

WK (Fortsetzung MF-Glgen. aus Variationsprinzip (Kap. 4))

□ Ziel: Freie Energie F f. wechselw. System durch Variation bzgl. geeign. - Parameter eines nächst-einfacheren (nicht-wo.) Systems

□ Ausgangspunkt: Gibbs-Ensemble-Gl. gibt obere Schranke für F an:

$$F \leq \Phi := F_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 \quad (\text{aus thermodyn. Störungstheorie}) \quad (G\mathcal{B})$$

↑
 Freie Energie (Hamilto. d. einfachen Systems; jeweils Summe von 1-Teilchen-Beiträgen)
 ↑
 Hamiltonian „interactives“ System
 $\langle \cdot \rangle_0$ MW mit kanon. Verteilung ρ_0 d. einfachen Systems

(G \mathcal{B}) bedeutet: Beste Näherung für F ergibt sich aus Minim. d. Functionals Φ bzgl. d. Parameter d. einfachen Systems

□ Bsp.: Ising-Modell (N Spins) ohne ext. Feld

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} s_i s_j \quad ; \quad \left. \begin{array}{l} J_{ij} > 0 \text{ (ferromag. WW) für } ij \text{ u. Nachb.} \\ J_{ij} = 0 \text{ sonst} \end{array} \right\}$$

„Einfaches“ System: Kopple nicht-wo. Spins an lokale Felder h_i , Molekularfelder und Variationsparam. (vgl. Hilfsfelder bei HS-Trfo)

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N s_i h_i$$

Kanon. Zustandssumme Z_0 u. Verteilung ρ_0 faktoris.:

$$Z_0 = \prod_i \sum_{s_i = \pm 1} e^{-\beta h_i s_i} = \prod_i \left(\sum_{s_i = \pm 1} e^{-\beta s_i h_i} \right) = \prod_i Z_{0i} \quad (20)$$

$$\rho_0 = \prod_i \left(\frac{1}{Z_{0i}} e^{-\beta h_i s_i} \right) = \prod_i \rho_{0i}$$

$$\langle s_i \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \prod_{j=1}^N \sum_{s_j = \pm 1} s_i e^{-\beta \sum_k s_k h_k} = \frac{1}{Z_{0i}} \sum_{s_i = \pm 1} s_i e^{-\beta s_i h_i} \quad (30)$$

Term $\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0$ in (G \mathcal{B}):

$$\langle \mathcal{H} \rangle_0 - \langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 = -\frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \langle s_i s_j \rangle_0 - \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle_0 h_i$$

$$\text{Für } i \neq j \text{ gilt } \langle s_i s_j \rangle_0 = \left(\frac{1}{Z_{0i}} \sum_{s_i = \pm 1} s_i e^{-\beta s_i h_i} \right) \left(\frac{1}{Z_{0j}} \sum_{s_j = \pm 1} s_j e^{-\beta s_j h_j} \right) \quad (20) \quad (30)$$

$$= \langle s_i \rangle_0 \langle s_j \rangle_0 \quad (10)$$

Variationsfunkt.

$$\Phi = F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0$$

$$= -k_B T \sum_{i=1}^N \ln Z_{0,i} - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \langle s_i \rangle_0 \langle s_j \rangle_0 - \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle_0 h_i$$

Minim. v. Φ bzgl. $\{h_k\}_{k=1}^N$:

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial \Phi}{\partial h_k} \Big|_{\{h_k\}} = -k_B T \sum_i \frac{\partial \ln Z_{0,i}}{\partial h_k} - \sum_{i,j} J_{ij} \langle s_i \rangle_0 \frac{\partial \langle s_j \rangle_0}{\partial h_k} - \sum_i \langle s_i \rangle_0 \frac{\partial h_i}{\partial h_k} \quad (M1)$$

$$\sum_i \frac{\partial \ln Z_{0,i}}{\partial h_k} = \sum_i \frac{1}{Z_{0,i}} \frac{\partial}{\partial h_k} \left(\sum_{s_i = \pm 1} e^{-\beta s_i h_i} \right) = \sum_i \frac{\delta_{ik}}{Z_{0,i}} \sum_{s_i = \pm 1} (-\beta s_i) e^{-\beta s_i h_i}$$

$$0 \stackrel{!}{=} \left\{ - \sum_{j=1}^N J_{jk} \langle s_j \rangle_0 \frac{\partial \langle s_k \rangle_0}{\partial h_k} - \frac{\partial \langle s_k \rangle_0}{\partial h_k} h_k \right\} \Big|_{\{h_k\}}$$

