

A. Thermodynamik magnetischer Systeme

1 A.1 Thermodynamische Potentiale

2 A.2 Magnetische Modellsysteme

A.1 Thermodynamische Potentiale

(a) "kondensierte Materie"

(i) thermodynamische Variable

- Temperatur T
- Druck P
- Volumen V
- Entropie S
- Teilchenzahl N

(ii) thermodynamische Potentiale in ihren natürlichen Variablen

- innere Energie

$$E = E(S, V)$$

- freie Energie (Helmholtz free energy)

$$F = F(T, V) = E - TS$$

- Enthalpie

$$H = H(S, P) = E + PV$$

- freie Enthalpie (Gibbs free energy)

$$G = G(T, P) = H - TS$$

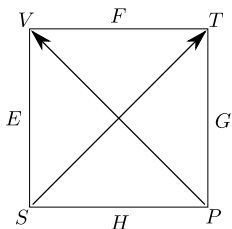
es gilt die **Grundgleichung der Thermodynamik**:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$$

$$dE = TdS - PdV$$

die **thermodynamischen Variablen** (T, S, P, V) erhält man über geeignete erste Ableitungen der **thermodynamischen Potentiale** (E, F, G, H)

das **Maxwell-Quadrat** faßt diese ersten Ableitungen der Potentiale nach den natürlichen thermodynamischen Variablen zusammen:



zum Beispiel:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

(iii) 'response'-Funktionen

zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach ihren natürlichen Variablen

diese Größen sind experimentell gut zugänglich

- **Wärmekapazitäten** bei konstantem V (C_V) bzw. P (C_P)

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

- isotherme (κ_T) bzw. adiabatische (κ_S) **Kompressibilitäten**

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S$$

- **thermischer (isobarer) Ausdehnungskoeffizient** α_P

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)$$

- **isochorer Spannungskoeffizient** β_V

$$\beta_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{P} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)$$

es lassen sich **exakte** Relationen zwischen den 'response' Funktionen herleiten (vgl. LVA "Statistische Physik I"), wie zum Beispiel

$$\kappa_T(C_P - C_V) = TV\alpha_P^2 \quad C_P(\kappa_T - \kappa_S) = TV\alpha_P^2$$

Hinweise:

- System heißt **thermisch stabil**, wenn $C_X > 0$
System heißt **mechanisch stabil**, wenn $\kappa_X > 0$
'response'-Funktionen ermöglichen somit Rückschlüsse auf die thermische, mechanische, ... Stabilität des Systems
- Vorzeichen der 'response'-Funktionen geben Information über das konkave bzw. konvexe Verhalten der thermodynamischen Potentiale als Funktionen ihrer thermodynamischen Variablen
- $G(T, P)$ ist **konkav** in T und P , da

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -V\kappa_T \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{1}{T}C_P \leq 0$$

- $F(T, V)$ ist **konkav** in T und **konvex** in V , da

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{V\kappa_T} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{1}{T}C_V \leq 0$$

(b) magnetische Systeme

- Einführung zweier neuer thermodynamischer Variablen:
 - M – Magnetisierung
 - H_m – äußeres magnetisches Feld (später als H bezeichnet)
- zugrundeliegende Annahme: Druck und Volumen spielen keine Rolle

Frage zu Beginn: wie kann man die **Grundgleichung der Thermodynamik** auf magnetische Systeme erweitern (vgl. Ref. [1.1, 1.2])

in der Literatur werden **zwei äquivalente Formulierungen** verwendet:

(a)

$$dE_a = TdS - MdH_m$$

(b)

$$dE_b = TdS + H_m dM$$

diese Gleichung wird in dieser Lehrveranstaltung verwendet

entspricht einer formalen Ersetzung $V \rightarrow -M$ und $P \rightarrow H_m$

ähnlich wie bei den Flüssigkeiten gilt nun (vgl. Ref. [1.1]):

