Aufgabe: Berechnen Sie den zeitlichen Verlauf eines Spinübergangs in einem abgeschlossenen System unter der Annahme, daß es nur zwei Zustände gibt, einen Grundzustand 1 vor dem Spinübergang und einen Endzustand 2 nach dem Spinübergang, und daß sich das System zum Anfangszeitpunkt vollständig im Zustand 1 und nach dem Spinübergang komplett im Zustand 2 befindet. Wie hängt die Phase zwischen den beiden Zuständen vom Ordnungszustand des Systems ab? Zeigen Sie, daß die Lösungen in ein Räuber-Beute-System überführt werden können und diskutieren Sie das Ergebnis.

Lösung: Sei N_1 die Zahl der Spins im Zustand 1 und N_2 im Zustand 2. Die Gesamtzahl der Spins sei auch während des Übergangs stets konstant, d.h.

$$N_1 + N_2 = N_0 = \text{const.} \tag{1}$$

Differenzieren wir beide Seiten der Gleichung nach der Zeit *t*, so gilt

$$\frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} = 0. \tag{2}$$

Nach abwechselnder Umformung der zeitlichen Änderungen erhalten wir ein System gekoppelter Differentialgleichungen 1. Ordnung:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -\frac{dN_2}{dt}, \\ \frac{dN_2}{dt} &= -\frac{dN_1}{dt}. \end{aligned} \tag{3}$$

Die wechselseitig abhängigen Lösungen dieses Gleichungssystems bilden eine Kurve zweiter Ordnung:

$$N_2(t) = N_2(0) + N_1(0) - N_1(t). \tag{4}$$

Eine lineare Abhängigkeit von der Zeit wäre allerdings nicht in jedem Punkt differenzierbar. Unter der Annahme gleicher Raten *k* für beide Prozesse probieren wir es daher mit einer sinusförmigen Parametrisierung und machen folgendem Ansatz:

$$\begin{aligned} N_1(t) &= N_0 \cos^2 kt, \\ N_2(t) &= N_0 \sin^2 kt. \end{aligned} \tag{5}$$

Durch die Festlegung $N_1(0) = N_0$ und $N_2(0) = 0$ sind die Anfangsbedingungen erfüllt, ebenso wie er Gl. (1) genügt:

$$N_1(t) + N_2(t) = N_0 \cos^2 kt + N_0 \sin^2 kt = N_0. \tag{6}$$

In Abbildung 1 sind die beiden Teilchenzahlen in relativen Einheiten aufgetragen. Während Spinzustand 1 kontinuierlich abnimmt, steigt die Teilchenzahl des Zustands 2 bis auf ihren Maximalwert stetig an. Die Tangenten an die Kurven im Ausgangs- und Endzustand sind jeweils horizontal, d.h. die ersten Ableitungen dieser beiden Funktionen müssen an diesen Stellen Null sein und sind differenzierbar. Die relativen Extrema der Übergänge liegen jeweils beim Wert $kt = \pi/4$.

