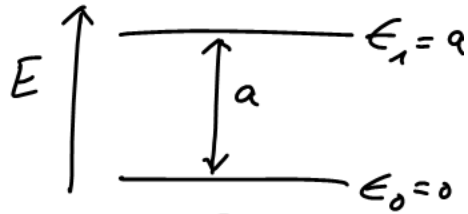


Beispiel für einfaches Quantensystem

2-Niveau System (z. Bsp Spin $S = \frac{1}{2}$)

2 Quantenzustände $m_s = +\frac{1}{2}$ (α)
 $m_s = -\frac{1}{2}$ (β)

Im Magnetfeld der Stärke B_0 wird
 E -Entartung aufgelöst



$$\Delta E = E_1 - E_0 = a = \hbar \cdot \gamma \cdot B_0$$

gyromagn. Verhältnis
 Proportionalitätskonstante
 abhängig vom Spin

Zustandsumme $q = \sum_{i=0}^1 e^{-E_i/kT} = 1 + e^{-a/kT}$

Teilchenzahl $N = \sum_{i=0}^1 n_i = n_0 + n_1$

Gesamtenergie $U = \sum_{i=0}^1 n_i E_i = n_1 \cdot a$

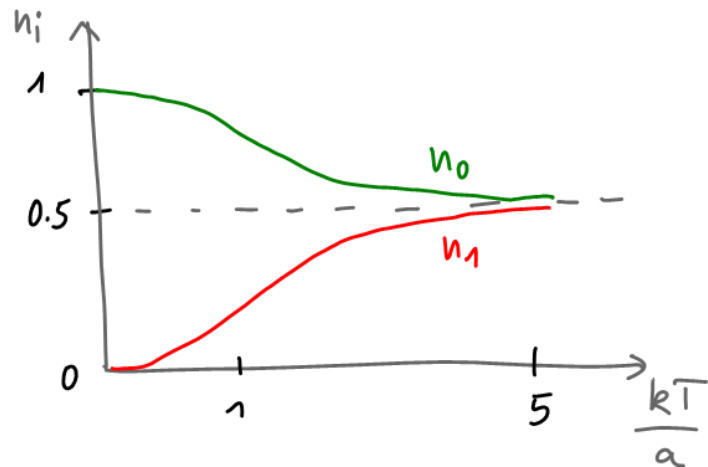
Besetzungswahrscheinlichkeiten nach Boltzmann:

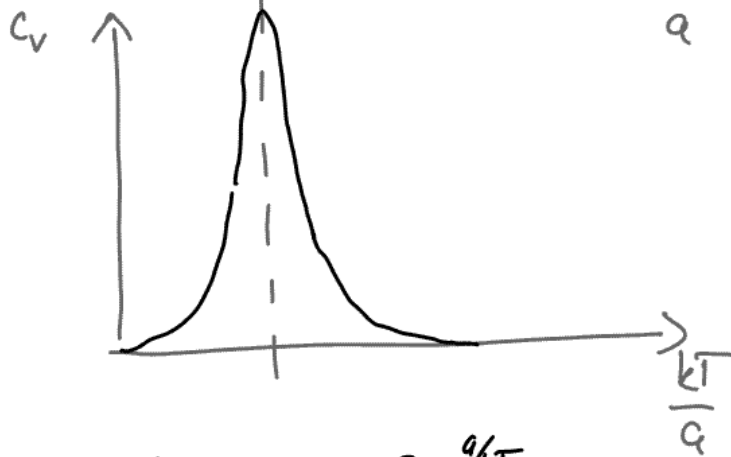
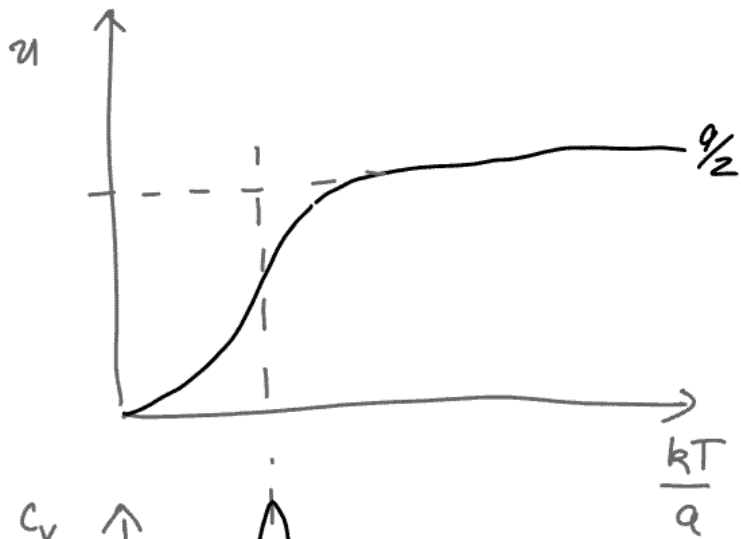
$$\frac{n_1}{N} = \frac{e^{-a/kT}}{1 + e^{-a/kT}} = \frac{1}{1 + e^{a/kT}}$$

$$\frac{n_0}{N} = \frac{1}{1 + e^{-a/kT}}, \quad \frac{n_1}{n_0} = e^{-a/kT}$$

$T=0$: $\frac{n_1}{N} = 0$ nur unterstes Niveau besetzt!

