4 Klassische Systeme im thermischen Gleichgewicht

4.1 Elemente der Statistischen Physik

4.1.1 Klassische Systeme mit vielen Freiheitsgraden

(A) mechanisches System mit

$$N \sim N_A = 6{,}023 \cdot 10^{23} \quad \text{Teilchen}$$

- Valenzelektronen der Atome einer Flüssigkeit
- Moleküle eines realen Gases
- Kristallionen eines Gitters

Zustandsraum:

6N-dimensionaler Phasenraum

Zustand: $(q,p) = (q_1, \ldots, q_{3N}, p_1, \ldots, p_{3N})$

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \sum_{i=1}^{N} V(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} W(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

Hamilton-Operator bzw. -<u>Funktion</u>

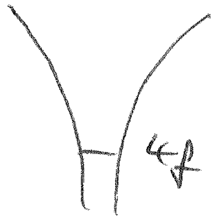
Hamiltonsche Bewegungsgleichungen

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

(B) System aus $\mathcal{O}(10^{23})$ klassischen Spins, klassische magnetische Momente

Bsp: Gd $4f^7$

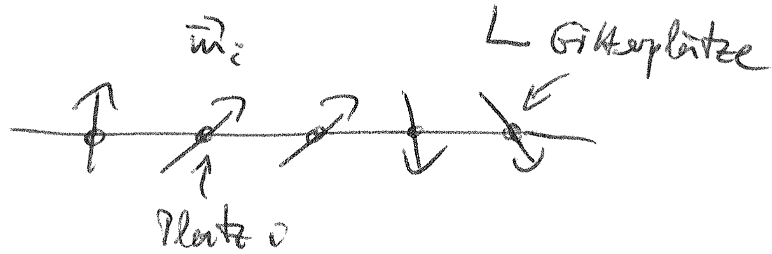
Hundsche Regel



$\cancel{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$ $S = 7\cdot\frac{1}{2} \gg \frac{1}{2}$, "klassisch"

magnetisches Moment $\vec{m} = g\cdot\mu_B \vec{S}$

Gd-Festkörper:



Zustand des magnetischen Systems: $(\vec{S}_1, \ldots, \vec{S}_L)$

Hamilton-Operator bzw. -Funktion

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij}\, \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B \vec{B} \sum_i \vec{S}_i$$

Austausch-Kopplung

externes Magnetfeld

Klassisches <u>Heisenberg-Modell</u>

(c) Modell für $O(1000)$ Händler am Finanzmarkt

"Zustand" eines Händlers i:

$+1$: will kaufen
-1 : will verkaufen
$S_i = \pm 1$

"Herdentrieb": Kauf / Verkaufsdispositionen orientiert sich an den "Nachbarhändlern"

$$\begin{array}{ccc} & +1 & \\ +1 & ? & -1 \\ & +1 & \end{array}$$

$$-\sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$$

$J_{ij} = 1$ für n.N.

"globale Marktlage": $-B \sum_i S_i$

<u>Ising-Modell</u>

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} S_i S_j - B \sum_i S_i$$

Zustand: $(S_1, \dots, S_L)$ mit $S_i = \pm 1$

diskreter Zustandsraum

- physikalisch: Modell mit diskreten (stark anisotropen) Spins
- <u>das</u> Demonstrationsmodell der stat. Physik schlechthin!

Probleme bzw. Aufgaben

1) Präparation des Systems z. Zt. $t = t_1$
2) (Aufstellen und) Lösen der Bewegungsgleichungen
3) Bestimmung der Observablen aus dem Systemzustand z. Zt. $t = t_2$

4.1.2 Makrozustände

(A) fehlende mikroskopische Kontrolle

keine oder nur unzureichende (experimentelle sowie theoretische!) Kontrolle über den Mikrozustand des Systems aufgrund seiner Komplexität

Bsp: magnetischer Zustand eines Gd-Festkörpers
Präparation von $O(10^{23})$ magn. Momenten ?

(B) vollständige makroskopische Kontrolle

vollständige Kontrolle dagegen über makroskopische Parameter, thermodynamische Zustandsgrößen

Bsp: $p, V, N, E_{tot}, \kappa, \chi, B, T, S, F, \ldots$

Zustandsgrößen können (direkt oder indirekt) kontrolliert verändert werden

- thermischer Kontakt (Wärmezufuhr)
- mechanischer Kontakt (Verrichten Arbeit)
- Wände (Kontrolle der Teilchenzahl)
- etc.