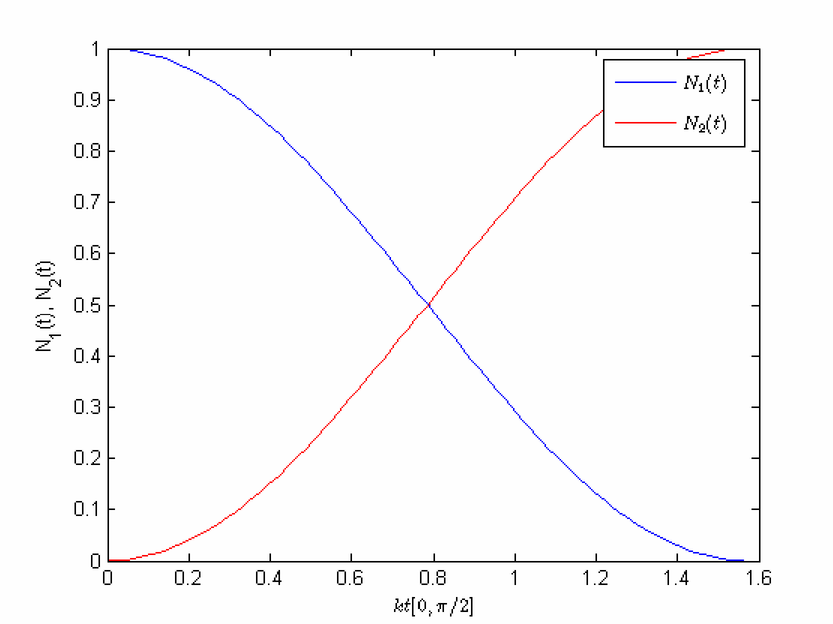

Abbildung 1. Teilchenzahlen der Zustände mit Spin 1 und Spin2

Die Phase zwischen den zwei Zuständen ist gegeben durch

$$\varphi = \arctan\frac{N_2}{N_1} = \arctan\left(\tan^2 kt\right) = \arctan\frac{1-\cos 2kt}{1+\cos 2kt}, \tag{7}$$

und ihre zeitliche Ableitung lautet

$$\dot{\varphi} = \frac{\sin 2kt}{\cos^4 kt + \sin^4 kt}. \tag{8}$$

Des weiteren sind die zeitlichen Änderungen der Gln. (5) sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -2kN_0 \cos kt \sin kt, \\ \frac{dN_2}{dt} &= 2kN_0 \cos kt \sin kt. \end{aligned} \tag{9}$$

Dieses Differentialgleichungssystem läßt sich unter Einsetzen der Gln. (5) auch wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -2k\sqrt{N_1 N_2}, \\ \frac{dN_2}{dt} &= 2k\sqrt{N_1 N_2}, \end{aligned} \tag{10}$$

womit die Bedingung der Gl. (2) ebenfalls erfüllt ist. Mathematisch beschreiben diese Differentialgleichungen ein Räuber-Beute-System, wobei allerdings der gemischte Term nicht proportional zum Produkt der beiden Zustandsgrößen ist, sondern zu deren geometrischem Mittelwert. Falls Räuber und Beute identisch sind, also $N_1 = N_2 \equiv N,$ folgt entweder

$$\frac{dN}{dt} = -2kN \quad \text{oder} \quad \frac{dN}{dt} = 2kN. \tag{11}$$

Nun wird klar, worauf Wachstum im Grunde beruht. Es ist ein entartetes Räuber-Beute-System, in dem keiner mehr den andern auffrißt, weil es entweder für beide eine Ersatznahrungsquelle (positives Vorzeichen) oder keinen Ersatz gibt und beide freiwillig verhungern.

Die zeitlichen Ableitungen der Gln. (9) sind können explizit angegeben werden durch

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -kN_0 \sin 2kt, \\ \frac{dN_2}{dt} &= kN_0 \sin 2kt, \end{aligned} \tag{12}$$

wobei die Zustandsgröße N_2 unter der Annahme irreversibler Prozesse dort ihren Extremwert annimmt, wo die Tangente verschwindet:

$$\dot{N}_2 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \sin 2kt = 0 \quad \Leftrightarrow \quad 2kt = \pi. \tag{13}$$

Aufgrund der Vorzeichenbestimmung der Krümmung,

$$\ddot{N}_2 = 2k^2 N_0 \cos 2kt \quad \Rightarrow \quad \ddot{N}_2(\pi/(2k)) = 2k^2 N_0 \cos \pi = -2k^2 N_0 < 0, \tag{14}$$

hat N_2 im Punkt $kt = \pi/2$ ein relatives Maximum. Gleich besetzte Zustände gibt es unter der Bedingung, daß

$$N_1(t) = N_2(t) \quad \Leftrightarrow \quad |\cos kt| = |\sin kt| \quad \Leftrightarrow \quad kt = \pi/4. \tag{15}$$

