

§3 Entropie eines Paramagneten

Die Extremaleigenschaft der Entropie kann man auch mit den üblichen analytischen Methoden zeigen. S oder I als Funktion der N Wahrscheinlichkeiten p_n

$$S = - \sum_{n=1}^N p_n \ln p_n ,$$

wobei $\sum_{n=1}^N p_n = 1$ ist, soll ein Extremum sein. Nach der Methode von Lagrange bildet man S_λ

$$S_\lambda = - \sum_{n=1}^N p_n \ln p_n + \lambda \left(\sum_{n=1}^N p_n - 1 \right)$$

und differenziert nach p_n

$$\frac{\partial}{\partial p_n} S_\lambda = - \ln p_n + (\lambda - 1) = 0 \quad \rightarrow \quad p_n = e^{\lambda-1} = \frac{1}{N}$$

und setzt die Ableitung gleich Null. Durch geeignete Wahl von λ erhält man $p_n = 1/N$, so daß die p_n richtig normiert sind. Daß man ein Maximum gefunden hat, erkennt man an der zweiten Ableitung

$$\frac{\partial}{\partial p'_n} \frac{\partial}{\partial p_n} S_\lambda = -\delta_{nn'} \frac{1}{p_n} ,$$

die alle negativ oder Null sind. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß es ein echtes Maximum ist. Der Wert der Entropie selbst ist $S = \ln N$.

Um mit der Thermodynamik zu vergleichen, muß man die Anzahl der Zustände mit Energie E herausfinden. Die thermodynamische Entropie $\mathcal{S}(E)$ wäre dann

$$\mathcal{S}(E) = k_B \ln N(E) \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E} = k_B \frac{N'(E)}{N(E)} = \frac{1}{T} .$$

Die Temperaturdefinition ist diejenige, die wir aus der konventionellen Thermodynamik schon kennen. Die Frage, ob diese Zuordnung richtig ist, können wir an dieser Stelle nicht wirklich beantworten. Das Beispiel des Paramagneten soll zur Klärung beitragen:

Man hat K Spins, die nur zwei Einstellmöglichkeiten haben sollen, und deren Energie im Magnetfeld H für die positive Richtung $E_+ = -\mu H$ und für die negative Richtung $E_- = +\mu H$ ist, wobei μ das magnetische Moment der Spins ist. Die Energie E des Spin-"ensembles" ist

$$E = \mu H (K_- - K_+) \quad \& \quad K = K_+ + K_- ,$$

so daß man die Zahl der positiven und der negativen Spins berechnen kann:

$$K_+ = \frac{1}{2} \left(K - \frac{E}{\mu H} \right) , \quad K_- = \frac{1}{2} \left(K + \frac{E}{\mu H} \right)$$

Wie im vorherigen Abschnitt ist die Anzahl der Konfigurationen N durch den Binomialkoeffizienten

$$N = \binom{K}{K_+} \approx \frac{K^K}{K_+^{K_+} K_-^{K_-}} \quad \rightarrow \quad \mathcal{S}(E) = k_B (K \ln K - K_+ \ln K_+ - K_- \ln K_-) \quad (*)$$

und man bekommt die energieabhängige Entropie $\mathcal{S}(E)$ durch Logarithmieren. Daraus läßt sich die Temperatur, wie weiter oben angegeben, durch Differenzieren finden. Da $\partial K_+/\partial E = -\partial K_-/\partial E = 1/(2\mu H)$, erhält man

$$\frac{\partial \mathcal{S}/k_B}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{2\mu H} \ln \frac{K - E/\mu H}{K + E/\mu H} \quad \rightarrow \quad -\frac{E}{H} = M = K \mu \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) ,$$

oder umgestellt die Temperaturabhängigkeit der Energie. Das Verhältnis $-E/H = \mu(K_+ - K_-)$ ist die Magnetisierung M . Um diese Beziehung besser zu verstehen berechnet man die Anzahl der positiven und der negativen Spins und erhält

$$K_+/K \propto e^{-E_+/k_B T} , \quad K_-/K \propto e^{-E_-/k_B T} \quad \text{mit} \quad E_+ = -E_- = -\mu H ,$$

so daß sich die Magnetisierung pro Spin als $\mu(K_+ - K_-)/(K_+ + K_-)$ interpretieren läßt. Die letzten Formeln sind die interessantesten, sie geben die *Boltzmanngewichte* an, die die Wahrscheinlichkeiten für die Spins in positiver und negativer Richtung bezüglich des Magnetfeldes sind ...

Mit rein thermodynamischen Methoden kann man auch einige Aussagen über den idealen Paramagnetismus machen, damit wollen wir uns kurz noch beschäftigen. Die Idee ist die Analogie zum idealen Gas zu ziehen. Folgende Korrespondenzen sollten gültig sein: das Volumen V entspricht der Magnetisierung M und der Druck p hat seine Entsprechung im Magnetfeld H , weil V und M extensive Größen und p und H intensive Größen sind. Wie beim idealen Gas würden zur inneren Energie des Magneten Wärme und Arbeit beitragen

$$dU = TdS + HdM \quad \text{anstelle von} \quad dU = TdS - pdV .$$

Für das ideale Gas war U nicht von V abhängig, so daß man erwarten, daß U für den Magneten nicht von M abhängen sollte. Man bildet deshalb, wobei eine Maxwellrelation $(\partial S/\partial M)_T = -(\partial H/\partial T)_M$ benutzt wird,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T + H = -T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M + H = -T^2 \left(\frac{\partial H/T}{\partial T}\right)_M = 0$$

und sieht, daß mit der magnetischen Zustandsgleichung, die wir eben abgeleitet haben

$$M = K \mu \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)$$

U in der Tat nicht von der Magnetisierung M abhängen kann. Beim idealen Gas hat man die Beziehung $(\partial U/\partial V)_T = T^2 (\partial(p/T)/\partial T)_V$ nachzuprüfen. Die Unabhängigkeit von U von V festzustellen ist leicht, denn es ist $p/k_B T = N_{\text{partikel}}/V$. Für $k_B T \gg \mu H$, dh. für hohe Temperaturen oder kleine Magnetfelder kann man die Beziehung für die Magnetisierung M linearisieren: $M/K = H \mu^2/k_B T$, die dann der idealen Gasgleichung sehr ähnlich sieht. Man nennt das Verhältnis zwischen M/H die Suszeptibilität χ . Ihre Temperaturabhängigkeit $\chi(T) = K \mu^2/k_B T$ ist Inhalt des *Curie-Gesetzes*.

Die adiabatische magnetische Kühlung ist für die Tieftemperaturphysik von großer Bedeutung. Zu diesem Zweck bestimmt man die Entropie aus (*) als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes

$$\mathcal{S}/k_B = K (\ln(2 \cosh x) - x \tanh x) \quad \text{mit} \quad x = \mu H/k_B T .$$

Die Entropie ist $k_B \ln 2$ pro Spin für $x = 0$, wie man es von der Entropie als Information erwartet, und Null für $x = \infty$ in Übereinstimmung mit dem Nernstschen Theorem. Man sieht sofort, daß bei der adiabatischen Entmagnetisierung mit $\mathcal{S} = \text{const}$ das Verhältnis H/T konstant sein muß, dh. wenn man H um den Faktor 1000 verkleinert, sollte sich die Temperatur um denselben Faktor 1000 verringern. Das ist natürlich zu naiv, denn der Paramagnet muß auch wirklich Kühlleistung erbringen ...