32.--

STATISTISCHE MECHANIK

(N. Straumann)

A very little study of the statistical properties of conservative systems of a finite number of degrees of freedom is sufficient to make it appear, more or less distinctly, that the general laws of thermodynamics are the limit toward which the exact laws of such systems approximate when their number of degrees of freedom is indefinitely increased.

W. Gibbs (1902)

Vorwort

In dieser Vorlesung wird die Statistische Mechanik des Gleichgewichts entwickelt. Diese gestattet es grundsätzlich, die thermodynamische Fundamentalgleichung eines makroskopischen Systems aus dem Hamiltonoperator (der Hamiltonfunktion) des mikroskopischen Vielteilchensystems zu berechnen.

Grobe Inhaltsangabe:

I. Grundlagen der klassischen Statistischen Mechanik

II. Statistisch mechanische Modelle, thermodynamischer Limes, Phasenübergänge

III. Quantenstatistik, mit mannigfaltigen Anwendungen in der Physik der kondensierten Materie.

Die Vorlesung schliesst direkt an die Thermodynamik an und setzt die klassische Mechanik und die Grundlagen der Quantenmechanik voraus.

Die Bedeutung der Statistischen Mechanik für die Physik der kondensierten Materie ist offensichtlich. Darüber hinaus spielt sie aber heute auch eine sehr wichtige Rolle in der Quantenfeldtheorie. Tatsächlich beruhen die meisten nichtstörungstheoretischen Rechnungen – etwa in der Quantenchromodynamik – auf einer Gitterregularisierung, wodurch ein feldtheoretisches Modell in ein statistisch-mechanisches Gittersystem verwandelt wird, dessen kritisches Verhalten für den Kontinuumslimes ausschlaggebend ist.

INHALT*)

---

*) Die mit einem Stern versehenen Abschnitte gehören nicht zum Prüfungsstoff.

Literatur (enge Auswahl)

1. Lehrbücher der Statistischen Mechanik

Huang, K.: *Statistical Mechanics.*
2. Auflage. John Wiley & Sons, New York 1987.

Kubo, R; Toda, M.; Saito N.:
Statistical Physics I – Equilibrium Statistical Mechanics
Springer-Verlag, Heidelberg 1992.

Reichl, L.E.: *A Modern Course in Statistical Physics.*
Edward Arnold (Publishers) Ltd.,1980.

Reif, F.: *Statistical and Thermal Physics.*
McGraw-Hill Inc. 1965.

Römer, H.; Filk T.: *Statistische Mechanik.*
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1994.

Thompson, C.J.: *Classical Equilibrium Statistical Mechanics.*
Clarendon Press, Oxford 1988.

2. Thermodynamik

Kluge, G.; Neugebauer, G.:
Grundlagen der Thermodynamik.
Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1994.

Straumann, N.: *Thermodynamik.*
Springer Lecture Notes in Physics, Vol. 265,
Springer-Verlag 1986.

3. Weiterführende Bücher

Baxter, R.J.: *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics.*
Academic Press, second paperback printing 1990.

Ruelle, D.: *Statistical Mechanics.*
W.A. Benjamin 1969.

Simon, B.: *The Statistical Mechanics of Lattice Gases.*
Princeton University Press 1993.

Zinn-Justin, J.: *Quantum Field Theory and Critical Phenomena.*
second ed., Clarendon Press 1993.

4. Ergodentheorie

Cornfeld, I.P.; Fomin, S.V. Sinai, Ya.G.: *Ergodic Theory.*
Grundlehren der mathematischen Wissenschaften 245,
Springer-Verlag 1982.

Walters, P.: *An Introduction to Ergodic Theory.*
Graduate Texts in Mathematics, Vol. 79, Springer Verlag 1982.

Einleitung

Die Statistische Mechanik (SM) erklärt das eigentümliche thermodynamische Verhalten als makroskopische Erscheinung eines Systems, das unvorstellbar viele mikroskopische Freiheitsgrade besitzt. Die Thermodynamik erweist sich dabei als eine asymptotische Theorie, welche im Grenzfall unendlich vieler Freiheitsgrade gilt. Dann sind nämlich die "Gesetze der grossen Zahlen" am Werk und es passieren dabei – wie man von der Wahrscheinlichkeitstheorie weiss – recht ungewöhnliche Dinge. Die statistischen Gesetze führen aber auch zu spontanen Abweichungen vom Gleichgewicht, die sich in Schwankungserscheinungen äussern, welche in der SM eine wesentliche Rolle spielen. (Darauf beruhen z.B. einige der wichtigsten Arbeiten von Einstein.)

In dieser Vorlesung befassen wir uns lediglich mit der SM des Gleichgewichtes. Wir werden einige einfach formulierbare Rezepte kennenlernen, welche es uns u.a. grundsätzlich ermöglichen, die thermodynamische Fundamentalgleichung eines makroskopischen Systems aus dem Hamiltonoperator (der Hamiltonfunktion) des mikrophysikalischen Vielteilchensystems zu berechnen. Es muss aber schon hier darauf hingewiesen werden, dass die Begründung dieser Rezepte nach wie vor unbefriedigend ist. Wir werden uns genötigt sehen, eine Reihe von Grundannahmen zu machen, welche sich bis jetzt noch nicht in überzeugender Weise aus der mikroskopischen Theorie ableiten lassen. Die sich ergebende mechanisch-thermodynamische Analogie ist aber so natürlich, dass die Theorie nötig sein muss. Hinzu kommt der praktische Erfolg in den mannigfaltigsten Anwendungen. Das Gebäude der SM ist deshalb sehr solide und wird die Zeiten überdauern.

In der SM erweist sich die Entropie, wie Boltzmann gezeigt hat, als ein Mass für die "Wahrscheinlichkeit" des betrachteten makroskopischen Zustandes. Sie ist durch die Menge mikroskopischer Zustände bestimmt, die alle zum gleichen makroskopischen Zustand Anlass geben. Dies wird durch die berühmte Formel

$$S = k \ln W$$

ausgedrückt, welche auf Boltzmann's Grab im Zentralfriedhof in Wien steht*). Boltzmanns Auffassung der Entropie als statistische Grösse hat sich nur langsam gegen starke Widerstände durchgesetzt. Selbst Planck wurde erst zu dieser Auffassung bekehrt, als ihm kein anderer Weg zur Ableitung des von ihm entdeckten Strahlungsgesetzes mehr übrig blieb. (Siehe dazu den 'Prolog' in meiner Vorlesung QM I.) Überhaupt war die Stellung von Boltzmann und Gibbs in mancher Hinsicht recht schwierig, da die Atome noch als hypothetische Fiktionen galten und über ihre physikalischen Eigenschaften nichts Sicheres bekannt war. Deshalb konnte man der SM mit einem gewissen Recht den Vorwurf machen, sie erkläre die bekannten Gesetze der phänomenologischen Thermodynamik durch Unbekanntes.

---

*) Es tut nichts zur Sache, dass Boltzmann selbst die Formel niemals so hingeschrieben hat. Tatsächlich erscheint sie zuerst in Plancks "Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung" 1906.

Heute erscheint es uns dagegen selbstverständlich, auch die Thermodynamik atomistisch zu begründen.

I. Grundlagen der klassischen statistischen Mechanik

Sowohl die klassische Mechanik als auch die Quantenmechanik führen für makroskopische Systeme zur Thermodynamik. Selbstverständlich wird aber i.a. die konkrete Form der Fundamentalgleichung für die beiden mikroskopischen Theorien verschieden sein. Wenn immer dieser Unterschied bedeutsam ist, muss natürlich die Quantenstatistik herangezogen werden. Vorallem aus methodischen Gründen besprechen wir zuerst die <u>klassische</u> SM.

I.1 Statistische Beschreibung von klassischen Systemen

Wir beschreiben ein klassisches mechanisches System in der Hamiltonschen Formulierung der Mechanik*). In dieser sind die reinen Zustände Punkte eines Phasenraumes Γ. In kanonischen Koordinaten $x=(q,p)$ wird die symplektische Struktur des Phasenraumes durch die schiefe Matrix

$$J=\left(\begin{array}{c|c} 0 & 1_f \\ \hline -1_f & 0 \end{array}\right) \qquad (1.1)$$

dargestellt, wenn f die Zahl der Freiheitsgrade ist. Die kanonischen

---

*) Siehe dazu: N. Straumann, "Klassische Mechanik", Lecture Notes in Physics, Band 289, Springer (1987).

Bewegungsgleichungen lauten

$$\dot{x} = X_H(x) \quad , \tag{1.2}$$

wobei X_H das Hamiltonsche Vektorfeld zur Hamiltonfunktion H ist:

$$X_H = J\nabla H = \left(\frac{\partial H}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_f}, -\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots, -\frac{\partial H}{\partial q_f}\right)^T. \tag{1.3}$$

Bezeichnet Φ_t den Fluss des autonomen Systems X_H, so ist dieser symplektisch, d.h. es gilt

$$(D\Phi_t)^T J \, D\Phi_t = J . \tag{1.4}$$

Daraus folgt

$$\operatorname{Det}(D\Phi_t) = 1 \quad , \tag{1.5}$$

was den Satz von Liouville

$$\operatorname{Vol}(\Phi_t(B)) = \operatorname{Vol}(B) \tag{1.6}$$

für jede messbare Menge B impliziert. Das Volumen wird dabei durch das Liouville-Mass $d\Gamma$ zur symplektischen Struktur bestimmt; in kanonischen Koordinaten ist $d\Gamma$ gleich dem Lebesgue-Mass $d^{2f}x = d^fq \, d^fp$.

Ein besonders wichtiges <u>Beispiel</u> ist ein System von N ($\sim 10^{23}$) Teilchen die in einem Gebiet Λ des Konfigurationsraumes eingeschlossen sind. Der zugehörige Phasenraum ist

$$\Gamma_{\Lambda,N} = \{(x_1, \dots, x_N) \mid x_j = (q_j, p_j),\ q_j \in \Lambda \subset \mathbb{R}^3,\ p_j \in \mathbb{R}^3\}.$$

Eine typische Form der Hamiltonfunktion ist

$$H = \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{2m} p_j^2 + \sum_{i<j} \Phi(q_i - q_j) , \tag{1.7}$$

wobei Φ ein Zweikörperpotential ist.

Natürlich ist es gänzlich unmöglich, den genauen Zustand eines Systems von $N \sim 10^{23}$ Teilchen zu irgend einem Zeitpunkt zu messen. Man ist auch überhaupt nicht an einer so detaillierten Beschreibung interessiert. Es geht ja lediglich darum, die Mittelwerte einiger weniger "makroskopischer" Observablen über Zeiten zu bestimmen, die im Vergleich zu atomaren Zeitskalen sehr lang sind. In der SM versucht man nun, diese Mittelwerte als Erwartungswerte bezüglich eines Wahrscheinlichkeitsmasses der Form $\rho(x) d\Gamma(x)$ im Phasenraum darzustellen. Für makroskopisch stationäre Situationen sollten dabei diese Erwartungswerte zeitunabhängig sein:

$$\int_\Gamma f \circ \Phi_t \, \rho \, d\Gamma = \int_\Gamma f \rho \, d\Gamma . \tag{1.8}$$

Wegen (1.5) ist aber die linke Seite dieser Gleichung gleich $\int f \rho_t d\Gamma$ mit

$$\rho_t = \rho \circ \Phi_{-t} . \tag{1.9}$$

Aus (1.9) folgt ganz allgemein die Liouvillsche Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_t = \{ H, \rho_t \} = \{ H, \rho \} \circ \Phi_{-t} . \tag{1.10}$$

Die Stationarität (1.8) ist sicher erfüllt, wenn ρ stationär ist:

$$\rho \circ \phi_{-t} = \rho \iff \{H, \rho\} = 0 . \qquad (1.11)$$

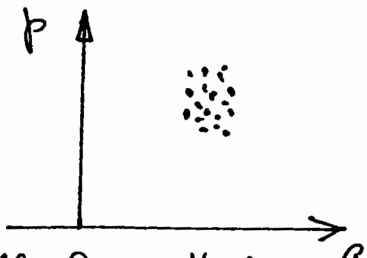
Dann ist $\rho \, d\Gamma$ ein stationäres Mass (invariant unter dem Fluss ϕ_t).

Wir werden also dazu geführt, die kaum direkt berechenbaren Mittelwerte einiger weniger makroskopischer Observablen eines Einzelsystems als <u>statistische Mittelwerte</u> darzustellen:

$$\boxed{\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^{+T} f \circ \phi_t \, dt = \int_\Gamma f \rho \, d\Gamma .} \qquad (1.12)$$

Natürlich stellen sich sofort einige sehr schwierige Fragen, z.B.: Für welche Systeme und welche Observablen ist dies möglich und wie ist dann das Mass $\rho \, d\Gamma$ zu wählen?