Bei diesem Wert muß auch die Mischungsentropie ihr Maximum annehmen. Mit Hilfe des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik

$$\Delta S = -k_B \left(\frac{N_1}{N_0} \ln \frac{N_1}{N_0} + \frac{N_2}{N_0} \ln \frac{N_2}{N_0} \right) = -k_B \left(\frac{N_1}{N_0} \ln \frac{N_1}{N_0} + \frac{N_0 - N_1}{N_0} \ln \frac{N_0 - N_1}{N_0} \right) \tag{16}$$

können wir die Gln. (5) in die Gl. (16) einsetzen und erhalten so die zeitliche Abhängigkeit der Entropieänderung

$$\Delta S = -2k_B \left(\cos^2 kt \ln \cos kt + \sin^2 kt \ln \sin kt \right), \tag{17}$$

wobei wir dissipative Terme vernachlässigen. Das Maximum bestimmen wir wie gehabt durch Differentiation:

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta S}{dt} &= -4kk_B \sin kt \cos kt (\ln \sin kt - \ln \cos kt) \\ &= -2kk_B \sin 2kt \ln \tan kt, \end{aligned} \tag{18}$$

wobei für die horizontale Tangente gelten muß:

$$d\Delta S/dt = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \tan kt = 1 \quad \Leftrightarrow \quad kt = \pi/4. \tag{19}$$

Zur Extremwertbestimmung benötigen wir noch die zweite Ableitung:

$$\frac{d^2\Delta S}{dt^2} = 4k^2 k_B \left(1 + \cos 2kt \cdot \ln \tan kt\right) \tag{20}$$

und deren Vorzeichen an der Stelle $kt = \pi/4$,

$$\frac{d^2\Delta S}{dt^2}\left(\pi/(4k)\right) = -4k^2 k_B < 0. \tag{21}$$

Da dieser Wert kleiner Null ist, beträgt die Entropie im Maximum

$$\Delta S\left(\pi/(4k)\right) = k_B \ln 2, \tag{22}$$

welches zugleich der korrekte Wert für ein beliebiges abgeschlossenes Zweizustandssystem ohne dissipative Effekte ist. Im Maximum bzw. Minimum des zeitlichen Verlaufs in Abbildung 2 wird auch der Zustand höchster Entropieänderung erreicht. Daher wurde letztere in relativen Einheiten zusätzlich zu den Änderungsraten miteingezeichnet. Das Maximum bzw. Minimum des zeitlichen Verlaufs ist zugleich der Punkt größter Wechselwirkung, weil zu diesem Zeitpunkt genauso viele Spins im Zustand 1 wie im Zustand 2 sind. Danach sinkt die Entropie wieder auf ihren ursprünglichen Wert ab, wobei wir wie gesagt von einem abgeschlossenen System ausgegangen sind. In Wirklichkeit wird natürlich kein hundertprozentiger Spinflip erreicht.

