) Schottky-Anomalie!

• Zustandssumme:

$$Z = e^{+\varepsilon/2k_B T} + e^{-\varepsilon/2k_B T} = 2 \cosh\left(\frac{\varepsilon}{2k_B T}\right) \quad (14.20)$$

• mittlere Energie

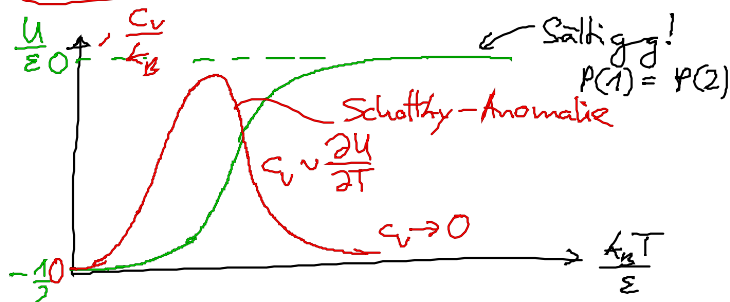
$$U = \langle U_s \rangle = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\varepsilon}{2} e^{\varepsilon/2k_B T} + \frac{\varepsilon}{2} e^{-\varepsilon/2k_B T} \right)$$

$$= -\frac{\varepsilon}{2} \frac{\sinh(\dots)}{\cosh(\dots)}$$

$$\rightarrow \boxed{U = \langle U_s \rangle = -\frac{\varepsilon}{2} \tanh\left(\frac{\varepsilon}{2k_B T}\right)} \quad (14.21)$$

• spezifische Wärme: pro Spin!

$$\boxed{c_v = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} \stackrel{N=1}{=} k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\varepsilon/k_B T}}{(e^{\varepsilon/k_B T} + 1)^2}} \quad (14.22)$$



also: obere Schranke von $U_s \rightarrow$ Sättigung von $\langle U_s \rangle$

$\rightarrow$ Maximum in C_V

= Schottky-Anomalie

Hinweis
auf



weiche
Energie-
niveaus

Bsp: paramagnetische Salze

"

Vermunreinigte
in Glas

14.3 Faktorisierbare Systeme

= N nicht wechselwirkende Einzelsysteme = TD-System

Bsp: viele, nicht wechselwirkende Spins in Festk.

a) N Zwei-Zustandssysteme: vgl. Kap. 14.2

• N -Teilchen-Zustand:

$$s = (s_1, s_2, \dots, s_N) \text{ mit } s_i = \pm 1 \dots \text{„Spin“} \quad (14.23)$$

• N -Teilchen-Energie:

$$U_s = U_1(s_1) + U_2(s_2) + \dots + U_N(s_N) \text{ mit } U_i(s_i) = s_i \frac{\epsilon}{2} \quad (14.24)$$

• Zustandssumme:

$$Z = \sum_s e^{-\beta U_s} = \sum_{\{s_1, \dots, s_N\}} e^{-\beta [U_1(s_1) + \dots + U_N(s_N)]}$$

$$\stackrel{(14.24)}{=} \sum_{\{s_1, \dots, s_N\}} e^{-\frac{\epsilon}{2k_B T} (s_1 + s_2 + \dots + s_N)} = \sum_{\{s_1, \dots, s_N\}} e^{-s_1 \frac{\epsilon}{2k_B T}} \cdot \dots \cdot e^{-s_N \frac{\epsilon}{2k_B T}}$$

$$(s_i = \pm 1) \stackrel{!}{=} \underbrace{\left(e^{\frac{\epsilon}{2k_B T}} + e^{-\frac{\epsilon}{2k_B T}} \right)^N}_{\text{erzeugt alle Komb. } (s_1, \dots, s_N)!}$$

$$\rightarrow \boxed{Z = z^N \text{ mit } z = e^{\frac{\epsilon}{2k_B T}} + e^{-\frac{\epsilon}{2k_B T}} = 2 \cosh \frac{\epsilon}{2k_B T}} \quad (14.25)$$

Einzelsystem (s. Kap. 14.2)

• freie Energie:

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z = N(-k_B T \ln z) = N f} \quad (14.26)$$

(14.25)

...additiv in Einzelsystem

• innere Energie:

$$U \stackrel{(14.25)}{=} - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N \left(- \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \right) = N \left(- \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta} \right)$$

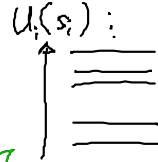
$$k_B T = \frac{1}{\beta} = N \frac{1}{z} \left(- \frac{\epsilon}{2} e^{\beta \frac{\epsilon}{2}} + \frac{\epsilon}{2} e^{-\beta \frac{\epsilon}{2}} \right)$$

$$\rightarrow U = N u \text{ mit } u = - \underbrace{\frac{\epsilon}{2} \tanh \frac{\sqrt{\epsilon}}{2}}_{\text{s. Gl. (14.21)}} \quad (14.27)$$

... additiv!

b) Verallgemeinerung:

- mehrere Zustände mit $U_i(s_i)$ im Einzelsystem



$$\rightarrow \begin{aligned} Z &= z^N \text{ mit } z = \sum_s e^{-\beta U(s)} \\ F &= N f \text{ mit } f = -k_B T \ln z \\ U &= N u \text{ mit } u = \frac{1}{z} \sum_s U(s) e^{-\beta U(s)} \end{aligned} \quad (14.28)$$