$T \rightarrow \infty$: $\frac{n_1}{N} = \frac{1}{2}$ $n_1 = n_0$ Gleichbesetzung beider Niveaus!





$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{Na^2 e^{a/kT}}{kT^2 (1 + e^{a/kT})^2}$$

$$T \rightarrow 0: C_v \approx \frac{Na^2}{kT^2} \cdot \frac{1}{e^{a/kT}} \rightarrow 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_v = 0$$

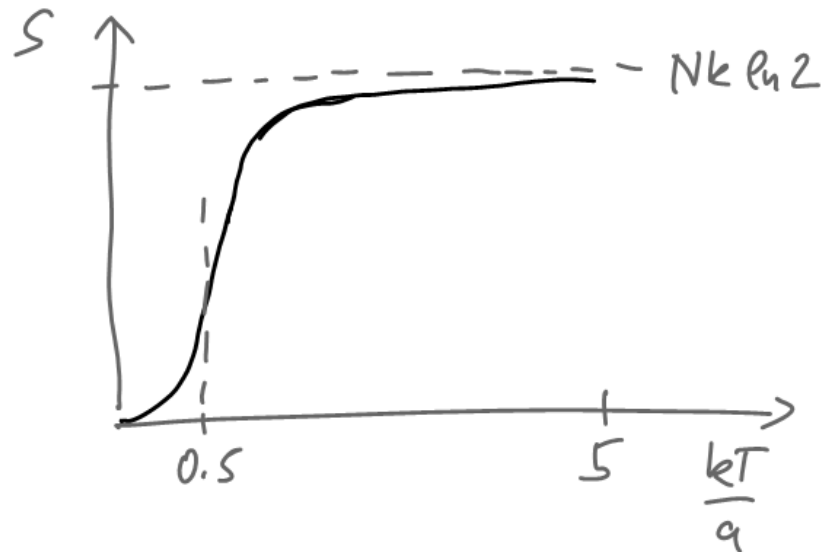
Entropie von 2-Niveau System:

$$S = \frac{u - U(0)}{T} + Nk \ln q$$

$$U_0 = 0 \quad u = \frac{N \cdot a}{1 + e^{a/kT}}$$

$$q = 1 + e^{-a/kT}$$

$$\hookrightarrow S = \frac{Nq}{T} \frac{1}{1 + e^{a/kT}} + Nk \ln(1 + e^{-a/kT})$$



Bemerkung:

Durch Einstrahlung von Kohärenter em-Welle der Frequenz $\omega_{em} = \hbar a$, der Magnetfeldstärke $B_1(t) = B_1 \cdot \cos \omega_{em} t$

und der Dauer $t_p = \frac{\pi}{\hbar \gamma B_1}$

können die Besetzungszahlen n_1 und n_0 vertauscht (invertiert) werden



em-Welle

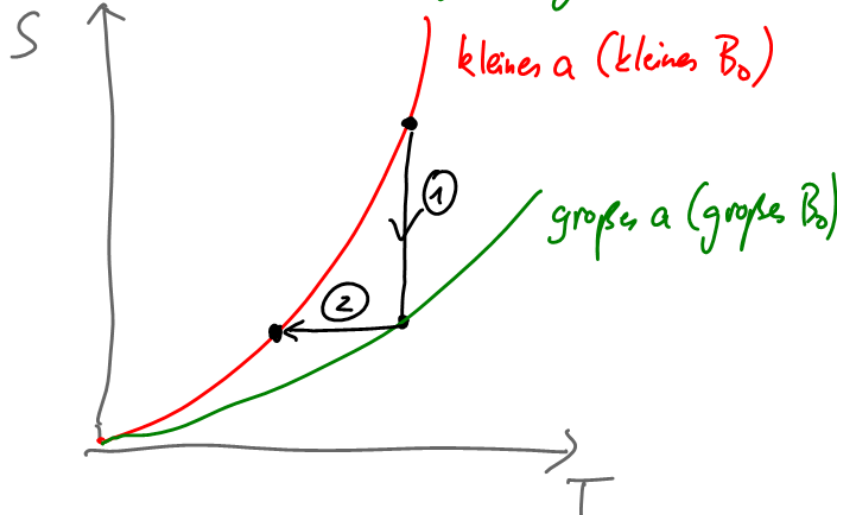


$n_0 > n_1, T > 0$

$n_1 > n_0 \rightarrow T < 0!$
negative Spin-T!

ist "kurzzeitig" (µs-4) möglich. Mit FD-Gleichgewicht!