Die Hoffnung (1.12) wird oft so ausgedrückt: An Stelle eines einzelnen realen Systems betrachte man eine sog. (virtuelle) <u>Gesamtheit</u>, d.h. eine sehr grosse Zahl gleichartiger Systeme, die über alle reinen Zustände verteilt sind, welche sich mit unseren fragmentarischen Kenntnissen des Systems vereinbaren lassen (s. Fig.). Zu einer festen Zeit ($t=0$) seien die reinen Anfangszustände (die Phasen) gemäss



<u>Fig.</u> Virtuelle Gesamtheit

der Dichte ρ verteilt und den zugehörigen Mittelwert rechts in (1.12) bezeichnet man üblicherweise als das <u>Scharmittel</u>. Es ist eine Grundannahme der SM, dass die Dichte ρ so gewählt werden kann, dass diese Scharmittel für <u>einige wenige "makroskopische" Observable</u> mit den gemessenen zeitlich gemittelten Werten eines einzelnen Systems übereinstimmen. Dabei sollte die linke Seite in (1.12) schon bei der Mittelung über makroskopisch sehr kurze Zeiten sehr genau angenommen werden.

Leider sind wir bis heute nicht in der Lage, diese Annahme in genügender Allgemeinheit zu beweisen. Wir wollen es aber nicht ganz mit dieser negativen Aussage bewenden lassen und das Problem noch von verschiedenen Seiten etwas beleuchten.

Seit Boltzmann wurde die SM für lange Zeit auf die sog. Ergodenhypothese gegründet, welche eine verschärfte Version der Beziehung (1.12) darstellt.*) Bevor wir diese präzise formulieren können, benötigen wir einige Vorbemerkungen, die auch für andere Zwecke wichtig sind.

Das Liouvillsche Mass induziert ein Mass $d\mu_E$ auf der Energiefläche Γ_E zur Energie E eines abgeschlossenen

---

*) Boltzmann formulierte allerdings die Ergodenhypothese in einer Form, welche – wie Rosenthal und Plancherel zeigten – mathematisch unhaltbar ist. Diese wurde dann von P. und T. Ehrenfest modifiziert (Quasi-Ergodenhypothese).

mechanischen Systems, welches symbolisch gegeben ist durch*)

$$d\mu_E = \text{const}\, \delta(H(x)-E)\, d\Gamma(x) \, . \qquad (1.13)$$

Dieses Mass ist invariant unter dem Fluss Φ_t. Die Normierungskonstante in (1.13) sei so gewählt, dass $\mu_E(\Gamma_E)=1$ ist (die Energiefläche sei kompakt). Im Anhang A beweisen wir den folgenden

<u>Ergodensatz (Birkhoff)</u>: Für jedes $f \in L^1(\Gamma_E, d\mu_E)$ konvergiert

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T f\circ\Phi_t \, dt$$

punktweise fast überall gegen eine Funktion $f^* \in L^1(\Gamma_E, d\mu_E)$. Ferner gilt $f^*\circ\Phi_t = f^*$ fast überall und es ist

$$\int_{\Gamma_E} f^* d\mu_E = \int_{\Gamma_E} f\, d\mu_E \, .$$

---

*) Streng ist dieses Mass – bis auf die Normierungskonstante folgendermassen definiert (siehe auch MMP II). Es sei Ω die Volumenform zur symplektischen Struktur des Phasenraumes und $dH \neq 0$ auf Γ_E. Ist σ eine $(2f-1)$-Form für die $dH\wedge\sigma = \Omega$ gilt, so ist die Form $\mu_E = i^*\sigma$ ($i: \Gamma_E \hookrightarrow \Gamma$) unabhängig von der Wahl von σ. Per definitionem ist die Distribution $\delta(H-E)$

$$\langle \delta(H-E), f\rangle = \int_{\Gamma_E} f\mu_E \qquad (f: \text{Testfunktion}).$$

$d\mu_E$ ist – bis auf eine Normierung – das Mass, welches zur Volumenform μ_E (Leray-Form) auf Γ_E gehört.

Man nennt den Fluss Φ_t <u>ergodisch</u>, falls ein $f \in L^1$ nur invariant unter der Strömung ist ($f \circ \Phi_t = f$ fast überall), wenn f eine Konstante ist *). Dann ergibt sich aus dem Birkhoffschen Satz für <u>alle</u> $f \in L^1(\Gamma_E, d\mu_E)$ die Beziehung

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T f \circ \Phi_t \, dt = \int_{\Gamma_E} f \, d\mu_E \quad \text{fast überall}. \tag{1.14}$$

Die Ergodizität lässt sich aber nur für wenige idealisierte Systeme zeigen (z.B. für ein System harter Kugeln **), Sinai 1966). Lange Zeit glaubte man, dass alle realistischen makroskopischen Systeme ergodisch sind (<u>Ergodenhypothese</u>). Durch die KAM-Theorie haben wir jedoch gelernt, dass lange nicht alle mechanischen Systeme ergodisch sind und zwar nicht einmal im Limes $f \to \infty$. ~~(Näheres dazu wird im Anhang B ausgeführt.)~~ Wir sehen deshalb davon ab, die Ergodenhypothese zum Ausgangspunkt der SM zu machen. Tatsächlich benötigen wir (1.14) für die Bedürfnisse der SM nicht für alle f,

---

*) Äquivalent dazu ist Φ_t genau dann ergodisch, wenn für jede messbare Menge $B \subset \Gamma_E$ mit $\Phi_t^{-1}(B) = B$ für alle t entweder $\mu_E(B) = 0$ oder $\mu_E(B) = 1$ folgt.

<u>Beweis:</u> Es sei Φ_t ergodisch und $\Phi_t(B) = B$ für alle t. Dann ist die charakteristische Funktion $f = \chi_B$ eine invariante Funktion und also $\chi_B = \text{const}$ fast überall. Dies impliziert $\mu_E(B) = 0$ oder $\mu_E(B) = 1$.
Umgekehrt gelte die zweite Bedingung und f sei eine invariante Funktion. Dann ist für jedes $a \in \mathbb{R}$ die Menge $\{x \mid f(x) < a\}$ unter Φ_t invariant und folglich muss $f(x) < a$ f.ü., oder $f(x) \geq a$ f.ü. sein. Da dies für jedes a wahr ist, folgt, dass $f(x)$ fast überall eine Konstante ist. □

**) Publiziert ist lediglich der Beweis für <u>zwei</u> Kugeln (Sinai-Chernov 1987) sondern nur für einige wenige makroskopische Observable* und dies auch nur im Limes von sehr vielen Freiheitsgraden. Dafür ist die Ergodizität keineswegs eine notwendige Bedingung.

Die Beschränkung auf wenige makroskopische Observable ist auch notwendig, um überhaupt von Gleichgewichtszuständen sprechen zu können. Ferner kann das irreversible Streben zum Gleichgewicht — ein anderes grosses Problem der SM — nur auf makroskopischer Ebene mit der mikroskopischen Reversibilität (etwa von (1.10)) in Einklang gebracht werden. Auf diese schwierige Problematik gehen wir in den Anhängen B, C etwas näher ein, betonen aber schon hier, dass die makroskopische Brechung der Zeitumkehrinvarianz nicht in wirklich befriedigender Weise verstanden ist. Die diesbezüglichen Resultate sind sehr mager.

Nur für makroskopische Observablen können wir hoffen, dass die Schwankungen i.a. klein bleiben und die "Gesetze der grossen Zahlen" am Werk sind. Es mag an dieser Stelle nützlich sein, die wichtigsten dieser Gesetze aus der Wahrscheinlichkeitstheorie kurz vorzustellen, da diese für uns Modellcharakter haben.

Das Gesetz der grossen Zahlen wurde von Jacob Bernoulli (1655–1705) entdeckt. Wie aus seinem Tagebuch hervorgeht, befriedigte ihn diese Entdeckung mehr, als wenn er die Quadratur des Zirkels gefunden hätte. In einer von Etemaldi (1981) angegebenen Formulierung lautet dieses:

---

*) Es ist dabei unklar, wie man diesen Begriff präzise fassen kann. Für eine konkret gegebene Observable wird es uns aber kaum schwer fallen zu entscheiden, ob diese als 'makroskopisch' anzusehen ist.

<u>Starkes Gesetz der grossen Zahlen (Etemaldi)</u>:

Jede Folge $(\xi_i)_{i\in\mathbb{N}}$ reeller, integrierbarer, identisch verteilter paarweise unabhängiger Zufallsvariablen erfüllt

$$\lim_{n\to\infty} \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \xi_i = \eta \quad \text{fast sicher}\,, \tag{1.15}$$

wobei η der gemeinsame Erwartungswert der ξ_i ist.

(<u>Beweis</u>: Siehe Bauer, 4. Auflage, p. 86.)

Die endlichen Partialsummen $\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\xi_i$ schwanken natürlich um η. Darüber gibt der <u>zentrale Grenzwertsatz</u> Auskunft. Nach diesem verhalten sich die Schwankungen wie $1/\sqrt{n}$. Näheres dazu sowie weitere W-theoretische Ergänzungen führen wir in Anhang A aus.

Interessant ist aber auch die Konvergenzgeschwindigkeit in (1.15). Darüber gibt der <u>Satz von Cramér-Chernoff</u> Auskunft. Um diesen formulieren zu können, benötigen wir ein paar Vorbereitungen. Es bezeichne μ die Verteilung der Zufallsvariablen ξ_i und es sei

$$\check{\mu}(t) = \int e^{itx}\,d\mu(x) = \langle e^{t\xi_i}\rangle \tag{1.16}$$

($\langle\ldots\rangle$ bezeichnet den Erwartungswert mit dem W-Mass P).

---

*) Dieser Satz impliziert das <u>schwache</u> Gesetz der grossen Zahlen, bei welchem in (1.15) die Konvergenz stochastisch ist:

$$\lim_{n\to\infty} P\Big(\Big\{\Big|\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(\xi_i-\eta)\Big|\geq\varepsilon\Big\}\Big) = 0 \tag{1.15'}$$

für jedes $\varepsilon>0$ (P = W-Mass).

Es gilt
$$0 < \hat{\mu}(t) \leq +\infty \; , \; \check{\mu}(0) = 1 . \qquad (1.17)$$
Da $x \mapsto e^{tx}$ konvex ist liefert die Jensen'sche Ungleichung (siehe p. II.22)
$$e^{t\eta} = e^{t\langle \xi_i \rangle} \leq \langle e^{t\xi_i} \rangle = \check{\mu}(t) .$$
Dies gilt auch wenn $x \mapsto e^{tx}$ nicht μ-integrierbar ist, da die Ungleichung für $\check{\mu}(t) = +\infty$ trivialerweise richtig ist. Wir haben also
$$t\eta - \log \check{\mu}(t) \leq 0 \qquad (t \in \mathbb{R}) , \qquad (1.18)$$
wobei $\log(+\infty) = +\infty$ vereinbart wird. Die Funktion
$$c_\mu(t) := \log \check{\mu}(t) \qquad (1.19)$$
nennt man die freie Energiefunktion. Von dieser gehen wir zur Legendre – Fenchel – Transformierten über:
$$I_\mu(x) = \sup_{t \in \mathbb{R}} \{ tx - c_\mu(t) \} . \qquad (1.20)$$
Wir zeigen in § I.7, p. 38, dass $c_\mu(t)$ und somit $I_\mu(x)$ konvex sind.

Für die sog. Entropiefunktion $I_\mu(x)$ gilt *)
$$I_\mu : \mathbb{R} \longrightarrow [0, +\infty] ,$$
da $t \cdot x - \log \check{\mu}(t)$ für $t = 0$ verschwindet. Daraus folgt

---

*) Beachte, dass für μ gleich dem δ-Mass, $I_\mu(x) = +\infty$ für alle $x \neq 0$.

aber aus (11.18) $I_\mu(\eta) = 0$, d.h. I_μ nimmt für den Mittelwert η ("makroskopischer Gleichgewichtszustand") das Minimum an. I_μ nennt man auch die Cramér-Transformierte.

Nun können wir den angekündigten Satz formulieren:

Satz (Cramér–Chernoff). Es sei $(\xi_i)_{i\in\mathbb{N}}$ eine unabhängige Folge identisch verteilter, integrierbarer, reellen Zufallsvariablen. Dann gilt für jedes $\varepsilon > 0$

$$P\left\{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(\xi_i - \eta) \geq \varepsilon\right\} \leq e^{-nI_\mu(\varepsilon+\eta)},$$

$$P\left\{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(\xi_i - \eta) \leq -\varepsilon\right\} \leq e^{-nI_\mu(\varepsilon+\eta)}.$$

Für $I_\mu(\varepsilon+\eta) > 0$ konvergieren also die Wahrscheinlichkeiten auf den linken Seiten mindestens exponentiell gegen Null; für $I_\mu(\eta+\varepsilon) = \infty$ sind sie Null.

Beweis: Siehe Anhang A.