(i) thermodynamische Variable

- Temperatur T
- Feld H_m
- Magnetisierung M
- Entropie S
- Teilchenzahl N

(ii) thermodynamische Potentiale in ihren natürlichen Variablen

- innere Energie

$$E = E(S, M)$$

- freie Energie (Helmholtz free energy)

$$F = F(T, M) = E - TS$$

- Enthalpie

$$H = H(S, H_m) = E - H_m M$$

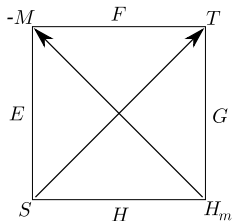
- freie Enthalpie (Gibbs free energy)

$$G = G(T, H_m) = H - TS$$

die **thermodynamischen Variablen** (T, S, H, M) erhält man über geeignete erste Ableitungen der **thermodynamischen Potentiale** (E, F, G, H):

- **innere Energie:** $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_M$ $H_m = \left(\frac{\partial E}{\partial M}\right)_S$
- **freie Energie:** $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_M$ $H_m = \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T$
- **freie Enthalpie:** $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H_m}$ $M = -\left(\frac{\partial G}{\partial H_m}\right)_T$
- **Enthalpie:** $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{H_m}$ $M = -\left(\frac{\partial H}{\partial H_m}\right)_S$

das **Maxwell-Quadrat** faßt diese ersten Relationen zusammen:
zum Beispiel:



$$H_m = + \left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_T$$

$$-M = \left(\frac{\partial G}{\partial H_m} \right)_T$$

(iii) 'response'-Funktionen

zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach ihren natürlichen Variablen

diese Größen sind experimentell gut zugänglich

- **Wärmekapazitäten** bei konstantem M (C_M) bzw. H_m (C_{H_m})

$$C_M = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_M \quad C_{H_m} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{H_m}$$

- isotherme (χ_T) bzw. adiabatische (χ_S) **Suszeptibilitäten**

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H_m} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H_m^2} \right)_T \quad \chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H_m} \right)_S = - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial H_m^2} \right)_S$$

- **thermischer Magnetisierungskoeffizient** α_{H_m}

$$\alpha_{H_m} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_m}$$

es lassen sich **exakte** Relationen zwischen den 'response'-Funktionen herleiten (vgl. Ref. [1.1]), wie zum Beispiel

$$\chi_T(C_{H_m} - C_M) = T\alpha_{H_m}^2 \quad C_{H_m}(\chi_T - \chi_S) = T\alpha_{H_m}^2$$

Hinweise:

- (i) die C_X und χ_X können nun auch **negativ** sein
- (ii) **daher:** konvexes und konkaves Verhalten der thermodynamischen Potentiale als Funktionen ihrer thermodynamischer Variablen ist *a priori* nicht mehr garantiert
- (iii) es gilt aber:
läßt sich die Hamilton-Funktion, \mathcal{H} , des Systems in der Form

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - MH_m \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \mathbf{M}\mathbf{H}_m$$

schreiben, dann ist (vgl. Ref. [1.1]):

- $G(T, H_m)$ konkav in T und in H_m
- $F(T, M)$ konkav in T und konvex in M

A.2 Magnetische Modellsysteme

(a) Ising Spin-1/2 System

eingeführt von Ising & Lenz (1925) – Ref. [1.3]

- das System besteht aus N klassischen Spins, s_i (mit $i = 1, \dots, N$), die auf einem regelmäßigen D -dimensionalen Gitter angeordnet sind; D ist dabei die **Dimension** des Systems
- die beiden möglichen Einstellungen der Spins sind durch $s_i = \pm 1$ gegeben, $i = 1, \dots, N$
- es handelt sich also um ein **diskretes** Modell, d.h. die Zahl der Punkte im Phasenraum ist abzählbar
- das System wird durch die **Hamiltonfunktion** \mathcal{H} beschrieben

$$\mathcal{H} = -J \sum_{ij; i < j}' s_i s_j - H_m \sum_i s_i$$

Bemerkungen:

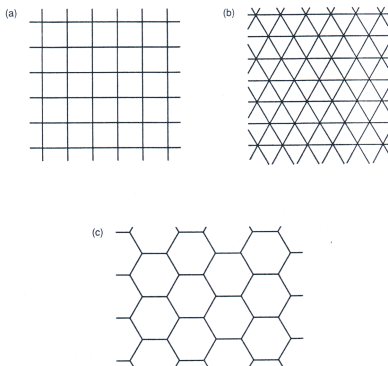
- J wird als **Austauschenergie (Kopplungskonstante)** bezeichnet
 - $J = 0$... Paramagnet
 - $J < 0$... antiparallele Einstellung der Spins bevorzugt
 - $J > 0$... parallele Einstellung der Spins bevorzugt
- H_m ist das externe Magnetfeld