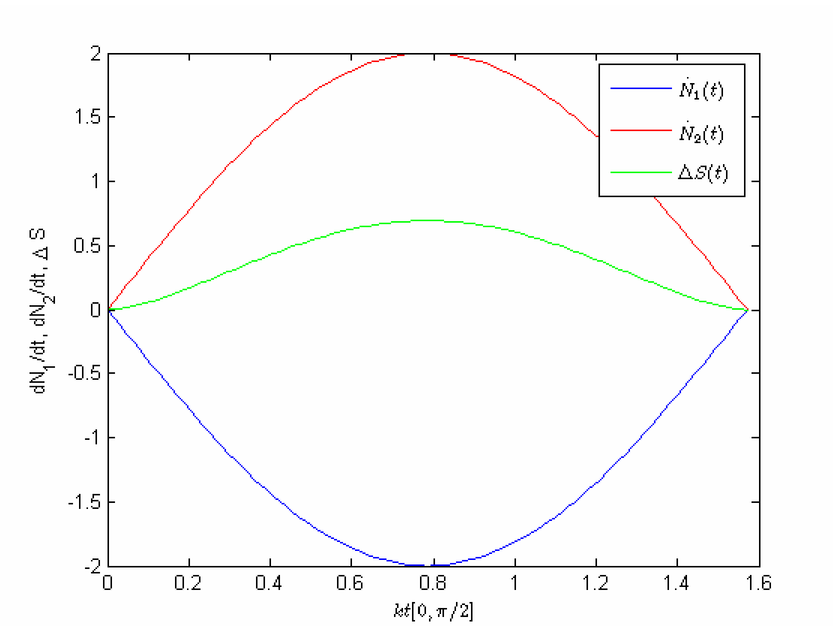

Abbildung 2. Änderungsraten der Teilchenzahlen und Entropieänderung

Wie ist dieses Ergebnis nun zu interpretieren? Der Spinzustand 2 frißt in diesem Räuber-Beute-System den Zustand 1 sozusagen komplett auf. Falls die Spins nicht wieder von selbst rekombinieren, d.h. in ihren ursprünglichen Zustand zurückkippen, bleibt das System stabil in diesem Zustand bestehen. In der Regel muß aber zur Aufrechterhaltung der Spinausrichtung ein starkes Magnetfeld anliegen, denn Ungleichgewichtsprozesse tendieren dazu, in ihren Grundzustand zurückzukehren. Es zeigt sich außerdem, daß aus Erhaltungsgründen die beiden Übergangsraten exakt gleich sein müssen. Diese können sich also erst ab einem System mit mehr als zwei Zuständen voneinander unterscheiden. Da die Gesamtenergie eine Erhaltungsgröße ist, basieren all die genannten Prozesse auf einem Energietransfer. Derjenige, der die Energie aufnimmt, ist definitionsgemäß der Räuber, der, der sie abgeben muß, die Beute. Falls wir es mit einem zyklischen System zu tun haben, können sich die Rollen von Räuber und Beute im Laufe ihrer zeitlichen Entwicklung im energetischen Sinne vertauschen. Wir führen daher nachfolgend unser Zweizustandsmodell in eine Räuber-Beute-Beziehung über.

Durch Quadrieren der Gl. (1) können wir zeigen, daß sich die Kreisgleichung

$$N_1^2 + N_2^2 = N_0^2 - 2N_1N_2 = N_0^2\left(\cos^4 kt + \sin^4 kt\right) \tag{23}$$

mit Mittelpunkt Null und Radius $N_0\sqrt{\cos^4 kt + \sin^4 kt}$ in eine Kreisgleichung mit Radius $(N_0/2)\sqrt{1+\cos 4kt}$ um den Mittelpunkt (N_0, N_0) transformieren läßt, also nach einer Hauptachsentransformation auf die Gestalt

$$(N_1 - N_0)^2 + (N_2 - N_0)^2 = N_0^2 - 2N_1N_2 \tag{24}$$

gebracht werden kann. Wir addieren dazu auf beiden Seiten der Gl. (23) die folgenden Terme:

$$N_1^2 - 2N_1N_0 + N_0^2 + N_2^2 - 2N_2N_0 + N_0^2 = 3N_0^2 - 2N_1N_2 - 2(N_1 + N_2)N_0. \tag{25}$$

Nach Einsetzen von Gl. (1) auf der rechten Seite von Gl. (25) folgt daraus Gl. (24). Damit wären die Lösungen in ein zyklisches Räuber-Beute-System mit Fixpunkt (N_0, N_0) überführt.

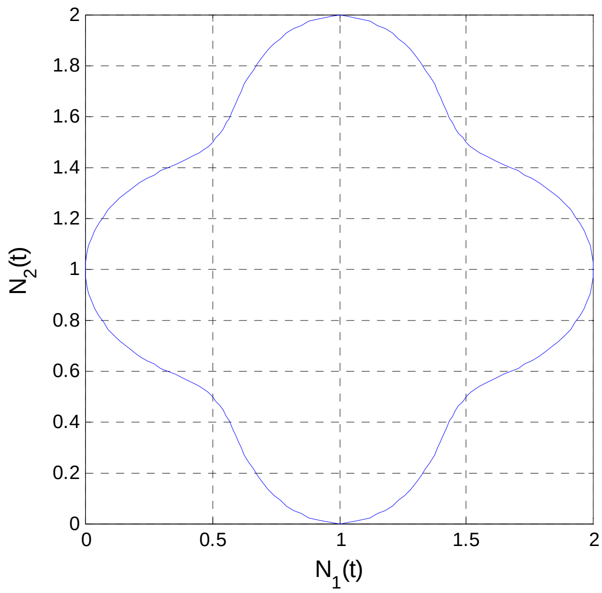

Abbildung 3. Konturplot der Lösungen mit Entropiedellen

Sie sind als Konturplot in einem kartesischen Koordinatensystem in Einheiten von N_0 in Abbildung 3 dargestellt. Darin erkennt man klar die Entropiedellen im Schnittpunkt mit der