(C) <u>Zustandsgleichungen</u>

fester Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen

→ bestimmte Anzahl unabhängiger Zustandsgrößen

<u>Dimension des Zustandsraums</u>

<u>Bsp:</u> ideales einatomiges Gas

unabhängig kontrollierbar: 3 Größen,

z.B. p, N, T

davon abhängig: alle anderen Zustandsgrößen

im Bsp: $V, S, \chi, \ldots$

fixiert durch <u>Zustandsgleichungen</u>

~~Bsp~~: $pV = N k_B T$

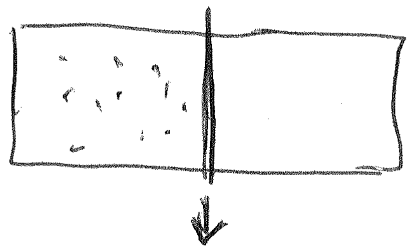
(D) Makrozustände

Makrozustand: vollständige Information über die kontrollierbaren Eigenschaften des Systems

gegeben durch vollständigen Satz von Zustandsgrößen (Bsp: p, N, T)

beschreibt ein System nur im thermodynamischen Gleichgewicht

Bsp: freie Expansion eines idealen einatomigen Gases



Im TD GG legt die Angabe von E, V, N z.B. p fest

Makrozustand bzw. TD GG:
Zustand des Systems, der sich "von allein" nach "hinreichend langer Zeit" einstellt
(Thermodynamik: statische Theorie)

TD Prozesse werden quasistatisch ausgeführt, d.h. das System bleibt stets im GG

(E) Hauptsätze der Thermodynamik

- <u>Temperatur</u> ist (neben der inneren Energie) immer eine Zustandsgröße (andere hängen vom speziellen System ab)
- Energieerhaltung
- <u>Entropie</u> ist immer eine Zustandsgröße

Ziel des Kapitels:

mikroskopische Theorie

$\downarrow$ statistische Physik

makroskopische Zustandsgleichungen

hier: Ising-Modell

numerische Methoden:

- Transfermatrixmethode
- Mean-Field-Theorie
- Klassisches Monte-Carlo ⟸ !

Java-Applet: http://www.uni-wuerzburg.de/de/institute_einrichtungen/institut_fuer_theoretische_physik_und_astrophysik/

theoretische_physik_iii/tp_iii/applets

Diskussion des Ising-Modell-Applets.

<u>fehlende mikroskopische Kontrolle</u>

2^L Mikrozustände

$L = 256 \times 256 = 65536$ Plätze

1 Mikrozustand speichern $\hat{=}$ 65000 Bit (✓)

alle Mikrozustände speichern ?

$2^{65000} \simeq (2^{10})^{6500} \simeq (10^3)^{6500} \simeq 10^{20000}$ Zustände (?)

<u>vollständige makroskopische Kontrolle</u>

Zustandsgrößen:

$$E = -\sum_{ij} J_{ij} s_i s_j - B \sum_i s_i$$

L = Anzahl der Spins

$M = \sum_i s_i$ Gesamtmoment

$m = M/L$ Magnetisierung

B externes Feld (nicht im Applet)

T, S ... immer

typische Kontrollparameter für adiabatische Prozesse

T, B, L

Zustandsgleichungen

Gesamtmoment $M = M(T, L)$

zweidimensionaler Zustandsraum

also: $E = E(T, L)$

oder: $E = E(M, L) = E(T, M)$

weiterer Kontrollparameter B

(unabhängig von L, T einstellbar!)