- oft wird die Wechselwirkung zwischen den Spins auf die nächsten Nachbarn eingeschränkt
formale Schreibweise: $\sum_{ij; i < j} \rightarrow \sum_{\langle ij; i < j \rangle}$
- mögliche Erweiterung: "abstandsabhängige" Kopplungskonstanten $J^{(1)}, J^{(2)}, \dots$
- obwohl die Abstände der Spins untereinander nicht in die Hamiltonfunktion \mathcal{H} eingehen, ist für $D \geq 2$ die Gestalt des Gitters für die thermodynamischen Eigenschaften doch sehr wesentlich

Eigenschaften des Ising Spin-1/2 Systems:

- $D = 1$:
 - lineare Kette (evtl. mit periodischen Randbedingungen)
 - geschlossene Ausdrücke für die thermodynamischen Eigenschaften lassen sich relativ leicht herleiten (vgl. "Ergänzungen zu Kapitel 1")
 - ein 'kritischer Punkt' existiert bei $T_c = 0$
- $D = 2$:
 - analytische Lösung des Problems wurde von Onsager (1944; Ref. [1.4]) für nächste-Nachbar-Wechselwirkung und ein quadratisches Gitter bei $H_m = 0$ hergeleitet (vgl. Ref. [1.5, 1.6, 1.7, 1.8])
 - thermodynamische Potentiale lassen sich durch geschlossene, allerdings sehr komplexe Ausdrücke angeben

- es ergibt sich ein nicht-triviales kritisches Verhalten, d.h. $T_c > 0$
- für alle anderen zwei-dimensionalen Ising-Modelle (also: nicht-quadratisches Gitter und/oder $H_m \neq 0$) müssen zur Berechnung der Systemeigenschaften numerische (Näherungs-)Verfahren oder Simulationen herangezogen werden
- Beispiele für zwei-dimensionale Geometrien für Ising-Modelle:



(a): Quadratgitter, (b): Dreiecksgitter, (c): Honigwabengitter;
aus Ref. [1.7].

- $D = 3$:

- es tritt – je nach Systemparametern und Gittergeometrie – eine komplexe Vielfalt an Phasenverhalten auf
- zur Berechnung der Systemeigenschaften müssen numerische (Näherungs-)Verfahren oder Simulationen herangezogen werden

eine ausführliche Diskussion der Fälle $D = 1$ und $D = 2$ ist in den "Ergänzungen zu Kapitel 1" zusammengefaßt

(b) Ising Spin-1 System

- das System besteht aus N klassischen Spins, s_i (mit $i = 1, \dots, N$), die auf einem regelmäßigen D -dimensionalen Gitter angeordnet sind
- die drei möglichen Spineinstellungen der Spins sind durch $s_i = -1, 0, +1$ gegeben, $i = 1, \dots, N$
- die allgemeinste Form der Hamilton-Funktion \mathcal{H} , die das System beschreibt, ist durch folgenden Ausdruck gegeben

$$\mathcal{H} = -J \sum'_{\langle ij \rangle} s_i s_j - J^{(a)} \sum'_{\langle ij \rangle} s_i^2 s_j^2 - J^{(b)} \sum_i s_i^2 - J^{(c)} \sum'_{\langle ij \rangle} (s_i^2 s_j + s_i s_j^2) - H \sum_i s_i$$

- je nach Systemparametern und Gittergeometrie tritt ein reichhaltiges Phasenverhalten auf

Literatur

- 1.1 H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press (Oxford, 1971).
- 1.2 C. Kittel, *Elementary Statistical Physics*, Wiley (New York, 1958).
- 1.3 E. Ising, Z. Phys. **31**, 253 (1925).
- 1.4 L. Onsager, Phys. Rev. **65**, 117 (1944).
- 1.5 K. Huang, *Statistical Mechanics*, Wiley (New York, 1987), 2. Auflage.
- 1.6 R.J. Baxter, *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*, Academic Press (London, 1989).
- 1.7 J.M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions* Clarendon Press (Oxford, 1992).
- 1.8 T. Garschall, Projektarbeit aus "Statistischer Physik", TU Wien (2009); (vgl. <http://smt.tuwien.ac.at/extra/teaching/statphys2/garschall.pdf>).