Beispiel. Würfelspiel: W-Raum $= \{0,1\}^{\mathbb{N}}$, $P =$ Produktmass von $\rho = \frac{1}{2}\delta_0 + \frac{1}{2}\delta_1 \overset{!}{=} \mu$. Es ist

$$c_\mu(t) = \log\left[\frac{1}{2}(1+e^t)\right].$$

Für die Entropiefunktion findet man sofort

$$I_\mu(x) = x\log 2x + (1-x)\log(2(1-x));$$

insbes. $I_\mu(0) = I_\mu(1) = \log 2$.

I.2 Die mikrokanonische Gesamtheit

Für ein isoliertes makroskopisches System mit Gesamtenergie E können wir die Werte von makroskopischen Observablen in einem Gleichgewichtszustand nach unserer Grundannahme als Erwartungswerte bezüglich des W-Masses μ_E darstellen. Dieses sog. mikrokanonische Mass auf der Energiefläche Γ_E lautet nach den Ausführungen auf S. 8:

$$d\mu_E = \frac{1}{\omega(E)}\, d\Gamma_E \,, \tag{2.1}$$

mit

$$d\Gamma_E = \delta(H-E)\, d\Gamma \tag{2.2}$$

und

$$\omega(E) = \int_{\Gamma_E} d\Gamma_E \,. \tag{2.3}$$

Die Normierungskonstante $\omega(E)$ ist also das Volumen der Energiefläche bezüglich des Masses $d\Gamma_E$, welches durch das Liouvillsche Mass $d\Gamma$ auf Γ_E induziert wird. (Die präzise Definition von $d\Gamma_E$ wurde in der Fussnote auf S. 8 gegeben.) Natürlich gilt auch

$$\omega(E) = \frac{d\Phi(E)}{dE} \,, \tag{2.4}$$

wo

$$\Phi(E) = \int_{\{H<E\}} d\Gamma = \int_{\Gamma} \theta(E-H)\, d\Gamma \tag{2.5}$$

das "Phasenvolumen" von $\{x \in \Gamma : H(x) \leq E\}$ ist.

Für ein makroskopisches System wird die Gesamtenergie nur bis auf einen makroskopisch unbedeutenden Fehler Δ $(\Delta/E \ll 1)$ bekannt sein. Das Phasenvolumen $\Phi^\Delta(E)$ der Energieschale $\{x \in \Gamma : E-\Delta \leq H(x) \leq E\}$ ist dann in genügender Näherung gleich $\omega(E)\Delta$. Oft bezeichnet man das W-Mass

$$d\mu_{m\text{-}kan} = \frac{1}{\Phi^\Delta(E)} \delta^\Delta(H-E)\, d\Gamma \;, \qquad (2.6)$$

wo δ^Δ die charakteristische Funktion des Intervalls $(-\Delta, 0)$ ist, als mikrokanonische Gesamtheit und (2.1) als supermikrokanonisches Mass.

Wir werden später Gründe dafür geben, dass die Entropie des Systems durch

$$S(E) = k \ln \Phi^\Delta(E) \qquad (2.7)$$

gegeben ist (k: Boltzmann-Konstante). Diese hängt für makroskopische Systeme nur sehr schwach von Δ ab. Tatsächlich gilt für grosse Teilchenzahlen N

$$S(E) = k \ln \Phi(E) + O(\ln N) \qquad (2.8)$$

(s. Übungen). Deshalb können wir auch den Ausdruck $k \ln \Phi(E)$ für die Entropie verwenden. Gleichung (2.7) ist der präzise Ausdruck des Boltzmannschen Prinzips im Rahmen der klassischen statistischen Mechanik. (Der Terminus geht auf Einstein zurück.)

Äquipartitionstheorem

Für den mikrokanonischen Erwartungswert einer Observablen f gilt allgemein

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\Phi^\Delta(E)} \int_\Gamma f\, \delta^\Delta(H-E)\, d\Gamma \simeq \frac{\Delta}{\Phi^\Delta(E)} \int_{\Gamma_E} f\, d\Gamma_E$$

$$\simeq \int_{\Gamma_E} f\, d\mu_E = \frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\{H\le E\}} f\, d\Gamma . \qquad (2.9)$$

Speziell für $f(x) = x_i\, \partial H/\partial x_j$ erhalten wir mit dem Gauss'schen Satz

$$\int_{\{H\le E\}} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}\, d\Gamma = \int_{\{H\le E\}} x_i \frac{\partial}{\partial x_j}(H-E)\, d\Gamma$$

$$= \underbrace{\int_{\{H\le E\}} \frac{\partial}{\partial x_j}\left[x_i (H-E)\right] d\Gamma}_{0 \text{ (Oberflächenintegral über } \Gamma_E)} - \delta_{ij} \int_{\{H\le E\}} (H-E)\, d\Gamma .$$

Deshalb gilt

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} \frac{1}{\omega(E)} \underbrace{\frac{\partial}{\partial E} \int_{\{H\le E\}} (E-H)\, d\Gamma}_{\frac{\partial}{\partial E}\int_\Gamma \theta(E-H)(E-H)\, d\Gamma \,=\, \int_\Gamma \overbrace{\delta(E-H)(E-H)}^{0}\, d\Gamma \,+\, \int_\Gamma \theta(E-H)\, d\Gamma \,=\, \Phi(E)} ,$$

d.h.

$$\boxed{\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} \left[\frac{d}{dE} \ln \Phi(E) \right]^{-1}} . \qquad (2.10)$$

Beispiel. Das klassische ideale Gas

Dafür ist

$$\Phi(E) = \int_{\{\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \le E\}} d^{3N}p \int_{\Lambda^N} d^{3N}q \quad ,$$

wenn die N Teilchen in einem Kasten Λ mit dem Volumen $V = |\Lambda|$ eingesperrt sind. Wir haben

$$\Phi(E) = V^N \int_{\{\sum p_i^2/2m \le E\}} d^{3N}p \quad = V^N \operatorname{Vol}\left[B_{3N}(\sqrt{2mE})\right] \quad ,$$

wo $B_n(R)$ den Ball im $\mathbb{R}^n$ mit dem Radius R bezeichnet. Dafür gilt (siehe MMP I)

$$\operatorname{Vol}[B_n(R)] = R^n \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)} \; .$$

Also ist

$$\Phi(E,V) = V^N \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \quad ,$$

oder mit der Stirlingschen Formel (s. Übungen) $n! \simeq (\frac{n}{e})^n$,

$$\Phi(E,V) \simeq V^N \left(\frac{4\pi e m E}{3N}\right)^{3N/2} \tag{2.11}$$

$$= N^N v^N \left(\frac{4\pi m}{3}\varepsilon\right)^{3N/2} e^{3N/2} \quad \left(v = \frac{V}{N}, \ \varepsilon = \frac{E}{N}\right).$$

Aus (2.10) erhalten wir damit für den Erwartungswert von $p_j \partial H/\partial p_j = 2p_j^2/2m$ (p_j: eine Komponente des Impulses p_j):

$$\langle p_j^2/m \rangle = \frac{2}{3}\varepsilon \; .$$

Falls wir aus der kinetischen Gastheorie $\varepsilon = \frac{3}{2}kT$ übernehmen, so ergibt sich aus (2.10)

$$\frac{\partial \ln \Phi(E,V)}{\partial E} = \frac{1}{kT}. \qquad (2.12)$$

Diese Formel werden wir in Abschnitt 3 allgemeiner begründen.

Adiabatische Invarianz des Phasenvolumens

Die Hamiltonfunktion hänge von einer Anzahl von "äusseren" Parametern a (Volumen, etc.) ab. Wir berechnen die Variation des Phasenvolumens $\Phi(E,a)$, welches natürlich ebenfalls von a abhängt. Für beliebige Variationen δE und δa gilt

$$\begin{aligned}\delta\Phi &= \frac{\partial\Phi}{\partial E}\delta E + \frac{\partial\Phi}{\partial a}\delta a \\ &= \omega(E,a)\delta E + \delta a \frac{\partial}{\partial a}\int \Theta(E-H(a))d\Gamma \\ &= \omega(E)\delta E - \delta a \int_{\Gamma_E} \frac{\partial H}{\partial a} d\Gamma_E ,\end{aligned}$$

d.h.

$$\delta\Phi = \omega(E)\left[\delta E - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a}\right\rangle \delta a\right]. \qquad (2.13)$$

Bei adiabatischen Änderungen ist $\left\langle \frac{\partial H}{\partial a}\right\rangle \delta a$ für ein isoliertes System gerade gleich δE *) und somit bleibt <u>Φ bei adiabatischen Änderungen invariant</u>.

---

*) Es werden also Prozesse ausgeschlossen, welche ohne eine Änderung der äusseren Parameter die Energie ändern.

I.3 Anschluss an die Thermodynamik für die mikrokan. Gesamtheit

Wir schreiben (2.13) in der Form

$$dE = \frac{1}{\omega(E,a)}\, d\Phi + \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \,. \tag{3.1}$$

Ferner notieren wir

$$d(k \ln \Phi) = \frac{k}{\Phi}\, d\Phi = k\, \frac{\omega}{\Phi} \left[dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \right]$$

$$= k\, \frac{\partial \ln \Phi}{\partial E} \left[dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \right].$$

Beachten wir noch (2.12), so ergibt sich

$$T\, d(k \ln \Phi) = dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \,. \tag{3.2}$$

Die Gleichungen (3.1) und (3.2) haben die Struktur der ersten beiden Hauptsätze der TD mit den Differentialformen

$$đQ^{\swarrow} = \frac{1}{\omega}\, d\Phi \,, \tag{3.3}$$

$$đA^{\swarrow} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \tag{3.4}$$

für die reversibel zugeführte Wärme und Arbeit und dem folgenden Ausdruck für die Entropie:

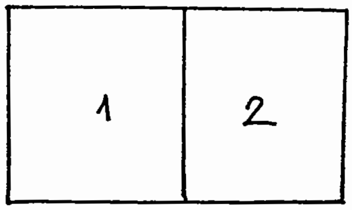
$$\boxed{S(E,a) = k \ln \Phi(E,a).} \tag{3.5}$$

Additivität der Entropie

Diese Interpretation wollen wir noch durch weitere Argumente untermauern. Insbesondere müssen wir die Additivität der

Entropie (im Grenzfall $N \to \infty$) nachweisen.

Gegeben sei also ein System, das aus den beiden Subsystemen 1 und 2 zusammengesetzt ist. Der Phasenraum



ist das Cartesische Produkt $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ und das Liouville-Mass ist das Produktmass $d\Gamma_1 \otimes d\Gamma_2$ der Liouville-Masse von Γ_1 und Γ_2.

Zunächst betrachten wir den einfachen Fall einer <u>isolierenden</u> Trennwand. Dann sind für beide Systeme Energie, Volumen und Teilchenzahl (E_i, Λ_i, N_i) fest und natürlich gilt für das Phasenvolumen des Gesamtsystems

$$\Phi(E_1+E_2) = \int\limits_{\substack{H_1 \leq E_1 \\ H_2 \leq E_2}} d\Gamma = \int\limits_{H_1 \leq E_1} d\Gamma_1 \int\limits_{H_2 \leq E_2} d\Gamma_2 = \Phi_1(E_1)\,\Phi_2(E_2),$$

und somit ist in der Tat die Entropie $k \ln \Phi(E)$ additiv:

$$S(E_1+E_2) = S_1(E_1) + S_2(E_2).$$

Dies genügt aber noch nicht. Wir müssen auch noch eine wärmedurchlässige Trennwand betrachten, die jedoch noch starr und teilchenundurchlässig sei. Die gesamte Hamiltonfunktion sei additiv aus 1 und 2 zusammengesetzt:

$$H(x^{(1)}, x^{(2)}) = H_1(x^{(1)}) + H_2(x^{(2)}). \qquad (3.6)$$

Allerdings soll eine beliebig schwache Kopplung dafür sorgen, dass Energieaustausch stattfindet ('Kohlestäubchen'). Volumen und Teilchenzahl (Λ_i, N_i) der beiden Subsysteme werden nach Annahme festgehalten. In dieser Situation haben wir jetzt

$$\Phi(E) = \int_{\{H\leq E\}} d\Gamma = \int_{\Gamma_1} d\Gamma_1(x^{(1)}) \int_{\{H_2(x^{(2)})\leq E-H_1(x^{(1)})\}} d\Gamma_2(x^{(2)})$$

$$= \int_{\Gamma_1} d\Gamma_1(x^{(1)})\; \Phi_2(E-H_1(x^{(1)})) .$$

Folglich haben wir

$$\omega(E) = \frac{d\Phi(E)}{dE} = \int_{\Gamma_1} d\Gamma_1(x^{(1)})\, \omega_2(E-H_1(x^{(1)}))$$

$$= \int dE_1 \int_{\Gamma_1} \delta(E_1-H_1)\, d\Gamma_1\; \omega_2(E-E_1)$$

$$= \int dE_1\; \omega_1(E_1)\, \omega_2(E-E_1).$$

Es gilt also

$$\omega = \omega_1 * \omega_2 \tag{3.7}$$

($*$: Faltung). Nun wählen wir für die Entropie den Ausdruck

$$S = k \ln \omega, \tag{3.8}$$

der asymptotisch mit $k \ln \Phi$ übereinstimmt. (Der relative Unterschied verschwindet wie $\ln N/N$; siehe Übungen.) Nach (3.7) gilt also

$$\exp\left(\frac{1}{k}S(E)\right) = \int \exp\left[\frac{1}{k}S_1(E_1) + \frac{1}{k}S_2(E-E_1\right] dE_1 .$$

In der Praxis (für grosse N) hat der Integrand rechts ein scharfes Maximum bei $\bar{E}_1$, bestimmt durch das Verschwinden der Ableitung des Exponenten bezüglich E_1:

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1}(\bar{E}_1) = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(\bar{E}_2 \equiv E-\bar{E}_1).$$

Für $E_1 = \bar{E}_1$ sind also die Temperaturen der beiden Systeme gleich.