$M = M(T, L, B)$ dreidimensionaler Zustandsraum

$E = E(T, L, B)$

Bestimmung der Zustandsgleichungen:

Aufgabe der Statistischen Physik

Makrozustand:

gegeben durch (T, L, B) (oder: (M, L, B), (E, L, B), ..)

hier: M, L, B, es sei $B = 0$, L fest

Bsp.: $M = 0 \;\hat{=}\; (+1, +1, -1, +1, -1, -1, -1, +1)$

$M = 0 \;\hat{=}\; (-1, +1, -1, +1, -1, +1, +1, -1)$

verschiedene Mikrozustände gehören zu einem Makrozustand

Makrozustand $\overset{?}{\hat{=}}$ mit festen Zustandsgrößen verträglicher Satz von Mikrozuständen im App:

$B=0$, T, L fest

M ist eine fluktuierende Zustandsgröße
(siehe kleines System), ebenfalls: E

aber: im TD Limes (großes L) sind die
Fluktuationen nicht relevant, M, E "fest"

App: $m = 0.9$ (± 0.01) für $T = 0.9 \times T_c$

$\rightarrow$ feste Zustandsgrößen, feste Relationen zwischen
den Zustandsgrößen nur

für Makrozustände
im TD Limes
für Systeme im TD GG !

4.1.3 Shannon - Information

genauer Zusammenhang zwischen Mikro- und
Makrozuständen ?

Mikrozustände $k = 1, \dots, M$

Makrozustand: Satz von Mikrozuständen k
mit WK p_k
(Mikrozustand k liegt mit WK p_k vor)

TD GG: Makrozustand maximaler Unkenntnis über die mikroskopischen Freiheitsgrade

quantitatives Maß für die Unkenntnis über ein System, dessen Zustände k mit WK p_k vorliegen:

Shannon-Information

$$S(p_1,\dots,p_n) = -\sum_{k=1}^{n} p_k \ln p_k = -\langle \ln p_k \rangle$$

mittlerer Neuigkeitswert

Eigenschaften:

- $S(p_1,\dots,p_n) \geq 0$

- sei $p_k = 1$ für $k = k_0$

  (Mikrozustand k_0 liegt mit Sicherheit vor)

  dann ist $p_k = 0 \quad \forall\, k \neq k_0 \quad (\sum_k p_k = 1)$

  und

  $$S(p_1,\dots,p_k) = 0 \qquad (x \ln x \to 0 \text{ f. } x \to 0)$$

- Beitrag von k klein für

  $p_k \to 1$ (nur geringe Unkenntnis)

  oder für

  $p_k \to 0$ (k unwichtig für Mittelwert)

– bei gleichwahrscheinlichen Mikrozuständen ist

$$\sigma(p_1,\dots,p_n) = \sigma(1/n,\dots,1/n) = -\sum_{k=1}^{n} \frac{1}{n} \ln\frac{1}{n} = \ln n$$

monoton wachsend mit n

– $\sigma(p_1,\dots,p_n)$ stetige Funktion

– $\sigma(p_1,\dots,p_n) = \sigma(p, p_3,\dots,p_n) + p\cdot\sigma(p_1/p, p_2/p)$

für $p = p_1 + p_2$ Additivität (Aufteilung in Klassen)

$\boxed{\text{Monotonie, Stetigkeit, Additivität bestimmen } \sigma(p_1,\dots,p_n) \text{ eindeutig!}}$

Bsp: Ising-Modell, $L=3$

k	p_k	$-\ln p_k$	p_k	$-\ln p_k$	p_k	$-\ln p_k$	p_k	$-\ln p_k$
↑↑↑	1	0	1/8	ln 8	1/2	ln 2	1/8	ln 8
↑↑↓	0	∞	1/8	ln 8	0	∞	1/8	ln 8
↑↓↑	0	∞	1/8	ln 8	0	∞	1/8	ln 8
↑↓↓	⋮	⋮	⋮		⋮		1/8	ln 8
↓↑↑							0	∞
↓↑↓							0	∞
↓↓↑					0	∞	0	∞
↓↓↓	0	∞	1/8	ln 8	1/2	ln 2	1/2	ln 2
σ	0		$3\cdot\ln 2$		$\ln 2$		$2\ln 2$	