Diagonalen des ersten Quadranten. Im Punkt $(0, N_0)$ stirbt der Zustand 1, d.h. die Beute, aus, im Punkt $(N_0, 0)$ der Zustand 2, also die Räuber. Ein Räuber-Beute-System kann schon aus rein physikalischen Gründen niemals eine Kreistrajektorie sein, weil es in diesem Fall nicht den Entropieüberlegungen gerecht würde. Der Radius ist eine zeitlich veränderliche Funktion, die proportional zur Systemwirksamkeit ist. Allerdings beschränken sich die reellen Lösungen auf einen Radius N_0 um den Kreismittelpunkt. Das sehen wir auch daran, würden wir das System zurück in den Koordinatennullpunkt transformieren. Die Größen N_1 und N_2 können nicht negativ werden, es sei denn, man setzt die Gln. (10) ins Komplexe fort, d.h.

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -2ik\sqrt{N_1 N_2}, \\ \frac{dN_2}{dt} &= 2ik\sqrt{N_1 N_2}, \end{aligned} \tag{26}$$

und behandelt auch die Lösungen als komplexe Größen. Diese Lösungen haben dann aber keine physikalische Bedeutung mehr, denn wenn einer der beiden Zustände ausgestorben ist, gibt es keine Fortsetzung des Zweizustandssystems. Dann gilt eine der beiden Gleichungen (11) für die weitere zeitliche Entwicklung der noch verbliebenen Lösung. Nichtsdestotrotz sind alle Bedingungen eines Räuber-Beute-Systems erfüllt, solange es eben existiert. Ein System mit nur noch einem Zustand kann definitionsgemäß kein Räuber-Beute-System sein.

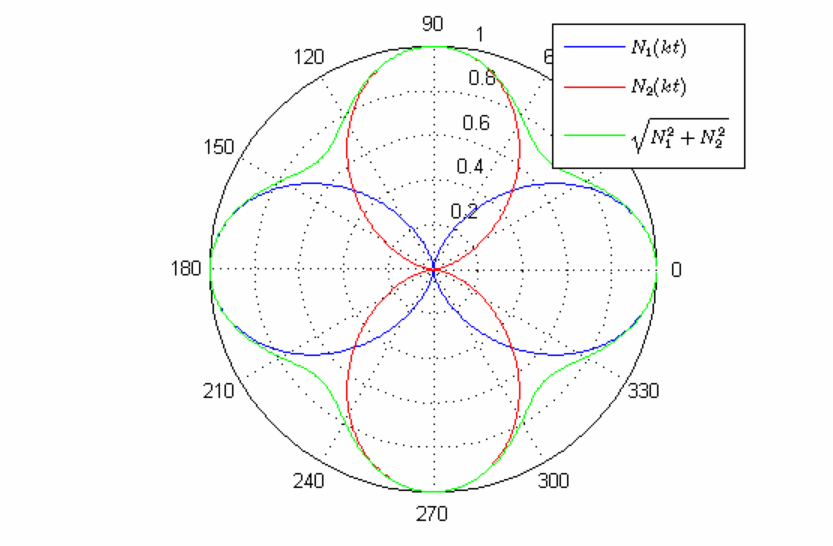

Abbildung 4. Lösungen und deren Betragsquadrat als Funktionen des Winkels

Eine besondere Bedeutung in solchen Systemen kommt der Phase φ zu, weil sich die beiden Lösungen naturgemäß in ihren Phasen unterscheiden müssen, um sich zu Eins addieren zu können. Dieser Phasenunterschied drückt sich zunächst im Winkelverlauf der beiden Teilchenzahlen aus, wie wir dies in Polarkoordinatendarstellung in Abbildung 4 dargestellt haben. Der Phasenunterschied beträgt in unserem Zweizustandsmodell $\pi/2$. Aus dem Verlauf des Betragsquadrats geht außerdem hervor, daß es sich um keine reine Kreisbewegung handeln kann, bei der der Radius vom Winkel unabhängig ist. Der zeitliche Verlauf des Phasenwinkels ist zusammen mit dem Wurzelmittelwert des Betragsquadrats noch einmal in Abbildung 5 dargestellt. Trägt man die Lösungen hingegen nicht gegen den Winkel auf, sondern gegen die Phase, so ergeben sich im Polardiagramm die »Kleeblattfiguren« gemäß Abbildung 6.

