WH / Fortsetzung MF-Glgn. aus Variationsprinzip (Kap. II, 4)

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

□ Ausgangspunkt: Gibbs-Bogoliubov-Glg. gibt obere Schranke für F an:

$$F \le \Phi := F_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 \qquad \text{(aus thermodyn. Störungstheorie)} \qquad \text{(GB)}$$

Freie Energie / Hamilt. d. „einfachen" Systems; jeweils Summe von 1-Teilchen-Beiträgen

Hamiltonian „interessantes" System

$\langle \cdot \rangle_0$ MW mit kanon. Verteilung ρ_0 d. einfachen Systems

(GB) bedeutet: Beste Näherung für F ergibt sich aus Minim. d. Funktionals Φ bzgl. d. Parameter d. einfachen Systems

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

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

„Einfaches" System: Kopple nicht-ww. Spins an lokale Felder h_i, Molekularfelder und Variationsparam. (vgl. Hilfsfelder bei HS-Trafo)

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

Kanon. Zustandssumme Z_0 u. Verteilung ρ_0 faktoris.:

$$Z_0 = \prod_{i=1}^{N} \Big\{ \sum_{s_i = \pm 1} \Big\} e^{-\beta \mathcal{H}_0} = \prod_i \Big(\sum_{s_i = \pm 1} e^{-\beta s_i h_i} \Big) = \prod_i Z_{0,i}$$

$$\rho_0 = \prod_i \Big(\frac{1}{Z_{0,i}} e^{-\beta h_i s_i} \Big) = \prod_i \rho_{0,i} \qquad \text{(FO)}$$

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

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

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

Für $i \neq j$ gilt $\langle s_i s_j \rangle_0 \underset{\text{(FO)}}{=} \Big(\frac{1}{Z_{0,i}} \sum_{s_i = \pm 1} s_i e^{-\beta s_i h_i} \Big) \Big(\frac{1}{Z_{0,j}} \sum_{s_j = \pm 1} s_j e^{-\beta s_j h_j} \Big)$

$= \langle s_i\rangle_0 \langle s_j\rangle_0$ (UC)

Variationsfktal.

$$\Phi = F_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0\rangle_0$$

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

Minim. v. Φ bezgl. $\{h_k\}_{k=1}^{N}$: (M1)

$$0 \overset{!}{=} \frac{\partial\Phi}{\partial h_k}\Big|_{\{\bar h_k\}} = \Big\{-k_B T \sum_i \frac{\partial \ln Z_{0,i}}{\partial h_k} - \sum_{\langle ij\rangle} J_{ij}\langle s_i\rangle_0 \underbrace{\frac{\partial\langle s_j\rangle_0}{\partial h_k}}_{\delta_{jk}\frac{\partial\langle s_k\rangle_0}{\partial h_k}} - \sum_i \Big[\underbrace{\frac{\partial\langle s_i\rangle_0}{\partial h_k}}_{\delta_{ik}\frac{\partial \langle s_k\rangle_0}{\partial h_k}} h_i + \langle s_i\rangle_0 \underbrace{\frac{\partial h_i}{\partial h_k}}_{\delta_{ik}}\Big]\Big\}\Big|_{\{\bar h_k\}}$$

$$/ \sum_i \frac{\partial \ln Z_{0,i}}{\partial h_k} = \sum_i \frac{1}{Z_{0,i}}\frac{\partial}{\partial h_k}\Big(\sum_{s_i=\pm1} e^{-\beta s_i h_i}\Big)$$

$$= \sum_i \frac{\delta_{ik}}{Z_{0,i}} \sum_{s_k=\pm1}(-\beta s_k)\, e^{-\beta s_k h_k}$$

$$0 \overset{!}{=} \Big\{ -\underbrace{\sum_{j=1}^{z}}_{\text{Summe üb. Nachb. v. } k} J_{jk}\langle s_j\rangle_0 \frac{\partial\langle s_k\rangle_0}{\partial h_k} - \frac{\partial\langle s_k\rangle_0}{\partial h_k}\, \bar h_k \Big\}\Big|_{\{\bar h_k\}}$$

$= -\beta\langle s_k\rangle_0$ (hebt letzten Term in (M1) auf)

$$\Rightarrow \bar h_k \overset{!}{=} -\sum_{i=1}^{z} J_{ik}\langle s_i\rangle_0 \qquad (J_{ik}=J_{ki}) \qquad \text{(M2)}$$

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

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

$$\langle s_i\rangle_0 = \frac{e^{-\beta\bar h_i} - e^{+\beta \bar h_i}}{e^{-\beta\bar h_i}+e^{+\beta\bar h_i}} = \tanh(-\beta\bar h_i)$$

$$= \tanh\Big(\beta \sum_{j=1}^{z} J_{ij}\langle s_j\rangle_0\Big) \qquad \text{(S1)}$$