Entwickeln wir den Exponenten bis zur zweiten Ordnung um $\bar{E}_1$, so kommt in Sattelpunktsnäherung

$$\exp\left[\frac{1}{k}S(E)\right] \simeq \exp\left[\frac{1}{k}S_1(\bar{E}_1) + \frac{1}{k}S_2(\bar{E}_2)\right]$$
$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(E_1-\bar{E}_1)^2/2\sigma}\, dE_1 ,$$

mit

$$\sigma^{-1} = -\frac{1}{k}\left[\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2}(\bar{E}_1) + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2}(\bar{E}_2)\right]. \qquad (3.9)$$

Somit haben wir

$$S(E) = S_1(\bar{E}_1) + S_2(\bar{E}_2) + k\ln\left(\sqrt{2\pi}\,\sigma^{1/2}\right) . \qquad (3.10)$$

Die Grösse σ gibt die Schwankungsquadrate der Energie der beiden Subsysteme. Dies wollen wir näher ausführen.

Für irgend eine Observable F_1 des Systems 1 betrachten wir zuerst

$$\int_{\{H\le E\}} F_1\, d\Gamma_1 \otimes d\Gamma_2 = \int_{\Gamma_1} F_1(x^{(1)})\, d\Gamma_1 \int_{\{H_2(x^{(2)}) \le E - H_1(x^{(1)})\}} d\Gamma_2$$

$$= \int_{\Gamma_1} F_1(x^{(1)})\, \Phi_2(E - H_1(x^{(1)}))\, d\Gamma_1 .$$

Der mikrokanonische Erwartungswert von F_1 bezüglich des Gesamtsystems ist deshalb (siehe (2.9))

$$\langle F_1 \rangle \overset{(2.9)}{=} \frac{1}{\omega(E)} \frac{d}{dE} \int_{\{H \le E\}} F_1 \, d(\Gamma_1 \otimes \Gamma_2)$$

$$= \frac{1}{\omega(E)} \int_{\Gamma_1} F_1(x^{(1)})\, \omega_2(E - H_1(x^{(1)}))\, d\Gamma_1 .$$

Dies entspricht dem Wahrscheinlichkeitsmass

$$d\mu_1(x^{(1)}) = \frac{\omega_2(E - H_1(x^{(1)}))}{\omega(E)}\, d\Gamma_1 \qquad (3.11)$$

auf Γ_1. Speziell für $F_1(x^{(1)}) = \chi_{H^{(1)} \le E_1}$ (χ: charakteristische Funktion) erhalten wir die Wahrscheinlichkeit

$$P(H_1 \le E_1) = \frac{1}{\omega(E)} \int_{\{H_1 \le E_1\}} \omega_2(E - H_1)\, d\Gamma_1$$

$$= \frac{1}{\omega(E)} \int_{-\infty}^{E_1} \omega_1(E_1')\, \omega_2(E - E_1')\, dE_1' ,$$

d.h. die Wahrscheinlichkeitsverteilung für E_1 ist

$$W_1(E_1)\, dE_1 = \frac{\omega_1(E_1)\, \omega_2(E - E_1)}{\omega(E)}\, dE_1 . \qquad (3.12)$$

Nach (3.7) ist diese normiert, wie es sein muss. In Sattelpunktnäherung ist

$$W_1(E_1)\, dE_1 \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\, e^{-(E_1 - \bar{E}_1)^2/2\sigma}\, dE_1 . \qquad (3.13)$$

Deshalb ist σ, wie angekündigt, das Schwankungsquadrat der Energie E_1.

Für grosse Systeme können wir den Schwankungsbeitrag in der Beziehung (3.10) vernachlässigen und erhalten im Grenzfall $N \to \infty$ tatsächlich Additivität der Entropie. (Auf den thermodynamischen Limes werden wir in § II.6 genauer eingehen.)

Damit dürfen wir $k \ln \Phi(E)$ für grosse Systeme (im thermodynamischen Limes) mit der <u>thermodynamischen Entropie eines isolierten Systems</u> identifizieren.

Daraus folgt thermodynamisch

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{\partial}{\partial E} \ln \Phi(E) ,$$

d.h. wieder die Gl. (2.12):

$$\frac{\partial \ln \Phi(E)}{\partial E} = \frac{1}{kT} =: \beta . \tag{3.14}$$

Die reziproke Temperatur (β) stellt sich also als relative Änderung des Phasenvolumens mit der Energie dar.

Nach (3.2) gilt auch

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle = -T \frac{\partial S(E,a)}{\partial a} . \tag{3.15}$$

Insbesondere ist

$$-\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = T \frac{\partial S(E,V,\dots)}{\partial V} = p . \tag{3.16}$$

Auf die Konkavitätseigenschaften der Entropie im thermo–

dynamischen Limes werden wir in §II.7 eingehen.

I.4 Gibbs'sches Variationsprinzip

Wir charakterisieren nun die Gleichverteilung auf der Energiefläche durch ein Extremalprinzip. Dazu betrachten wir die Klasse der W-Masse der Form $\rho\, d\Gamma_E$, wobei ρ eine $d\Gamma_E$-integrierbare Funktion auf Γ_E ist. Jeder W-Dichte ρ ordnen wir eine "Entropie" zu durch

$$S(\rho) = -k \int_{\Gamma_E} \rho \ln\rho \, d\Gamma_E \quad , \tag{4.1}$$

welche wir als ein Mass für die Ignoranz im Zustand $\rho\, d\Gamma_E$ interpretieren. Wir zeigen jetzt, dass $\rho \equiv 1/\omega(E)$ die Entropie (4.1) maximalisiert (Gibbs'sches Variationsprinzip). Die Entropie wird also für den mikrokan. Zustand $d\mu_E$ maximal.

Beweis: Es ist

$$
\begin{aligned}
S(\omega(E)^{-1}) - S(\rho) &= k\int \rho \ln\rho \, d\Gamma_E - k\int \omega^{-1} \ln\omega^{-1} d\Gamma_E \\
&= k\int \rho \ln\rho \, d\Gamma_E - k\int \rho \ln\omega^{-1} d\Gamma_E \\
&= k\int \rho\,(\ln\rho - \ln\omega^{-1})\, d\Gamma_E \\
&\geqslant k\int (\rho - \omega^{-1})\, d\Gamma_E = 0 \qquad (= \text{nur für } \rho = \omega^{-1}).
\end{aligned}
$$

Beim Ungleichheitszeichen haben wir die folgende einfache Ungleichung benutzt:

Für $f \geqslant 0, g \geqslant 0$ gilt

$$f(\ln f - \ln g) \geqslant f - g \quad , \tag{4.2}$$

wobei das Gleichheitszeichen genau für $f = g$ zutrifft.

Diese beweist man so: Zunächst sei $g > 0$. Dann ist die Ungl. (4.2) äquivalent zu

$$\frac{f}{g} \ln \frac{f}{g} \geq \frac{f}{g} - 1 .$$

Tatsächlich ist aber für $0 \leq x < \infty$ immer $x \ln x \geq x - 1$ ($=$ nur für $x = 1$). Durch Grenzübergang folgt dann (4.2) für alle $g \geq 0$.

Wir wollen uns über den Entropieausdruck (4.1) noch etwas unterhalten. Zunächst eine enttäuschende Bemerkung: Wegen der Invarianz von $d\Gamma_E$ unter dem Fluss ϕ_t folgt für $\rho_t = \rho \circ \phi_{-t}$

$$\begin{aligned} S(\rho_t) &= -k \int \rho_t \ln \rho_t \, d\Gamma_E = -k \int (\rho \ln \rho) \circ \phi_{-t} \, d\Gamma_E \\ &= -k \int \rho \ln \rho \, d\Gamma_E = S(\rho) \text{ für alle } t . \end{aligned} \qquad (4.3)$$

Die <u>Entropie bleibt also zeitlich konstant</u>. Man kann erst nach einer <u>gemittelten Beschreibung</u> hoffen, ein H-Theorem zu erhalten. Im Unterschied zur Gibbsschen Entropie (4.1) bleibt die Boltzmann-Entropie nicht konstant (siehe dazu Anhang B).

Für die weiteren Eigenschaften der Entropie betrachten wir allgemeiner einen Massraum $(X, \mathcal{A}, d\mu)$. Bezeichnet wieder ρ eine $d\mu$-integrierbare Funktion, so dass $\rho \, d\mu$ ein W-Mass ist, so sei wieder

$$S(\rho) = -k \int_X \rho \ln \rho \, d\mu . \qquad (4.4)$$

<u>Beispiel</u>: $X = \{1, 2, \ldots, n\}$, $d\mu$ gibt jedem Element

von X das Gewicht 1; ferner sei

$$p(i) =: p_i\,, \quad \sum_{i=1}^{n} p_i = 1\,.$$

Dann ist

$$S(p) = -k \sum_i p_i \ln p_i\,. \tag{4.5}$$

Interpretation: In sehr vielen Versuchen, N, wird Np_i mal das Ereignis i erscheinen. Sei Z_N die Anzahl der Möglichkeiten, in N Versuchen Np_i mal das Ereignis i für $i=1,\dots,n$ zu ziehen. Offensichtlich ist

$$Z_N = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{n} (Np_i)!}\,.$$

Wir betrachten die Grösse

$$\frac{1}{N}\ln Z_N \simeq \frac{1}{N}\Big[N\ln N - N + O(\ln N) - \sum_{i=1}^{n} Np_i \ln(Np_i) - Np_i + O(\ln Np_i)\Big]$$

$$\simeq -\sum p_i \ln p_i + O\Big(\frac{\ln N}{N}\Big).$$

Es ist also

$$S \simeq k\,\frac{\ln Z_N}{N} \propto \ln\,(\text{Zahl der Möglichkeiten})$$

Die Entropie ist konkav: Sei $\rho = \lambda\rho_1 + (1-\lambda)\rho_2\,,\ 0 \le \lambda \le 1$, dann gilt

$$S(\rho) \ge \lambda S(\rho_1) + (1-\lambda)\,S(\rho_2)\,. \tag{4.6}$$

Beweis: Dies ergibt sich aus der Ungl. (4.2):

$$S(\rho) - \lambda S(\rho_1) - (1-\lambda) S(\rho_2) = \lambda k \int \rho_1 (\ln\rho_1 - \ln\rho)\,d\mu \;+$$

$$+(1-\lambda)k\int \rho_2(\ln\rho_2-\ln\rho)\,d\mu$$

$$\overset{(4.2)}{\geqslant} 0 \quad (= \text{ für } \rho_1=\rho_2=\rho).$$

<u>S ist subadditiv</u>: Wir betrachten das Produkt $(X_1\times X_2, A_1\otimes A_2, d\mu_1\otimes d\mu_2)$ von zwei Massräumen $(X_i, A_i, d\mu_i)$ $(i=1,2)$ und darauf den Zustand ρ (das W-Mass $\rho\, d\mu_1\otimes d\mu_2$).

Sei

$$\rho_1(x_1)=\int \rho(x_1,x_2)\,d\mu_2(x_2),$$

$$\rho_2(x_2)=\int \rho(x_1,x_2)\,d\mu_1(x_1).$$

Die $\rho_i\,d\mu_i$ sind Zustände (W-Masse) der beiden Massräume. Die Subadditivität bedeutet:

$$S(\rho)\leq S(\rho_1)+S(\rho_2) \qquad (4.7)$$
$$(= \text{ nur für } \rho=\rho_1\otimes\rho_2).$$

<u>Beweis</u>:

$$S(\rho)-S(\rho_1)-S(\rho_2)=-k\int\rho\ln\rho\,d\mu+k\int \rho\,(\ln\rho_1+\ln\rho_2)\,d\mu$$

$$=-k\int\rho\,(\ln\rho-\ln\rho_1\otimes\rho_2)\,d\mu$$

$$\overset{(4.2)}{\leq}-k\int(\rho-\rho_1\otimes\rho_2)\,d\mu=0 \quad (= \text{ nur für } \rho=\rho_1\otimes\rho_2).$$

<u>Bemerkungen zum Gibbs'schen Variationsprinzip</u>

Es erscheint mir unbefriedigend, dieses Extremalprinzip als Ausgangspunkt der SM zu nehmen. Dieser Standpunkt verzichtet von vornherein darauf, das makroskopische Verhalten makroskopischer Systeme allein aus der mikroskopischen Theorie zu erklären. Es ist ja a priori nicht ausgeschlossen, dass die mikroskopische Dynamik zu Abweichungen der Gleichverteilung führt, welche auch makroskopische Auswirkungen haben. Daran ändert die Tatsache nichts, dass die Gleichverteilung die Entropie (4.1) maximalisiert.