Summe ab. Nachb. v. k

$$\Rightarrow h_k \stackrel{!}{=} - \sum_{i=1}^N J_{ik} \langle s_i \rangle_0 \quad (J_{ik} = J_{ki}) \quad (M2)$$

ist Extremalbedingung; d.h., das lokale Magnetfeld ist prop. zu gemitteltem Spin-Erw.-wert auf Nachbarplätzen.

Setze Molek.feld (M2) in $\langle s_i \rangle_0$ ein:

$$\langle s_i \rangle_0 = \frac{e^{-\beta h_i} - e^{+\beta h_i}}{e^{-\beta h_i} + e^{+\beta h_i}} = \tanh(-\beta h_i) = \tanh\left(\beta \sum_{j=1}^N J_{ij} \langle s_j \rangle_0\right) \quad (S1)$$

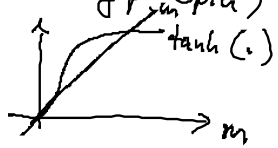
Selbstkonsistenzgl. für $\langle s_i \rangle_0$

- Spezialfall homogener WQ: $J_{ij} = \begin{cases} J, & i, j \text{ nächste N.} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$ (Kopplung)

w/Symmetrie hängt Spin-Erwartungswert nicht v. Gitterplatz ab:

$$\langle s_j \rangle_0 = \langle s_i \rangle_0 = m \quad (\text{Magnetisierung pro Spin})$$

$$\Rightarrow (S1) \text{ wird zu } m = \tanh(\beta z J m)$$



11 Anwendung: Freie Energie d. so leicht weit. Ising-Modells mit homogener WW $J_{ij} = \frac{J_0}{N}$ aus Variationsprinzip

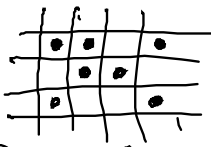
$$\begin{aligned}
 (m = \langle s \rangle_0 = \langle s_j \rangle_0, \bar{z}_0 = z_{0,j} \forall j = 1, \dots, N) \\
 F \leq \phi\{\bar{h}_e\} = \left\{ -k_B T \sum_{i=1}^N \ln \bar{z}_0 - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle s_i \rangle_0 \langle s_j \rangle_0 J_{ij} - \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle_0 h_i \right\} \Big|_{\{\bar{h}_e\}} \\
 = -N k_B T \ln \bar{z}_0 - \frac{N}{2} J_0 m^2 + N J_0 m^2 \\
 = -N \left\{ k_B T \ln \bar{z}_0 - \frac{J_0}{2} m^2 \right\} + N J_0 m^2 \\
 \left. \begin{aligned} \bar{z}_0 &= e^{\beta m \bar{h}} + e^{-\beta m \bar{h}} \\ &= e^{\beta J_0 m^2} + e^{-\beta J_0 m^2} \end{aligned} \right\} \quad \left. \begin{aligned} \frac{2N}{h_e} &= \frac{N}{h} \\ &= \frac{J_0 m}{h} \end{aligned} \right\} \quad (*)
 \end{aligned}$$

$$\frac{\beta F}{N} \leq \frac{\beta \phi(\bar{h})}{N} = \frac{\beta J_0}{2} m^2 - \ln \left\{ 2 \cosh(\beta J_0 m^2) \right\} = 2 \cosh(\beta J_0 m^2)$$

(Ü: Vgl. mit Resultat per HS-Trafo!)