↑

Makrozustand maximaler Unkenntnis

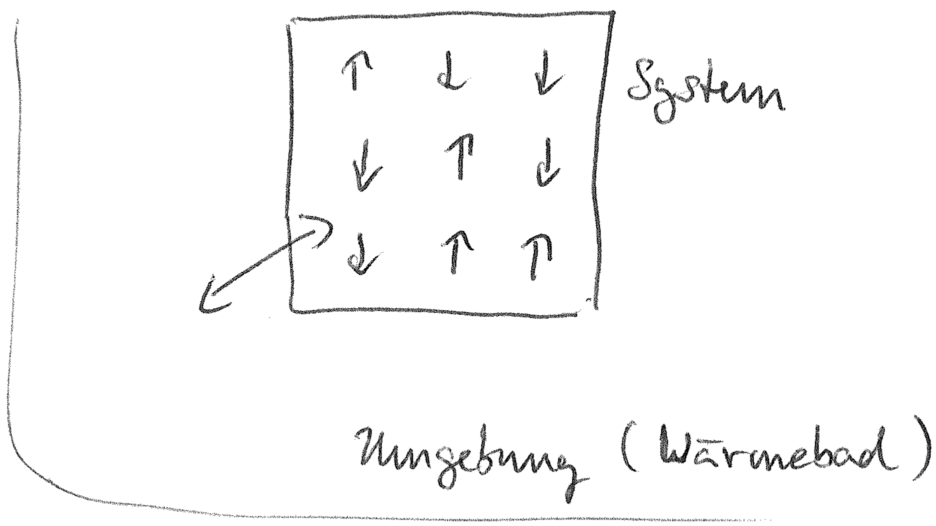
Postulat der Statistischen Physik:

Im TD GG befindet sich das System in dem Makrozustand, der durch p_k's gegeben ist, die $G = G(p_1, \ldots, p_n)$ maximieren, wobei Nebenbedingungen zu beachten sind!

4.1.4 Kanonische Gesamtheit

TD GG für gegebenes E
(und, z.B. für das Ising-Modell, B und L)

E fluktuiere (B und L sind fest)



<u>thermischer Kontakt:</u> Energieaustausch mit Umgebung auf mikroskopischer Ebene

$E = \langle E \rangle$ gegeben

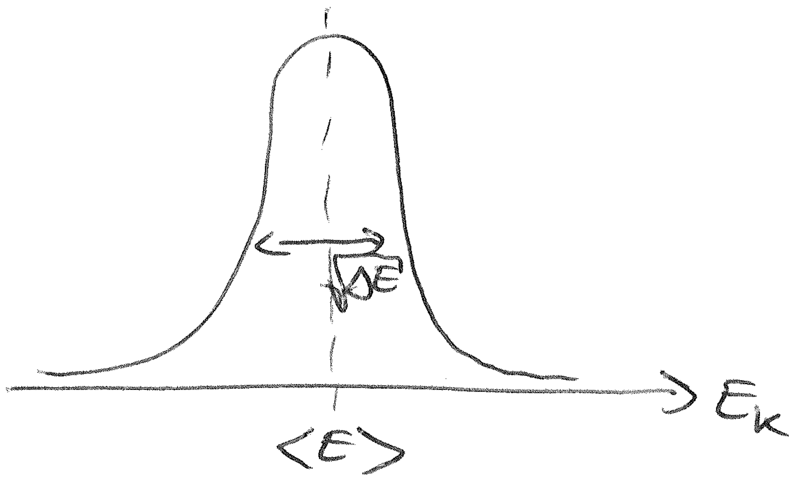
Fluktuationen:

$$\sqrt{\Delta E} = \sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}$$

es gilt

$$\boxed{\sqrt{\Delta E} / \langle E \rangle \to 0 \quad \text{für } L \to \infty}$$

(zentrales Resultat der Statistischen Physik)



E_k: Energie des Mikrozustands k

(Bsp: $k = (S_1, \ldots, S_L)$, $E = -\sum_{ij} J_{ij} S_i S_j - B \sum_i S_i$)

$$\langle E \rangle = \sum_k p_k E_k$$

Energie des Systems im Makrozustand $\{(k, p_k)\}$

$p_k = ?$ im TD GG ?