Eine simple Analogie möge dies verdeutlichen (aus Jelitto, Kap. 10): Ein Fabrikant möchte 3000 Bälle in den Farben rot, grün und blau produzieren. Wir stellen uns vor, eine Umfrage hätte ergeben, dass 98% aller Kinder rote Bälle bevorzugen würden, der Fabrikant aber nichts davon wüsste. Dann müsste er aufgrund seines Kenntnisstandes die Entropie (4.5) maximieren, was die Gleichverteilung $p_i = \frac{1}{3}$ ergibt. Der Verkauf würde ihn aber belehren, dass er doch falsch gehandelt hatte.

Damit sollte nochmals betont werden, dass die Grundlagenfragen der SM noch nicht befriedigend gelöst sind.

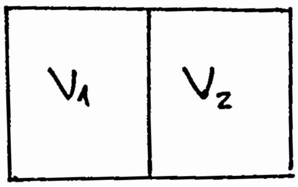
I.5 Gibbs'sches Paradoxon

Wir kehren nochmals zum klassischen monoatomaren Gas zurück. Nach (2.11) ist für grosse N

$$N^{-1} k \ln \Phi(E) = k \ln \left[v \left(\frac{4\pi m}{3} \right)^{3/2} \varepsilon^{3/2} N \right] + \frac{3}{2} k . \quad (5.1)$$

Dieser Ausdruck divergiert im thermodynamischen Limes: $N \to \infty$, v, $\varepsilon = \text{const}$. Deshalb ist $k \ln \Phi(E)$ keine extensive Grösse und kann also nicht wirklich die richtige Entropie sein!

Eine weitere Schwierigkeit deckt die folgende Beobachtung von Gibbs auf. Gegeben seien zwei ideale Gase mit N_1 und N_2 Teilchen, welche sich in zwei separaten Volumina V_1 und V_2 auf gleicher Temperatur und bei gleicher Dichte befinden sollen. Nun beseitige man die Trennwand



und lasse die Gase sich im Volumen $V=V_1+V_2$ durchmischen. Die Änderung von $\ln \Phi(E)$ ist nach (5.1)

$$\Delta \ln \Phi = N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V}{V_2} . \tag{5.2}$$

Dies ist die Mischentropie. (Siehe auch mein TD Buch, §6.3.) Dieses Resultat ist auch für verschiedene Gase (z.B. Argon und Neon) experimentell richtig. Das Gibbssche Paradoxon ergibt sich für <u>identische</u> Gase, denn dann sollte keine Mischentropie auftreten.

Die Quantenstatistik wird uns zeigen (§ III.8), dass die korrekte Entropie, für welche die obigen Schwierigkeiten entfallen, durch den folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$\boxed{S = k \ln \Phi^* ,} \tag{5.3}$$

mit

$$\Phi^* = \frac{1}{N!\, h^{3N}} \Phi(E,V,N) . \tag{5.4}$$

Der Faktor N! beruht dabei auf der Ununterscheidbarkeit der Teilchen.

Für das ideale Gas ergibt sich dann – mit der Stirlingschen Formel – für die Entropie

$$S(E,V,N) = Nk \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{E}{N}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk\left[\frac{5}{3} + \ln\frac{4\pi m}{3h^2}\right]$$

(Sackur-Tetrode-Formel für ideale Gase) (5.5)

Diese ist offensichtlich extensiv. Da $T^{-1} = \partial S/\partial E = (3/2)Nk/E$, d.h. $E = \frac{3}{2}NkT$, haben wir auch

$$S(T,V,N) = Nk\left\{\ln\left(\frac{v}{\lambda^3(T)}\right) + \frac{5}{2}\right\}, \qquad (5.6)$$

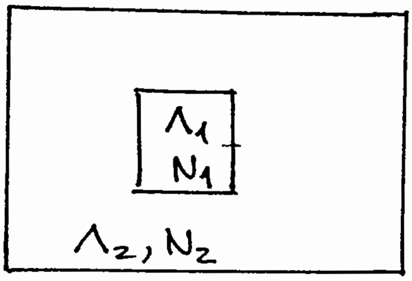
mit der <u>thermischen Wellenlänge</u>

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}. \qquad (5.7)$$

* * *

1.6 Die kanonische Gesamtheit

Wir betrachten nun wieder, wie beim Beweis der Additivität der Entropie in Abschnitt I.3, zwei Subsysteme im Wärmekontakt. Diesmal sei aber $N_1 \ll N_2$, $V_1 \ll V_2$; wir studieren also das Verhalten eines Systems 1 in thermischem Kontakt mit einem Wärmebad. Das Gesamtsystem wird



durch die mikrokanonische Gesamtheit $d\mu_{1\cup 2}$ beschrieben. Ohne Näherungen können wir Erwartungswerte von Observablen auf Γ_1 mit dem W-Mass (3.11) berechnen, welches wir nun so schreiben:

$$d\mu_1(x_1) = \frac{Z_2(E - H_1(x_1))}{Z_{1\cup 2}(E)} \; \frac{d\Gamma_1(x_1)}{h^{3N_1}\, N_1!} \quad . \tag{6.1}$$

Dabei sind

$$Z_i = \frac{1}{h^{3N_i}\, N_i!}\, \omega_i \quad ,$$

$$Z_{1\cup 2} = \frac{1}{h^{3(N_1+N_2)}\, N_1!\, N_2!}\, \omega_{1\cup 2}$$

die <u>mikrokanonischen Zustandssummen</u>. Für diese gilt nach (3.7)

$$Z_{1\cup 2} = Z_1 * Z_2 \, . \tag{6.2}$$

Speziell ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung für E_1 nach (3.12) gegeben durch

$$W(E_1)\,dE_1 = \frac{Z_1(E_1)\,Z_2(E-E_1)}{Z_{1\cup 2}(E)}\,dE_1 . \qquad (6.3)$$

Nun werten wir $d\mu_1$ approximativ aus für den Fall, dass das System 2 – wie angenommen – ein Wärmebad ist. Es ist dann (wenn wir den Unterschied von $\ln\omega$ und $\ln\Phi$ wieder vernachlässigen)

$$Z_2(E-H_1(x_1)) = \exp\left[\frac{1}{k}\,S_2(E-H_1(x_1))\right]$$

$$= Z_2(E)\exp\left[-\frac{1}{k}\frac{\partial S_2}{\partial E}(E)\,H_1(x_1) + \frac{1}{2k}\frac{\partial^2 S_2}{\partial E^2}(\tilde{E})\,H_1(x_1)^2\right],$$

wo $\tilde{E}$ ein Zwischenwert von E ist. Nun ist $\frac{\partial S_2}{\partial E}(E) = \frac{1}{T}$, wobei T die Temperatur des Wärmebades ist. Damit erhalten wir

$$d\mu_1(x_1) = \frac{Z_2(E)}{Z_{1\cup 2}(E)}\,e^{-\beta H_1(x_1)}\,\frac{d\Gamma_1}{h^{3N_1}N_1!}\,\exp\left[\frac{1}{2k}\frac{\partial^2 S_2}{\partial E^2}(\tilde{E})\,H_1(x_1)^2\right]. \qquad (6.4)$$

Da aber

$$\frac{\partial^2 S_2}{\partial E^2} = \frac{1}{N_2^2}\frac{\partial^2 S_2}{\partial \varepsilon^2}\,, \quad \varepsilon := \frac{E}{N_2}$$

und S_2 proportional zu N_2 ist, ist $\frac{\partial^2 S_2}{\partial E^2}$ von der Ordnung $O(1/N_2)$, falls keine anomalen Schwankungen auftreten. (Wir haben bereits auf S. 21–22 gesehen, dass $\partial^2 S_2/\partial E^2$ die Energieschwankungen des Wärmebades bestimmt.) Da $H_1(x_1)$ sich wie $O(N_1)$ verhält, ist der Exponent im Korrekturfaktor von (6.4) von der Ordnung $O(N_1/N_2)$

kleiner als $\beta H_1(x_1)$. Damit erhalten wir in ausreichender Näherung

$$d\mu_1 = \frac{Z_2(E)}{Z_{1\cup 2}(E)} e^{-\beta H_1} \frac{d\Gamma_1}{h^{3N_1} N_1!} \qquad (6.5)$$

Der Vorfaktor ergibt sich aus der Normierungsbedingung zu

$$\frac{Z_{1\cup 2}(E)}{Z_2(E)} = Z^{(1)}_{kan} , \qquad (6.6)$$

wo $Z^{(1)}_{kan}$ die sog. <u>kanonische Zustandssumme</u>

$$Z^{(1)}_{kan}(\beta, V_1, N_1) = \int_{\Gamma_1} e^{-\beta H_1} \frac{d\Gamma_1}{h^{3N_1} N_1!}$$

des kleinen Systems bezeichnet.

Damit haben wir das folgende wichtige <u>Resultat</u> gefunden: Der Gleichgewichtszustand eines Systems im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad ist durch das <u>kanonische W-Maß</u>

$$\boxed{\begin{aligned} d\mu_{kan} &= Z^{-1}_{kan} e^{-\beta H} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} , \\ Z_{kan}(\beta, V, N) &= \int_{\Gamma_{\Lambda,N}} e^{-\beta H} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} , \end{aligned}} \qquad (6.7)$$

gegeben, wobei $(k\beta)^{-1}$ die Temperatur des <u>Wärmebades</u> ist.

<u>Ergänzung</u>

Das Wärmebad sei ein ideales Gas. In diesem Fall können wir die oben gemachten Näherungen genauer kontrollieren.

Wir benötigen

$$\frac{Z_2(E-H_1)}{Z_2(E)} = \frac{\omega_2(E-H_1)}{\omega_2(E)} .$$

Nun war für ein ideales Gas (S. 15)

$$\Phi(E) = V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} (2mE)^{3N/2} ,$$

also

$$\omega(E) \propto E^{(3N-2)/2} .$$

Folglich ist

$$\frac{Z_2(E-H_1)}{Z_2(E)} = \left(1-\frac{H_1}{E}\right)^{\frac{3N-2}{2}} \longrightarrow e^{-\frac{3}{2}H_1/\varepsilon} ,$$

wobei $\varepsilon = E/N$ für $E, N \to \infty$ festgehalten wird. Setzen wir $\varepsilon = \frac{3}{2}kT$, so folgt für ein grosses Wärmebad

$$\frac{Z_2(E-H_1)}{Z_2(E)} \longrightarrow e^{-\beta H_1} , \quad \beta = \frac{1}{kT} .$$

Wir erhalten also wieder das kanonische Mass.

Bei dieser Herleitung kommt es übrigens nicht darauf an, wie gross das System 1 ist. Unser Resultat gilt auch für ein einzelnes Teilchen! Natürlich werden wir nur für grosse Systeme für die mikrokanonische und die kanonische Gesamtheit die gleiche Thermodynamik erhalten (Näheres dazu in § I.10).