14.4 Zustandssumme und Zustandsintegral

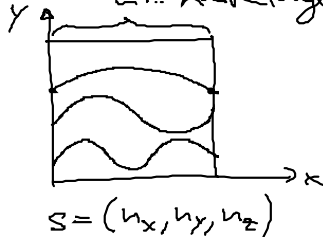
a) Ein Teilchen im Würfel: quantenmechanisch $L \dots$ Kantenlänge

• Zustände:

Zahl halber Wellenlänge

$$n_x = \frac{2L}{\lambda_x} = \frac{k_x L}{\pi}, \quad k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x} \quad (14.29)$$

$$n_y = \dots \quad n_z = \dots$$



• Energieeigenwerte:

$$\begin{aligned} U(n_x, n_y, n_z) &= \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \end{aligned} \quad (14.30)$$

• Zustandssumme:

$$Z_1 = \sum_{\{n_x, n_y, n_z\}} e^{-\frac{U(n_x, n_y, n_z)}{k_B T}} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{T} \Theta}$$

ein Teilchen

$$\text{mit } \Theta = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2 k_B} \quad (14.31)$$

... charakt. Temp, $\propto m, L$ abhängig

Bsp: Helium: $m = 4m_p = 6.68 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, $L = 1 \text{ cm}$

$$\rightarrow \Theta = 2.4 \cdot 10^{-14} \text{ K} \ll 1 \text{ K}$$

$$[\text{NB: } L = 1 \text{ nm: } \Theta = 2.4 \text{ K}]$$

• z_1 im Fall $T \gg \Theta$:

$$(i) z_{1x} = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-n_x^2 \frac{\Theta}{T}} \approx \int_0^{\infty} dn_x e^{-n_x^2 \frac{\Theta}{T}} \stackrel{p := n_x \sqrt{\frac{\Theta}{T}}}{=} \sqrt{\frac{T}{\Theta}} \underbrace{\int_0^{\infty} dp e^{-p^2}}_{\frac{\sqrt{\pi}}{2}}$$

$$\rightarrow z_{1x} \stackrel{(14.31)}{=} L \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{1/2} \quad (14.32)$$

$$(ii) \text{ also: } z_1 = z_{1x} z_{1y} z_{1z} \text{ \& } L^3 = V$$

$$\rightarrow \boxed{z_1 = n_Q V} \quad (14.33)$$

$$\text{mit } n_Q = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{(2\pi \hbar)^3}$$

... Quantenkonzentration (Densität?)

(iii) therm. de Broglie Wellenlänge:

$$\lambda_B T \sim \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{1}{2m} \langle \hbar^2 k^2 \rangle \stackrel{k = \frac{2\pi}{\lambda}}{=} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\lambda_B^2}$$

Bsp. thermalisierte Neutronen

$$\rightarrow \boxed{\lambda_B = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}} \quad (14.34)$$

Bsp: 1 p bei 1 K: $\lambda_B = 1.8 \text{ nm}$

$$(iv) \text{ also: } n_Q = \frac{1}{\lambda_B^3} \rightarrow \boxed{z_1 = \frac{V}{\lambda_B^3}} \quad (14.35)$$

b) Ein Teilchen im Würfel: klassisch

• Klass. Teilchen: (general.) Koordinaten (q_x, q_y, q_z)

konj. Impulse: (p_x, p_y, p_z)

• Unterschiede:

(1) Mikrozustand eines Teilchens

= Punkt im Einteilchen-Phasenraum (= μ -Raum)

$$s_1 = (q_1, \dots, p_z) \in \mathbb{R}^6 = \mu\text{-Raum} \quad (14.36)$$

(2) Mikrozustand von ν Teilchen (s. später)

= Punkt im ν -Teilchen-Phasenraum (= T -Raum)

$$s(\nu) = (q_1, \dots, q_{3\nu}, p_1, \dots, p_{3\nu}) \in \mathbb{R}^{6\nu} = T\text{-Raum} \quad (14.37)$$

NB: stat. Mechanik: Ensemble von ν -Teilchensystemen in unterschiedlichen Zuständen $s(\nu)$

• Wahrscheinlichkeitsdichte für $s_1 = (q_1, \dots, p_z)$

$$g(q_1, \dots, p_z) \text{ mit } g dq_1 \dots dp_z \quad (14.38)$$

... Wahrscheinlichkeit Teilchen in

$[q_i, q_i + dq_i]$ & $[p_i, p_i + dp_i]$ anzutreffen

$i = x, y, z$

• Zustandsintegral: $\sum_s e^{-U_s/k_B T}$ statt $\sum_s$

$$Z_1 = \int d^3q d^3p \underbrace{\frac{1}{\Omega^3}}_{g \cdot Z_1} e^{-U(q,p)/k_B T}$$

Bem: Ω ... Volumen für Zustand im Phasenraum
pro Freiheitsgrad (q_i, p_i)

(1) aus Dimensionsgründen! $[Z_1] = 1 \rightarrow [\Omega] = [q_i p_i]$

(2) $\Delta q \Delta p \geq \frac{h}{2}$!