Anwendungsbeispiel: Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung



① Starte im flüssigen He-Bad (4.2K)
Erhöhe Magnetfeld, isotherm,
Wärme ($\frac{N}{2} a$) wird an He abgegeben

② Entferne He (durch abpumpen), adiabatisch,
Entferne Magnetfeld wieder

$\Delta S = 0$, kleines $a \rightarrow$ kleinere T

mit dieser Methode (meistfach angewendet) können piko-Kelvin erreicht werden!

Zurück zu unseren Molekülen:

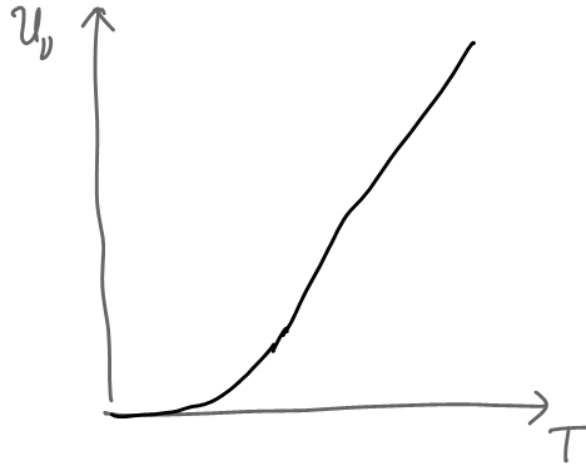
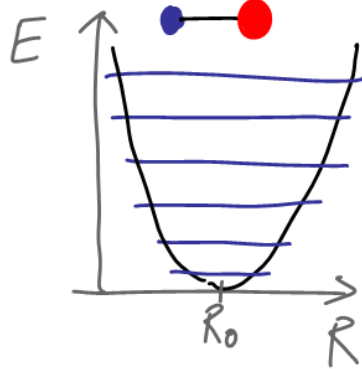
Beitrag zu U, C_v, S von Vibration

$$E_n = h \cdot \nu \cdot n$$

ohne Nullpunktsenergie

$$n \in \{0, 1, \dots\}$$

ν : Schwingungsfrequenz



$$\text{Zustandsumme } q_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-h\nu n/kT} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

$$q_v = 1 + x + x^2 + \dots \quad q_v \cdot x = x + x^2 + \dots \Rightarrow q_v = \frac{1}{1-x}$$

($x = e^{-h\nu/kT}$)

$$\text{Innere Energie } U_v = kT^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_v$$

$$\ln q_v = \underbrace{\ln 1}_0 - \ln(1 - e^{-h\nu/kT})$$

$$U_v = -kT^2 \left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \cdot (-e^{-h\nu/kT}) \cdot \left(\frac{h\nu}{kT^2} \right) \right)$$

$$= \frac{h\nu \cdot e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = h\nu \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$\text{für } \frac{h\nu}{kT} \ll 1 \quad (\text{große } T)$$

$$e^{h\nu/kT} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

$$\hookrightarrow U_v = h\nu \frac{1}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = kT \quad \text{linear mit } T$$

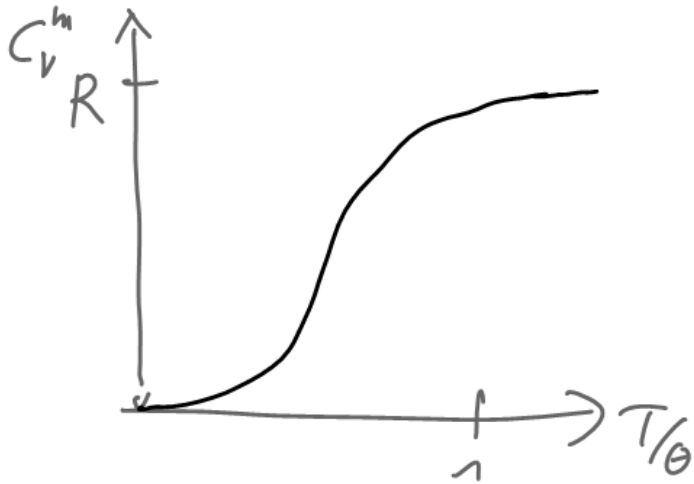
$$\text{für } \frac{h\nu}{kT} \gg 1 \quad U_v \rightarrow 0 \quad \text{Schwingungsfreiheitsgrade nicht angeregt!}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$= h\nu \frac{-e^{h\nu/kT} \left(-\frac{h\nu}{kT^2} \right)}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)^2}$$

$$C_v = k \cdot \underbrace{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}_{\theta^2} \cdot \frac{e^{-h\nu/kT}}{(e^{-h\nu/kT} - 1)^2}$$

charakteristische Schwingungstemperatur $\theta = \frac{h\nu}{kT}$



Ab einer Temperatur $T > \frac{h\nu}{k}$
 trägt die Schwingung des Moleküls (2-atomig)
 einen Beitrag R zu C_v^m bei