I.7 Verknüpfung mit der Thermodynamik

Nun wollen wir den Anschluss an die Thermodynamik herstellen.

a) Die freie Energie

Wir zeigen zunächst, dass die Helmholtz'sche freie Energie F des Systems sehr einfach mit der kanonischen Zustandssumme zusammenhängt:

$$\boxed{F(T,V,N) = -kT \ln Z_{kan}(T,V,N).} \qquad (7.1)$$

Dazu gehen wir auf die folgende Gleichung zurück (s. S. 20):

$$\exp\left[\frac{1}{k} S_{1U2}(E)\right] = \int \exp\left[\frac{1}{k} S_1(E_1) + \frac{1}{k} S_2(E-E_1)\right] dE_1 .$$

Nun fällt $S_2(E-E_1)$ mit E_1 stark ab, da das Bad 2 viel grösser ist als das System 1. Deshalb entwickeln wir den Exponenten rechts wieder wie auf S. 20. Die Entropie $S_1(E_1)$ entwickeln wir ferner um den stationären Wert $\bar{E}_1$ und benutzen ausserdem

$$\frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E_2 = E) \simeq \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E_2 = E - \bar{E}_1),$$

$$\frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2}(E_2 = E) \ll \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2}(E_1 = \bar{E}_1)$$

(überprüfe letzteres für das ideale Gas). Damit kommt

$$\exp\left[\frac{1}{k} S_{1U2}(E)\right] = \exp\left[\frac{1}{k} S_2(E)\right] \int \exp\left[\frac{1}{k} S_1(\bar{E}_1) - \beta_1 \bar{E}_1 - \frac{1}{2}(E_1-\bar{E}_1)^2/\sigma\right] d(E_1-\bar{E}_1)$$

$$= \exp\left[\frac{1}{k}S_2(E) + \frac{1}{k}S_1(\bar{E}_1) - \beta_1\bar{E}_1\right] \times \sqrt{2\pi\sigma}\,,$$

mit
$$\sigma^{-1} = -\frac{1}{k}\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2}(\bar{E}_1).$$

Anderseits ist nach (6.6)

$$Z_{kan}^{(1)} = \frac{Z_{1\cup 2}(E)}{Z_2(E)} = \exp\left[\frac{1}{k}S_{1\cup 2}(E) - \frac{1}{k}S_2(E)\right].$$

Vergleichen wir dies mit dem letzten Resultat, so folgt

$$Z_{kan}^{(1)} = \exp\left[-\beta_1\bar{E}_1 + \frac{1}{k}S_1(\bar{E}_1)\right]\sqrt{2\pi\sigma}\,.$$

Deshalb gilt

$$-kT_1 \ln Z_{kan}^{(1)} = \bar{E}_1 - T_1 S_1(\bar{E}_1) - kT \ln\sqrt{2\pi\sigma}\,. \qquad (7.2)$$

Im thermodynamischen Limes können wir den letzten Term wieder vernachlässigen. In diesem Grenzfall ist deshalb tatsächlich $-kT_1 \ln Z_{kan}^{(1)}$ die freie Energie des Systems 1.

Da die kanonische Zustandssumme von den 'richtigen' Variablen T, V und N für die freie Energie abhängt, liefert uns Gl. (7.1) alles, was wir zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften benötigen. Für praktische Rechnungen ist die kanonische Gesamtheit viel bequemer als die mikrokanonische. Wir werden später sehen (§ I.10), dass die beiden für grosse Systeme äquivalent werden.

* * *

b) Innere Energie, Entropie

Die innere Energie U ist gleich dem Mittelwert von H:

$$U = \langle H \rangle = Z^{-1} \int H e^{-\beta H} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}$$

$$= - Z^{-1} \frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta H} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} = - Z^{-1} \frac{\partial Z}{\partial \beta},$$

d.h.

$$\boxed{U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z .} \qquad (7.3)$$

Mit (7.1) ergibt sich auch

$$U = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = F - T \frac{\partial F}{\partial T} .$$

Somit folgt aus $U = F + TS$ die richtige thermodynamische Beziehung $S = -\partial F / \partial T$. Für die Entropie erhalten wir

$$S = \frac{U - F}{T} = \beta k U + k \ln Z$$

und dies ist auch gleich dem folgenden Ausdruck

$$\boxed{S = -k \int \rho \ln \rho \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}} , \quad \rho = Z^{-1} e^{-\beta H} , \qquad (7.4)$$

was zu erwarten war.

c) Gibbs'sches Variationsprinzip für die kan. Ges.

Auch die kanonische Gesamtheit lässt sich durch ein Extremalprinzip charakterisieren: Der kanonische Zustand

$$\rho_k = Z^{-1} e^{-\beta H}$$

macht die Entropie

$$S(\rho) = -k \int \rho \ln \rho \, \frac{d\Gamma}{(\cdots)}$$

bei gegebenem Erwartungswert $\langle H \rangle$ maximal.

<u>Beweis</u>: Aus der Nebenbedingung folgt

$$\int (\ln \rho_k) \rho \, d\Gamma = \int (\ln \rho_k) \rho_k \, d\Gamma .$$

Ferner gilt

$$\int \rho \, d\Gamma = \int \rho_k \, d\Gamma ;$$

somit

$$k^{-1}\big(S(\rho_k) - S(\rho)\big) = \int (\rho \ln \rho - \rho_k \ln \rho_k) \, d\Gamma$$

$$= \int \rho (\ln \rho - \ln \rho_k) \, d\Gamma \overset{(4.2)}{\geq} \int (\rho - \rho_k) \, d\Gamma = 0$$

$$(= \text{nur für } \rho = \rho_k).$$

d) Schwankungen der Energie

Für das Schwankungsquadrat, $\sigma^2(H)$, der Energie haben wir

$$\sigma(H)^2 = \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = \underbrace{\langle H^2 \rangle}_{\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}} - \underbrace{\langle H \rangle^2}_{\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2}$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right).$$

Also ist

$$\sigma^2(H) = \frac{\partial^2}{\partial\beta^2} \ln Z = -\frac{\partial U}{\partial\beta} = -\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}(\beta F). \tag{7.5}$$

Dies zeigt u.a., dass die Funktion $U(\beta)$ monoton abnehmend ist. Wir haben auch (Einstein)

$$\sigma^2(H) = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 C_V \,, \tag{7.6}$$

wo C_V die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist. Diese muss also nicht negativ sein. Es ist überraschend, dass die Schwankung der Energie, welche ja innerhalb der Thermodynamik nicht vorkommt, nur von thermodynamischen Grössen abhängt.

e) Konvexität von $\ln Z_{kan}(\beta, N, V)$ in β

Diese Eigenschaft ist ein Spezialfall des folgenden mathematischen Sachverhalts: Für zwei beliebige Funktionen $e^f, e^g \in L^1(\mu)$ eines beliebigen Massraumes gilt

$$\int e^{\lambda f + (1-\lambda) g} \, d\mu \leq \left(\int e^f d\mu \right)^{\lambda} \left(\int e^g d\mu \right)^{1-\lambda}. \tag{7.7}$$

Dies ist eine unmittelbare Folge der Hölderschen Ungleichung

$$\| F \cdot G \|_1 \leq \| F \|_p \| G \|_q \,, \quad \frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1. \tag{7.8}$$

Tatsächlich gibt diese für $F = e^{\lambda f}$, $G = e^{(1-\lambda) g}$, $p = \frac{1}{\lambda}$, $q = \frac{1}{1-\lambda}$ gerade die Behauptung (7.7)

Aus (7.7) folgt nun insbesondere für

$$Z(\alpha) := \int e^{\alpha f} d\mu$$

die Konvexitätseigenschaft

$$\ln Z(\lambda\alpha + (1-\lambda)\beta) \le \lambda \ln Z(\alpha) + (1-\lambda) \ln Z(\beta).$$

Deshalb ist $\ln Z_{kan}(\beta, V, N)$ konvex in β. Dies bleibt auch im thermodynamischen Limes bestehen. Konvexitätseigenschaften in V und N ergeben sich erst im thermodynamischen Limes (siehe §II.7).

I.8 Ein anderer Zugang zur kanonischen Gesamtheit

Gibt es einen vernünftigen Zugang zur kanonischen Gesamtheit, ohne den Umweg über die mikrokanonische Gesamtheit, welche wir ja letztlich auch nicht befriedigend begründen können? (Ausserdem ist ein wirklich isoliertes System eine Fiktion, s. Übungen.)

Eine gewisse Rechtfertigung der kanonischen Gesamtheit könnte man im Gibbs'schen Variationsprinzip erblicken. Dieser Standpunkt kann aber wie früher kritisiert werden (s. S. 26-27). Der kanonische Zustand ist aber auch durch die folgende Faktorisierungseigenschaft charakterisiert:

Für zwei beliebig schwach gekoppelte Systeme gilt für den kanonischen Zustand des zusammengesetzten Systems

$$d\mu_{kan} = d\mu_{kan}^{(1)} \otimes d\mu_{kan}^{(2)}, \qquad (8.1)$$

und durch diese Eigenschaft ist der kanonische Gleichgewichtszustand ausgezeichnet.

Dies beruht darauf, dass die Funktion $e^{-\beta x}$ die einzige Lösung der Funktionalgleichung $f(x_1)f(x_2)=f(x_1+x_2)$ ist.

Wir wollen nun noch den Brückenschlag zur TD direkt für die kanonische Gesamtheit vollziehen. Zunächst bemerken wir, dass β in

$$\rho = Z^{-1} e^{-\beta H}$$

aufgrund der Faktorisierungseigenschaft als Gleichgewichtsparameter angesehen werden kann.

Wieder betrachten wir nun reversible Zustandsänderungen, bei denen also das System dauernd im kanonischen Zustand bleibt. Die Hamiltonfunktion $H(x;a)$ hänge wieder von einer Anzahl von Parametern $a_1, a_2, \ldots$ (Volumen, etc) ab.

Zunächst gilt noch für einen beliebigen Zustand und für beliebige Variationen

$$\delta U = \delta \int H\rho\, d\Gamma = \sum_i \left(\int \frac{\partial H}{\partial a_i} \rho\, d\Gamma \right) \delta a_i + \int H \delta\rho\, d\Gamma$$

$$= -\sum_i K_i \delta a_i + \int H \delta\rho\, d\Gamma ,$$

wobei

$$K_i = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial a_i} \right\rangle \tag{8.2}$$

die verallgemeinerten Kräfte sind. Wir interpretieren dieses Resultat als

1. Hauptsatz: $$\delta U = \delta A^{\swarrow} + \delta Q^{\swarrow} , \tag{8.3}$$

und

$$\delta A^{\swarrow} = -\sum K_i \delta a_i \,, \tag{8.4}$$

$$\delta Q^{\swarrow} = \int H \delta\rho \, d\Gamma \,. \tag{8.5}$$

Nun spezialisieren wir auf <u>reversible</u> Zustandsänderungen und zeigen zunächst, dass $\beta \, \delta Q^{\swarrow}$ ein exaktes Differential ist. Dazu betrachten wir (für den kanonischen Zustand)

$$\delta\langle \ln\rho\rangle = \int (\delta\rho \ln\rho + \delta\rho) \, d\Gamma = \int \delta\rho \ln\rho \, d\Gamma$$

$$= \int \delta\rho(-\ln Z - \beta H) \, d\Gamma = -\beta \int H \delta\rho \, d\Gamma = -\beta \, \delta Q^{\swarrow} .$$

Wir haben also

$$k\beta \, \delta Q^{\swarrow} = \delta S \,, \tag{8.6}$$

und

$$S = -k \langle \ln\rho \rangle \,. \tag{8.7}$$

Dies ist gerade der 2. Hauptsatz. Bei passender Verfügung über k folgt $\beta = 1/kT$. Gleichzeitig erhalten wir den folgenden Ausdruck für die Entropie:

$$S = -k \int (-\ln Z - \beta H) \rho \, d\Gamma$$

$$= k \ln Z + \underbrace{k\beta U}_{-k\beta \frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z} \quad = k\beta^2 \frac{\partial}{\partial\beta}\left(-\frac{1}{\beta} \ln Z\right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}(kT \ln Z) \,.$$

Die freie Energie ist nach dem eben ausgeführten

$$F = U - TS = U - T\,(k \ln Z + k\beta U) = -kT \ln Z \qquad (8.8)$$

und die vorherige Gl. zeigt, dass wir die richtige thermodynamische Beziehung $S = -\partial F/\partial T$ erhalten.

Gleichverteilungssatz für die kanonische Gesamtheit

Dieser ergibt sich sofort nach einer partiellen Integration:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = Z^{-1} \int_\Gamma x_i \underbrace{\frac{\partial H}{\partial x_j}\, e^{-\beta H}}_{\left(-\frac{1}{\beta}\right) \frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H}} d\Gamma$$

$$= kT\, \delta_{ij}\, Z^{-1} \int_\Gamma e^{-\beta H}\, d\Gamma = kT\, \delta_{ij}\,. \qquad (8.9)$$

Historisch war es ein Glück, dass Planck diesen Satz systematisch ignorierte (siehe den "Prolog" zu QM I).

* * *

I.9 Die grosskanonische Gesamtheit

Wir haben gesehen, dass der kanonische Zustand ein System im Gleichgewicht beschreibt, welches mit seiner Umgebung Energie aber keine Teilchen austauschen kann. Nun wollen wir den Gleichgewichtszustand eines Untersystems auffinden, das auch hinsichtlich der Teilchenzahl offen ist.