Selbstkonsistenzglg. für $\langle s_i\rangle_0$

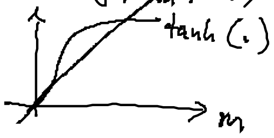
- Spezialfall homogener WW (Kopplung): $J_{ij} = \begin{cases} J, & i,j \text{ nächste N.}\\ 0, & \text{sonst}\end{cases}$

wg. Symmetrie hängt Spin-Erwartungswert nicht v. Gitterplatz ab:

$\langle s_j\rangle_0 = \langle s\rangle_0 = m$ (Magnetisierung pro Spin)

$\Rightarrow$ (S1) wird zu

$$\boxed{m = \tanh(\beta z J m)}$$



⇒ Anwendung: Freie Energie d. ∞ langreichweit. Ising-Modells mit homogener WW $J_{ij} = \frac{J_0}{N}$ aus Variationsprinzip

($m = \langle S \rangle_0 = \langle S_j \rangle_0$, $\bar{Z}_0 = Z_{0,j}$ $\forall j = 1, \dots, N$)

$$F \le \Phi\{\bar{h}_k\} = \Big\{ -k_B T \sum_{i=1}^{N} \ln \bar{Z}_0 - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} \underbrace{\langle S_i \rangle_0}_{m} \underbrace{\langle S_j \rangle_0}_{m} J_{ij} - \sum_{i=1}^{N} \langle S_i \rangle_0 h_i \Big\} \Big|_{\{\bar{h}_k\}} \qquad \Big| \; \bar{h}_k \overset{\circledast N}{=} \frac{N J_0}{N} m = J_0 m = \bar{h} \quad (*)$$

$$= -N k_B T \ln \bar{Z}_0 - \frac{N}{2} J_0 m^2 + N J_0 m^2$$

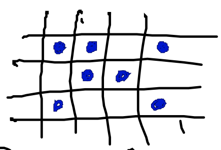
$$= -N \Big\{ k_B T \ln \bar{Z}_0 - \frac{J_0}{2} m^2 \Big\} \qquad \Big| \; \bar{Z}_0 = e^{\beta m \bar{h}} + e^{-\beta m \bar{h}} \overset{(*)}{=} e^{-\beta J_0 m^2} + e^{+\beta J_0 m^2} = 2\cosh(\beta J_0 m^2)$$

$$\frac{\beta F}{N} \le \frac{\beta \Phi(\bar{h})}{N} = \frac{\beta J_0}{2} m^2 - \ln\{2 \cosh(\beta J_0 m^2)\}$$

(Ü: Vgl. mit Resultat per HS-Trafo!)

II.5 Zusammenhang zwischen Ising-Modell und Gittergas-Modell

Ein Modellsystem (von vielen), 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 hinr. feines Gitter) M Gitterplätze
- Paar-WW:
  - kurzreichweitige ('hard-core') Abstoßung: 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. Teilchenreservoir → GK Ensemble)
  - Anziehung zw. Teilchen bei mittleren Abständen: Kastenpotential ('square well' pot.) $\to r_{ij}$ der Tiefe $\varepsilon > 0$:

$$\mathcal{H}_{\{n_i\}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} U_{ij} n_i n_j = -\varepsilon \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j \quad \leftarrow \text{Summe ü. n.N. \underline{ohne} Doppelzählung}$$

$$U_{ij} = \begin{cases} -\varepsilon, & \text{falls } i,j \text{ n.N.} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{so}, i=j)$$

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

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

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

jeder Platz hat z n.N.

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

Großkanon. Z_{GK}:

$$Z_{GK} = \prod_{i=1}^{M}\left(\sum_{n_i=0,1}\right) e^{-\beta(\mathcal{H}_{\{n_i\}} - \mu N)} \qquad / \; N = \sum_i n_i = \frac{M}{2} + \frac{1}{2}\sum_i s_i$$

$$= \prod_i \left(\sum_{s_i=\pm 1}\right) e^{-\beta(\mathcal{H}_{\{s_i\}} - \mu N)}$$

$$= \underbrace{\sum_{s_1=\pm 1}\cdots\sum_{s_M=\pm 1} \exp\left\{\frac{\beta}{4}\left[\varepsilon \sum_{\langle ij\rangle} s_i s_j + (\varepsilon z + 2\mu)\sum_{i=1}^{M} s_i\right.\right.}_{\text{Zustandssumme Ising-Modell mit n.N.-WW (homog.)}} \left.\left. + M\left(\frac{\varepsilon z}{2} + 2\mu\right)\right]\right\}$$

(konst. Faktor, irrel.)

$J \mathrel{\hat{=}} \frac{\varepsilon}{4}$ in externem Feld $\frac{\varepsilon z + 2\mu}{4} \mathrel{\hat{=}} h$

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

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

$$\langle N \rangle = \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{n_1=0,1}\cdots\sum_{n_M=0,1} \sum_j n_j \, e^{-\beta\mathcal{H} + \beta\mu N} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_{GK}}{\partial \mu}$$

Rel. zu Ising-Modell:

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{M} = \langle n \rangle = \frac{\langle s \rangle + 1}{2} \overset{\text{homog. Koppl.}}{\mathrel{\hat{=}}} \frac{m+1}{2}$$