TD GG $\hat{=}$ maximale Unkenntnis

$$\sigma(p_1, \dots, p_n) \stackrel{!}{=} \max$$

Lagrange-Parameter

NB 1: $\sum_k p_k = 1$ λ_0

NB 2: $\sum_k p_k E_k = E$ λ_1

also:

$$-\sum_k p_k \ln p_k - \lambda_0 \sum_k p_k - \lambda_1 \sum_k p_k E_k \stackrel{!}{=} \max$$

$$\Rightarrow \quad 0 = \frac{\partial}{\partial p_k}(\dots)$$

$$\Rightarrow \quad 0 = -\ln p_k - 1 - \lambda_0 - \lambda_1 E_k$$

$$\Rightarrow \quad p_k = e^{-1-\lambda_0}\, e^{-\lambda_1 E_k}$$

$$\boxed{p_k = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_k}}$$

mit Z: Zustandssumme

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ inverse Temperatur

$e^{-\beta E_k}$: Boltzmann-Faktor

Die Lagrange-Parameter sind aus den NB'en zu bestimmen:

$$1 = \sum_k p_k = \sum_k \frac{1}{Z} e^{-\beta E_k}$$

also:

$$\boxed{Z = \sum_k e^{-\beta E_k}}$$

<u>kanonische Zustandssumme</u>

und

$$E = \langle E \rangle = \sum_k p_k E_k = \frac{1}{Z} \sum_k e^{-\beta E_k} E_k$$

$$\boxed{E = E(T)}$$

<u>kalorische ~~thermische~~ Zustandsgleichung</u>

(bzw. $E = E(T, B, L)$)

---

allgemein gilt

- A makroskopische Zustandsgröße
  (z.B. $A = \eta = \sum_i s_i$)

- $\langle A \rangle = \sum_k p_k A_k$

  A_k: Wert von A im Mikrozustand k

  ($\eta_k = \eta(s_1, \dots, s_L) = \sum_i s_i$)

- im TD GG können Fluktuationen vernachlässigt werden

$$\frac{\sqrt{\Delta A}}{\langle A \rangle} \to 0 \qquad \text{für } L \to \infty$$

- im TD GG gilt

$$p_k = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_k} = \frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_k e^{-\beta E_k}}$$

- $p_k = p_k$ (vollständiger Satz von Zustandsgrößen)

  $p_k = p_k$ (Makrozustand im TD GG)

  Ising-Modell

  $p_k = p_k(T, L, B)$

  (denn $\beta = 1/k_B T$, $E_k = E_k(L, B)$)

- $A = \langle A \rangle = \sum_k p_k A_k$

  also:

  $A = A$ (vollst. Satz von Zustandsgrößen)

  $A = A$ (Makrozustand im TD GG)

  Ising-Modell $M = M(T, L, B)$

  $\rightarrow$ thermische Zustandsgleichung

4.1.5 Ising-Modell ohne Wechselwirkung

Beispiel für die Ableitung TD Zustandsgleichungen mittels der Statistischen Physik

① Hamilton-Funktion aufstellen

$$H = -B\sum_{i=1}^{L} S_i \qquad (J_{ij} \equiv 0)$$

② Zustandssumme berechnen

$$Z = Z(T,B,L) = \sum_k e^{-\beta E_k}$$

$$= \sum_{S_1=\pm 1} \cdots \sum_{S_L=\pm 1} e^{+\beta B \sum_{i=1}^{L} S_i}$$

$$= \sum_{S_1} \cdots \sum_{S_L} \prod_{i=1}^{L} e^{\beta B S_i}$$

$$= \left(\sum_{S_1} e^{\beta B S_1}\right) \cdots \left(\sum_{S_L} e^{\beta B S_L}\right)$$

$$= \prod_{i=1}^{L} \left(e^{\beta B} + e^{-\beta B}\right)$$

$$= \left(2\cosh(\beta B)\right)^L$$

③ Ableitungen von $\ln Z$ berechnen

allgemein gilt:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_k e^{-\beta E_k}$$

$$= -\frac{1}{Z} \sum_k E_k \, e^{-\beta E_k} = -\langle E \rangle$$

$$\boxed{\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z}$$

$E = E(T, B, L)$

kalorische Zustandsglg.

für das Ising-Modell:

$$\frac{\partial}{\partial B} \ln Z = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial B} \sum_k e^{-\beta\left(-\sum_{ij} J_{ij} S_i S_j - B \sum_i S_i\right)}$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_k e^{-\beta E_k} \cdot \beta \cdot \sum_i S_i = \beta \langle M \rangle$$

$$\boxed{\langle M \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z}$$

$M = M(T, B, L)$

thermische Zustandsglg.