Das Resultat der Untersuchung wird folgendes sein: Da die Teilchenzahl nicht feststeht, ist der Phasenraum die disjunkte Vereinigung der N-Teilchen Phasenräume $\Gamma_{\Lambda,N}$

$$\Gamma_\Lambda^{g\text{-}kan} = \bigcup_{N=0}^{\infty} \Gamma_{\Lambda,N} . \qquad (9.1)$$

Ein Mass μ auf $\Gamma_\Lambda^{g\text{-}kan}$ ist durch dessen Restriktionen μ_N auf $\Gamma_{\Lambda,N}$ bestimmt.*) Für das grosskanonische W-Mass (Gleich-

---

*) Eine Funktion f auf $\Gamma_\Lambda^{g\text{-}kan}$ entspricht einer Familie $\{f_N\}$ von Funktionen auf $\Gamma_{\Lambda,N}$ und es ist

$$\int f \, d\mu = \sum_{N=0}^{\infty} \int f_N \, d\mu_N .$$

Die Masse μ_N können wir auch als Masse von $\Gamma_\Lambda^{g\text{-}kan}$ auffassen, indem wir diese mit den Bildmassen über die kanonischen Injektionen $i_N : \Gamma_{\Lambda,N} \to \Gamma_\Lambda^{g\text{-}kan}$ identifizieren.

gewichtszustand) lauten diese $(V := |\Lambda|)$

$$d\mu_{g\text{-}kan}^{(\beta,\Lambda,\mu)}\Big|_{\Gamma_{\Lambda,N}} = \left[Z_{g\text{-}kan}(\beta,V,\mu)\right]^{-1} e^{-\beta(H_N-\mu N)} \frac{d\Gamma_{\Lambda,N}}{N!\,h^{3N}}. \qquad (9.2)$$

Der Parameter μ ist das chemische Potential des <u>Reservoirs</u> und der Normierungsfaktor $Z_{g\text{-}kan}(\beta,V,\mu)$ ist die <u>grosskanonische Zustandssumme</u>

$$Z_{g\text{-}kan}(\beta,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N}\, Z_{kan}(\beta,V,N). \qquad (9.3)$$

$\downarrow$

Diese bestimmt das grosskanonische Potential*) gemäss

$$\Omega(\beta, V, \mu) = -kT \ln Z_{g\text{-}kan}(\beta, V, \mu). \tag{9.4}$$

Für dieses gilt*)

$$d\Omega = -S\,dT - p\,dV - N\,d\mu \tag{9.5}$$

und für ein homogenes System ist $\Omega = -V p(T, \mu)$.

Bevor wir diese Resultate herleiten, zeigen wir, dass der grosskanonische Zustand wieder das entsprechende <u>Extremalprinzip</u> erfüllt, das man auch als unabhängige Rechtfertigung für diese Gesamtheit ansehen könnte:

Der grosskanonische Zustand (9.2) macht die Entropie bei gegebenen Erwartungswerten $\langle H \rangle$ und $\langle N \rangle$ maximal.

Der Beweis ergibt sich ähnlich wie schon früher (siehe § I.7c). Als Konkurrenz haben wir Masse der Form ($d\Gamma_N^* := d\Gamma_N / N!\, h^{3N}$)

$$d\mu = \sum_{N=0}^{\infty} \rho_N \, d\Gamma_N^*, \qquad \sum_{N=0}^{\infty} \int \rho_N \, d\Gamma_N^* = 1,$$

mit

$$S(\rho) = -k \sum_N \int \rho_N \ln \rho_N \, d\Gamma_N^*,$$

$$\langle H \rangle = \sum_N \int H_N \rho_N \, d\Gamma_N^*,$$

$$\langle N \rangle = \sum_N N \int \rho_N \, d\Gamma_N^*$$

---

*) Zur Erinnerung konsultiere man z.B. N. Straumann: Thermodynamik, Lecture Notes in Physics, Vol. 265 (1986), speziell § II.7.

zuzulassen. Schreiben wir

$$d\mu_{g\text{-kan}} = \sum_{N=0}^{\infty} \rho_N^{(0)} d\Gamma_N^*, \qquad \rho_N^{(0)} = Z_{g\text{-kan}}^{-1}\, e^{-\beta(H_N-\mu N)},$$

so ergibt sich aus den Nebenbedingungen die Gleichheit

$$\sum_N \int (\ln \rho_N^{(0)})\, \rho_N\, d\Gamma_N^* = \sum_N \int (\ln \rho_N^{(0)})\, \rho_N^{(0)}\, d\Gamma_N^* .$$

Somit erhalten wir

$$k^{-1}[S(\rho^{(0)})-S(\rho)] = \sum_N \int (\rho_N \ln \rho_N - \rho_N^{(0)} \ln \rho_N^{(0)})\, d\Gamma_N^*$$

$$= \sum_N \int \rho_N (\ln \rho_N - \ln \rho_N^{(0)})\, d\Gamma_N^* \overset{(4.2)}{\geqslant} \sum_N \int (\rho_N - \rho_N^{(0)})\, d\Gamma_N^* = 0$$

$$(= 0 \text{ nur für } \rho_N = \rho_N^{(0)} \text{ für alle } N).$$

Für den Brückenschlag zur TD berechnen wir zuerst die Entropie

$$S = -k \sum_N \int \rho_N^{(0)} (-\beta H_N + \beta\mu N - \ln Z_{g\text{-kan}})\, d\Gamma_N^*$$

$$= \frac{1}{T}\langle H\rangle - \frac{\mu}{T}\langle N\rangle + k \ln Z_{g\text{-kan}}$$

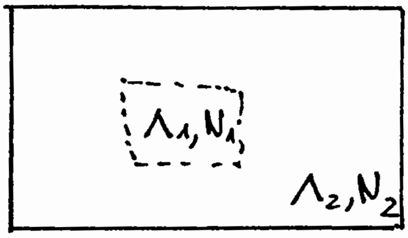
$$= \frac{1}{T} U - \frac{\mu}{T}\overline{N} + k \ln Z_{g\text{-kan}},$$

wo U die mittlere Energie und $\overline{N}$ die mittlere Teilchenzahl bezeichnet. Die Identifikation mit der thermodynamischen Beziehung

$$\Omega = U - TS - \mu\overline{N} \tag{9.6}$$

zeigt, dass Ω mit der grosskanonischen Zustandssumme gemäss (9.4) zusammenhängt.

Nun führen wir noch die nötigen Rechnungen zur Rechtfertigung von (9.2) und (9.4) durch. Wir betrachten wie in §I.6 zwei Subsysteme, wobei das System 2 diesmal sowohl ein Wärmebad als auch ein Teilchenreservoir sei. Das Gesamtsystem wird durch die mikrokanonische Gesamtheit beschrieben.



$$\Lambda = \Lambda_1 \cup \Lambda_2 , \quad N = N_1 + N_2$$

Wieder sei

$$H(x) = H_1(x_1(x)) + H_2(x_2(x)) .$$

Es bezeichne $f_1(x_1, N_1)$ eine symmetrische Zustandsfunktion von Teilchen in Λ_1. Für ein $x \in \Gamma_{\Lambda,N}$ sei $S(x)$ die Teilmenge von $\{1, 2, \dots, N\}$, für welche die zugehörigen Teilchenkoordinaten in Λ_1 sind. Zunächst betrachten wir (die Faktoren h^{3N} lassen wir weg):

$$\int\limits_{\{H(x) \le E\}} f_1(x_1(x), N_1(x)) \frac{d\Gamma_{\Lambda,N}(x)}{N!} = \sum_S \int\limits_{\left\{ \substack{H(x) \le E \\ S(x) = S} \right\}} \text{"dito"}$$

$$= \sum_S \int\limits_{\{H_1(x_1) + H_2(x_2) \le E\}} f_1(x_1, |S|) \frac{d\Gamma_{\Lambda_1}(x_1) \, d\Gamma_{\Lambda_2}(x_2)}{N!}$$

$$= \sum_{N_1} \binom{N}{N_1} \int \frac{1}{N!} f(x_1, N_1) \, d\Gamma_{\Lambda_1}(x_1) \int\limits_{H_2(x_2) \le E - H_1(x_1)} d\Gamma_{\Lambda_2}(x_2)$$

$$= \sum_{N_1} \int\limits_{\Gamma_{\Lambda_1, N_1}} f_1(x_1, N_1) \, \Phi_{\Lambda_2}(E - H_1(x_1), N - N_1) \frac{d\Gamma_{\Lambda_1, N_1}(x_1)}{N_1!} .$$

Beim letzten Gleichheitszeichen wurde bereits benutzt, dass im folgenden Φ und ω immer mit dem Mass $d\Gamma/N!$ definiert seien. (Ferner haben wir in der Bezeichnung $d\Gamma_{\Lambda_i}$ die Teilchenzahl unterdrückt.)

Der mikrokanonische Erwartungswert von f_1 bezüglich des Gesamtsystems ist deshalb

$$\langle f_1\rangle_{E,\Lambda,N} \overset{(2.9)}{=} \frac{1}{\omega_\Lambda(E,N)} \frac{d}{dE}\int_{\{H\le E\}} f_1 \frac{d\Gamma_{\Lambda,N}}{N!}$$

$$= \frac{1}{\omega_\Lambda(E,N)} \sum_{N_1} \int_{\Gamma_{\Lambda_1,N_1}} f_1(x_1,N_1)\, \omega_{\Lambda_2}(E-H_1(x_1), N-N_1) \frac{d\Gamma_{\Lambda_1,N_1}}{N_1!} .$$

Dies zeigt, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung $d\mu_{\Lambda_1}(x_1,N)$, N_1 Teilchen in Λ_1 im Zustand $x_1\in\Gamma_{\Lambda_1,N_1}$ zu finden gegeben ist durch

$$d\mu_{\Lambda_1}(x_1,N_1) = \frac{\omega_{\Lambda_2}(E-H_1(x_1), N-N_1)}{\omega_\Lambda(E,N)} \frac{d\Gamma_{\Lambda_1,N_1}(x_1)}{N_1!} . \qquad (9.7)$$

Dies verallgemeinert Gl. (3.11). Speziell für

$$f_1(x_1,N_1) = \begin{cases} 1 & \text{falls } H_1(x_1)\le E_1,\ N_1(x)=N_1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

erhalten wir die Wahrscheinlichkeit

$$P(H_1(x_1)\le E_1, N_1(x)=N_1) = \frac{1}{\omega_\Lambda(E,N)} \int_{\{H_1(x_1)\le E_1\}} \omega_{\Lambda_2}(E-H_1(x_1), N-N_1) \frac{d\Gamma_{\Lambda_1,N_1}}{N_1!}$$

$$= \frac{1}{\omega_\Lambda(E,N)} \int_{-\infty}^{E_1} \omega_{\Lambda_1}(E_1',N_1)\, \omega_{\Lambda_2}(E-E_1', N-N_1)\, dE_1' ,$$

d.h. die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilung für E_1 und N_1 ist

$$W_1(E_1,N_1)\,dE_1 = \frac{\omega_{\Lambda_1}(E_1,N_1)\,\omega_{\Lambda_2}(E-E_1,N-N_1)}{\omega_\Lambda(E,N)}\,dE_1 . \quad (9.8)$$

Da diese normiert ist, gilt

$$\omega_\Lambda(E,N) = \sum_{N_1} \int \omega_{\Lambda_1}(E_1,N_1)\,\omega_{\Lambda_2}(E-E_1,N-N_1)\,dE_1 \qquad (9.9)$$

(Faltung in E_1 und N).

Nun werten wir $d\mu_{\Lambda_1}$ (Gl. (9.7)) approximativ aus, wenn das System 2 sehr gross ist. Ähnlich wie in Abschnitt 1.6 ist

$$\omega_{\Lambda_2}(E-H_1(x_1),N-N_1) = \exp\left[\frac{1}{k} S_{\Lambda_2}(E-H_1(x_1),N-N_1)\right]$$

$$= \omega_{\Lambda_2}(E,N)\exp\left[-\frac{1}{k}\frac{\partial S_{\Lambda_2}(E,N)}{\partial E}H_1(x_1) - \frac{1}{k}\frac{\partial S_{\Lambda_2}(E,N)}{\partial N}N_1 + \dots\right].$$

Die nichtausgeschriebenen Terme sind bei normalen Schwankungen wieder von relativer Ordnung $O(N_1/N_2)$. Schliesslich benutzen wir noch

$$\frac{\partial S_{\Lambda_2}(E,N)}{\partial E} = \frac{1}{T}\,, \qquad \frac{\partial S_{\Lambda_2}(E,N)}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}\,,$$

wo T die Temperatur und μ das chemische Potential des Reservoirs sind. Somit erhalten wir

$$d\mu_{\Lambda_1}(x_1,N_1) = \frac{\omega_{\Lambda_2}(E,N)}{\omega_\Lambda(E,N)}\, e^{-\beta H_1(x_1)+\beta\mu N_1}\,\frac{d\Gamma_{\Lambda_1 N_1}(x_1)}{N_1!}. \qquad (9.10)$$

Dies gibt das grosskanonische W-Mass (9.2) (wenn wir die

Planck-Konstante einführen). Dabei ist

$$Z_{g\text{-}kan} = \frac{\omega_{\Lambda_2}(E,N)}{\omega_\Lambda(E,N)} . \qquad (9.11)$$

Für die thermodynamische Interpretation von $Z_{g\text{-}kan}$ benutzen wir in diesem Ausdruck die Gl. (9.9) sowie die Formel $S = k \ln \omega$ für die Entropie. Der Nenner in (9.11) ist damit

$$\omega_\Lambda(E,N) = \sum_{N_1} \int \exp\left[\frac{1}{k} S_{\Lambda_1}(E_1,N_1) + \frac{1}{k} S_{\Lambda_2}(E-E_1,N-N_1)\right] dE_1 .$$

Nun fällt $S_{\Lambda_2}(E-E_1,N-N_1)$ mit E_1 und N_1 stark ab, da das Reservoir 2 viel grösser als das interessierende System 1 ist. Wir entwickeln deshalb diese Grösse um (E,N). Ferner entwickeln wir $S_{\Lambda_1}(E_1,N_1)$ um die stationären Werte $\bar{E}_1, \bar{N}_1$ des Exponenten, für die

$$\frac{\partial S_{\Lambda_1}}{\partial E_1}(\bar{E}_1,\bar{N}_1) = \frac{\partial S_{\Lambda_2}}{\partial E_2}(\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1, \bar{N}_2 = N - \bar{E}_1) ,$$

$$\frac{\partial S_{\Lambda_1}}{\partial N_1}(\bar{E}_1,\bar{N}_1) = \frac{\partial S_{\Lambda_2}}{\partial N_2}(\bar{E}_2,\bar{N}_2) .$$

Wie in § I.7 erhalten wir – bis auf Terme, die im thermodynamischen Limes weggelassen werden können –

$$\omega_\Lambda(E,N) = \omega_{\Lambda_2}(E,N) \exp\left[\frac{1}{k} S_{\Lambda_1}(\bar{E}_1) - \beta \bar{E}_1 + \beta\mu \bar{N}_1\right] .$$

Also wird aus (9.11)

$$-kT \ln Z_{g\text{-}kan} = \bar{E}_1 - T S_1(\bar{E}_1) - \mu \bar{N}_1 ,$$

was nach (9.6) die Identifikation (9.4) rechtfertigt.