II.5 Zusammenhang zwischen Ising-Modell und Gittergasmodell

Ein Modellsystem (von oben), hier Modell für ein Fluid, das mathematisch auf ein Ising-Modell abgebildet werden kann (betont universelle Bedeutung d. Ising-Modells):



• Positionen d. Fluidteilchen diskretisiert
(Vereinfachung akzeptabel für hier. feines Gitter)
M Gitterplätze

• Paar-WW:

■ kurzreichweitige ('hard-core') Abstößung: Maximale Besetzung eines Gitterplatzes ist 1; Besetzungszahlvariable $n_i \in \{0, 1\} \forall i = 1, \dots, M$
 $N = \sum_{i=1}^M n_i$ Gesamtteilchenzahl (typischerweise keine Erhaltungsgröße, z.B. Teilchenverlust \rightarrow GK Ensemble)

■ Anziehung zw. Teilchen bei mittleren Abständen: Kantenpotential (square well pot) $\begin{array}{|c|} \hline \text{---} \\ \hline \end{array} \xrightarrow{J_{ij}} r_{ij}$ der Tiefe $\epsilon > 0$:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M U_{ij} n_i n_j = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j$$

$U_{ij} = \begin{cases} -\epsilon, & \text{falls } i,j \text{ u.N. (} \infty, i=j \text{)} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$

Summe ü. u.N. ohne Doppelzählung

Übergang zu Spinvariablen $s_i \in \{-1, +1\}$:

$$s_i = 2n_i - 1 = \begin{cases} -1, & n_i = 0 \\ +1, & n_i = 1 \end{cases} \Leftrightarrow n_i = \frac{s_i + 1}{2}$$

$$\Rightarrow \mathcal{H} = -\epsilon \sum_{\langle ij \rangle} \frac{(s_i + 1)(s_j + 1)}{4} - \frac{\epsilon}{4} \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - \frac{\epsilon}{2} \cdot \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M s_i - \frac{\epsilon M z}{4 z}$$

jeder Platz hat z u.N.

$$= -\frac{\epsilon}{4} \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - \frac{\epsilon z}{4} \sum_{i=1}^M s_i - \frac{\epsilon z M}{8}$$

Großkanon Z_{GK}:

$$Z_{GK} = \prod_{i=1}^M \left(\sum_{n_i=0,1} e^{-\beta \sum_{\langle ij \rangle} \epsilon n_i} \right) \quad / \quad N = \sum_i n_i = \frac{M}{2} + \frac{1}{2} \sum_i s_i$$

$$= \prod_i \left(\sum_{s_i = \pm 1} e^{-\beta \sum_{\langle ij \rangle} \epsilon s_i} \right)$$

$$= \sum_{s_1 = \pm 1} \dots \sum_{s_M = \pm 1} \exp \left\{ \frac{\beta}{4} \left[\epsilon \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j + (\epsilon z + 2\mu) \sum_{i=1}^M s_i + M \left(\frac{\epsilon z}{2} + 2\mu \right) \right] \right\}$$

(const. Faktor, ign.)

Zustandssumme Ising-Modell mit u.N.-W/W (homog.)

$$J = \frac{\epsilon}{4} \text{ in externem Feld } \frac{\epsilon z + 2\mu}{4} = h$$

Auswertung v. Z_{GK} z.B. über MF-(Variations-) Näherung;
 aus Z_{GK} interess. thermodyn. Größen wie Dichte, hier

$$g_i = \frac{\langle N \rangle}{M} = \frac{\langle \sum_i n_i \rangle}{M} = \langle n \rangle \text{ mittl. Besetzung pro Platz;}$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{n=0,1} \dots \sum_{n_M=0,1} \sum_j n_j e^{-\beta \mathcal{H} + \beta \mu N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{GK}}{\partial \mu}$$

Rel. zu Ising Modell: homog. Koppel.

$$g = \frac{\langle N \rangle}{M} = \langle n \rangle = \frac{\langle s \rangle + 1}{2} \stackrel{\downarrow}{=} \frac{m+1}{2}$$