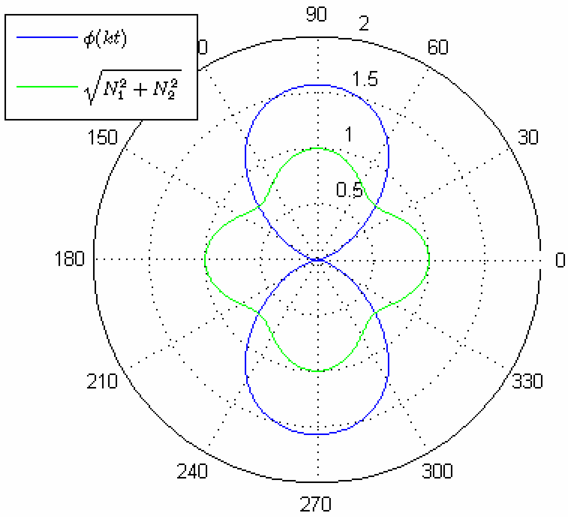

Abbildung 5. Winkelabhängigkeit der Phase und des Betragsquadrats

Damit ist bewiesen, daß sich jedes abgeschlossene Zweizustandssystem als Räuber-Beute-Beziehung beschreiben läßt, was eigentlich eine natürliche Konsequenz aus dem Energieerhaltungssatz ist und auch für abgeschlossene Systeme mit mehr als zwei Zuständen gilt, auch wenn wir das hier nicht in voller Allgemeinheit gezeigt haben.

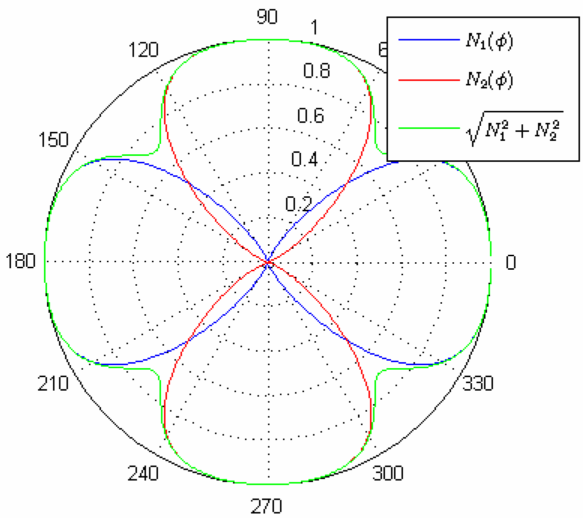

Abbildung 6. Abhängigkeit der Lösungen und des Betragsquadrats von der Phase

Räuber-Beute-Systeme finden noch vielfach andere Anwendungen, in der Wirtschaft, im Finanz- und Kriegswesen, in der Evolution und der Kosmologie und sogar in den sozialen Sicherungssystemen. Da jede Sinusfunktion sich als Sinusquadrat des halben Winkels darstellen läßt und jedes Sinusquadrat sich umgekehrt als Sinus des doppelten Winkels, lassen sich theoretisch alle periodischen Kreisfunktionen in ein Räuber-Beute-System überführen. So wie bei einer elektromagnetischen Welle die Energie stets zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Feld hin und her wechselt, stellen auch alle energetischen Niveaus eines Atoms oder Moleküls Zwei- oder Mehrzustandsmodelle dar. Energie kann nur quantisiert von einem Zustand in den andern abgegeben werden, d.h. unsere Zustandsbeschreibung ist universell für sämtliche Arten von Wechselwirkungen von quantenmechanischer oder elektromagnetischer Natur. Damit ist man einer Weltformel schon recht nahe gekommen.