

# 1. Thermodynamik magnetischer Systeme

## 1 1.1 Thermodynamische Potentiale

## 2 1.2 Magnetische Modellsysteme

# 1.1 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)

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

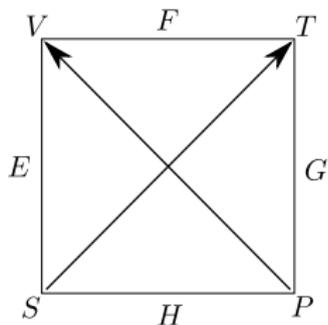
es gilt die **Grundgleichung der Thermodynamik**:

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

$$dE = TdS - PdV$$

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 ( $\kappa_T$ ) bzw. adiabatische ( $\kappa_S$ ) **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**  $\alpha_P$

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

- **isochorer Spannungskoeffizient**  $\beta_V$

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

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)

$$dE_b = TdS + H_mdM$$

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

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

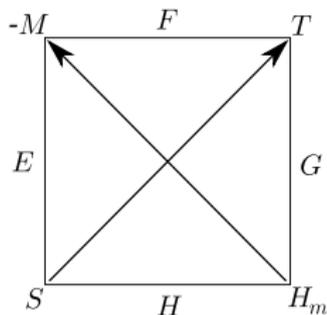
- freie Enthalpie (Gibbs free energy)

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

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 ( $\chi_T$ ) bzw. adiabatische ( $\chi_S$ ) **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**  $\alpha_{H_m}$

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

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  $\chi_X$  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  $M$

## 1.2 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:**

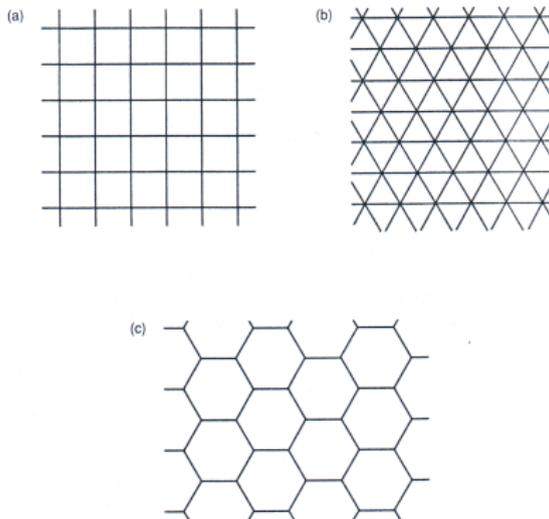
- $J$  wird als **Austauschenergie (Kopplungskonstante)** bezeichnet
  - $J = 0$  ... Paramagnet
  - $J < 0$  ... antiparallele Einstellung der Spins bevorzugt
  - $J > 0$  ... parallele Einstellung der Spins bevorzugt
- $H_m$  ist das externe Magnetfeld

- 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>).