konkret für das Ising-Modell mit $J_{ij} \equiv 0$:

kalorische Zustandsgleichung:

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(2 \cosh(\beta B)\right)^L$$

$$= -L \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(2 \cosh(\beta B)\right)$$

$$= -L \frac{2 \sinh(\beta B)}{2 \cosh(\beta B)} \cdot B$$

$$= -L \cdot B \tanh(\beta B)$$

thermische Zustandsgleichung:

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln \left(2 \cosh(\beta B)\right)^L$$

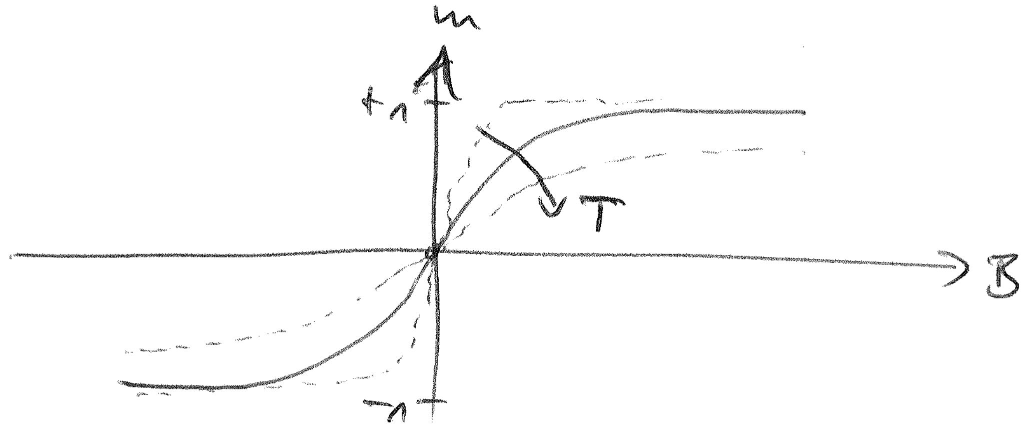
$$= L \frac{1}{\beta} \frac{2 \sinh(\beta B)}{2 \cosh(\beta B)} \cdot \beta$$

$$\boxed{M = L \cdot \tanh(\beta B)}$$

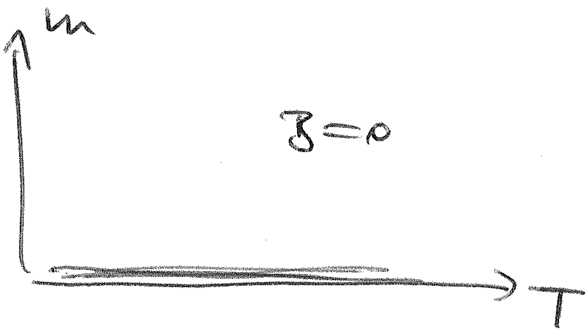
beachte:

$E = -B \cdot M$ nur für $J_{ij} \equiv 0$

$$m = \frac{n}{L} = \tanh(\beta B)$$

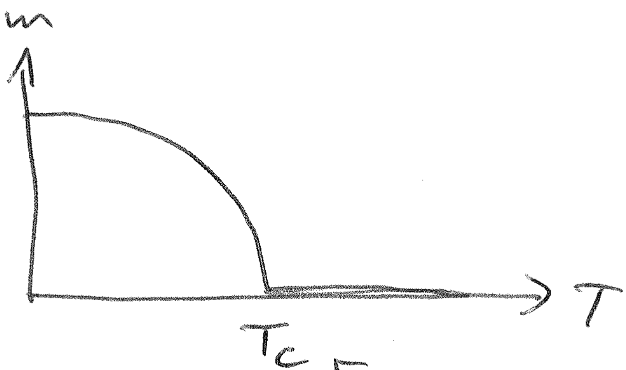


<u>Paramagnetismus:</u> $n = 0$ für $B = 0$



$J_{ij} \equiv 0$
Modell eines idealen Paramagneten

<u>Ferromagnetismus:</u> (siehe App.)



Curie-Temperatur

Ferromagnetismus wird durch Wechselwirkung zwischen den Spins verursacht!