Die Überlegungen und Resultate dieses Abschnitts können leicht auf Gemische (eventuell mit chemischen Reaktionen) verallgemeinert werden (s. Übungen).

Schwankungen der Teilchenzahl

In der grosskanonischen Gesamtheit schwankt die Teilchenzahl um ihren mittleren Wert $\langle N \rangle$. Für das Schwankungsquadrat erhalten wir ähnlich wie in §I.7d

$$\sigma^2(N) = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{Z}\frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2 Z}{\partial \mu^2} - \left(\frac{1}{Z}\frac{1}{\beta}\frac{\partial Z}{\partial \mu}\right)^2$$

$$= \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial}{\partial \mu}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \mu}\right) = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial \mu^2}\ln Z$$

$$= -kT\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} = kT\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V}.$$

Dieses Resultat wollen wir festhalten ($\bar{N} \equiv \langle N \rangle$):

$$\sigma^2(N) = -kT\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} = kT\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \tag{9.12}$$

Auch $\sigma^2(N)$ lässt sich auf thermodynamische Grössen zurückführen. Wir zeigen, dass

$$\sigma^2(N) = -kT\left(\frac{\bar{N}}{V}\right)^2\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\bar{N}}, \tag{9.13}$$

oder anders geschrieben

$$\sigma^2(N) = \bar{N}kT\,\varkappa_T/v\quad, \tag{9.14}$$

mit $v = V/\bar{N}$ und der isothermen Kompressibilität

(pro Teilchen)

$$\varkappa_T = \frac{1}{v(-\partial p/\partial v)_T} . \qquad (9.15)$$

Diese Beziehung gewinnt man folgendermassen: Zunächst ist nach (9.12)

$$\sigma^2(N) = kT \left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{N}}\right)^{-1}_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{N}^2}\right)^{-1} , \qquad (9.16)$$

da $\mu = \frac{\partial F}{\partial \bar{N}}(T,V,\bar{N})$. Nun ist $F(T,V,\bar{N})$ homogen vom 1. Grad in V und $\bar{N}$, also

$$\bar{N}\frac{\partial F}{\partial \bar{N}} + V\frac{\partial F}{\partial V} = F .$$

Durch Differentiation nach $\bar{N}$ folgt daraus

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{N}^2} = -\frac{V}{\bar{N}}\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial \bar{N}} = \frac{V}{\bar{N}}\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{N}}\right)_{T,V} .$$

Als intensive Grösse ist der thermodynamische Druck homogen vom 0-ten Grad in V und $\bar{N}$:

$$\bar{N}\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{N}}\right)_{T,V} + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,\bar{N}} = 0 .$$

Es gilt also

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{N}}\right)_{T,V} = -\frac{V}{\bar{N}}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,\bar{N}}$$

und somit

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{N}^2} = -\left(\frac{V}{\bar{N}}\right)^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,\bar{N}} . \qquad (9.17)$$

Setzen wir dies in (9.16) ein, so folgt die Behauptung (9.13).
Speziell für ein ideales Gas ist (s. Übungen)

$$p = \frac{\bar{N}}{V} kT \tag{9.18}$$

und folglich nach (9.13)

$$\sigma^2(N) = \bar{N}. \tag{9.19}$$

Hier liegen sog. normale Schwankungen vor:

$$\frac{\sigma^2(N)}{\bar{N}^2} = O\left(\frac{1}{\bar{N}}\right). \tag{9.20}$$

Die Gleichung (9.14) ist ein Beispiel für das sog. Fluktuations-Dissipations-Theorem.

Bei einem kritischen Punkt verschwindet $\partial p/\partial v$ (siehe TD), weshalb die Dichteschwankungen sehr gross werden. Dies äussert sich z.B. im Phänomen der kritischen Opaleszenz bei der Lichtstreuung (siehe mein ED-Skript).

I.10 Äquivalenz der verschiedenen Gesamtheiten im thermod. Limes

Nach (9.14) sind im grosskanonischen Zustand die relativen Schwankungen

$$\left(\frac{\sigma(N)}{\bar{N}}\right)^2 = -\frac{kT}{V}\,\varkappa_T. \tag{10.1}$$

Solange wir nicht in der Nähe eines kritischen Punktes sind verschwindet $\sigma(N)/\bar{N}$ im thermodynamischen Limes wie $V^{-1/2}$. Diese relativen Schwankungen gehen auch am kritischen Punkt gegen Null, solange sich $\varkappa_T$ wie V^{σ} mit $0<\sigma<1$ verhält. Dies erwartet man aufgrund verschiedener heuristischer Skalenargumente, auf die wir an dieser Stelle nicht eingehen können. Deshalb erwarten wir, dass die grosskanonische und die kanonische Gesamtheit im thermodynamischen Limes äquivalent werden. In §II.7 wird dies noch weiter ausgeführt werden.

Ähnliche Argumente kann man auch für die Energieschwankungen in der kanonischen Gesamtheit vorbringen. Nach Gl. (7.6) gilt

$$\frac{\sigma(H)}{\langle H\rangle} = \frac{1}{\langle H\rangle}\left(kT^2 C_V\right)^{1/2}. \tag{10.2}$$

Da sowohl C_V als auch $\langle H\rangle$ extensive Grössen sind, verschwindet auch $\sigma(H)/\langle H\rangle$ im thermodynamischen Limes, ausser eventuell an der Stelle eines Phasenübergangs, wo die spezifische Wärme pro Teilchen divergieren kann. Wiederum erwartet man aber auf der Basis von kritischen Betrachtungen, dass diese Divergenz das Verschwinden der relativen Schwankungen nicht verhindert. Dann ist die kanonische Gesamtheit äquivalent zur mikrokanonischen. (Literaturhinweise zu diesem Thema geben wir in §II.7.)

* * *

I.11 Zusammenfassung von Kapitel I

Zum Schluss dieses grundlegenden Kapitels wollen wir nochmals das wichtigste festhalten.

1. Mechanische Beschreibung eines abgeschlossenen Systems

a) Kinematik. Die Grundbegriffe sind: Zustände, Observable, Erwartungswerte einer Observablen in einem Zustand. Die reinen Zustände sind die Punkte des Phasenraumes. Dies ist eine symplektische Mannigfaltigkeit Γ mit symplektischer Struktur J, zu welcher ein natürliches Mass, das Liouville-Mass $d\Gamma$ gehört. Die Observablen sind $C^{\#}$-Funktionen auf Γ ($\# = \infty, \ldots$). Ein allgemeiner Zustand (Gemisch) ist ein W-Mass der Form $\rho \, d\Gamma$, mit $\int_\Gamma \rho \, d\Gamma = 1$. Der Erwartungswert einer Observablen f im Zustand ρ ist

$$\langle f \rangle = \int_\Gamma f \, \rho \, d\Gamma \tag{11.1}$$

(ρ kann auch distributiv sein).

b) Dynamik. Die Dynamik eines abgeschlossenen Systems wird durch eine Hamiltonfunktion $H \in C^{\#}(\Gamma)$ beschrieben. Zu H gehört das Hamilton'sche Vektorfeld

$$X_H = J \nabla H \ , \tag{11.2}$$

welches das dynamische System bestimmt; den zugehörigen Fluss bezeichnen wir mit ϕ_t. Die Zeitabhängigkeit des Zustandes ρ ist gegeben durch

$$\rho_t = \rho \circ \phi_{-t} \ . \tag{11.3}$$

Differentiell bedeutet dies

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_t = \{H,\rho_t\} = \{H,\rho\}\circ\Phi_{-t} \quad \text{(Liouville-Gl.)}. \qquad (11.4)$$

Die Zeitabhängigkeit der Erwartungswerte können wir auf zwei Arten darstellen (Schrödinger- und Heisenbergbild):

$$\langle f\rangle_t = \int_\Gamma f\,\rho_t\,d\Gamma = \int f_t\,\rho\,d\Gamma \quad , \qquad (11.5)$$

und

$$f_t = f\circ\Phi_t \Longrightarrow \frac{\partial}{\partial t}f_t = \{f_t,H\} = \{f,H\}\circ\Phi_t . \qquad (11.6)$$

In (11.5) wurde benutzt, dass das Liouville-Mass invariant unter Φ_t ist.

Ein abgeschlossenes System bleibt für alle Zeiten auf der Energiefläche Γ_E (E = Energie). Das durch $d\Gamma$ auf Γ_E induzierte Mass lautet

$$d\Gamma_E = \delta(H-E)\,d\Gamma . \qquad (11.6)$$

2. Statistische Beschreibung von makroskopischen Systemen

A. Abgeschlossene Systeme

a) Gleichgewichtszustände. Als (unbewiesene) Grundannahme haben wir postuliert, dass für ein makroskopisches System im Gleichgewicht die zeitlichen Mittelwerte von makroskopischen Observablen (Energie, etc) gleich den statistischen Mittelwerten des (super-) mikrokanonischen W-Masses

$$d\mu_E = \frac{1}{\omega(E)} d\Gamma_E \,, \quad \omega(E) = \int_\Gamma \delta(H-E)\, d\Gamma \tag{11.7}$$

sind. Für den Normierungsfaktor $\omega(E)$ haben wir auch

$$\omega(E) = \frac{d\Phi(E)}{dE} \,, \quad \Phi(E) = \int_{\{H\le E\}} d\Gamma \;:\; \text{Phasenvol. von } \{H\le E\}. \tag{11.8}$$

Anstelle des supermikrokan. Masses kann man für makroskopische Systeme (und Observablen) auch das mikrokanonische Mass

$$d\mu_{m\text{-}kan} = \frac{1}{\Phi^\Delta(E)} \delta^\Delta(H-E)\, d\Gamma \tag{11.9}$$

verwenden (s. S. 13), für welches die Dichte in der Energieschale $\{E-\Delta \le H \le E\}$ konstant ist und ausserhalb davon verschwindet;

$$\Phi^\Delta(E) = \int_{\{E-\Delta\le H\le E\}} d\Gamma \,. \tag{11.10}$$

B) Beziehung zur TD

H hänge von gewissen äusseren Parametern a (Volumen, etc.) ab. Die Thermodynamik ist vollständig bestimmt durch den folgenden Ausdruck für die Entropie:

$$S(E,a) = k \ln \Phi^*(E,a) \,, \tag{11.11}$$

mit (f = Zahl der Freiheitsgrade)

$$\Phi^*(E,a) = \frac{1}{h^f} \Phi(E,a) \times \text{Symmetriefaktor} \,, \tag{11.12}$$

$$\text{Symmetriefaktor} = \begin{cases} \frac{1}{N!} & \text{für } N \text{ identische Teilchen} \\ 1 & \text{sonst.} \end{cases} \tag{11.13}$$

Im Ausdruck für die Entropie dürfen wir für grosse Systeme $\Phi(E,a)$ auch durch $\Phi^{\Delta}(E,a)$ oder $\omega(E,a)$ ersetzen (s. Übungsserie 1). Die Differentialform der (zugeführten) reversiblen Arbeit ist

$$đA^{r} = \sum \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle_{\text{m-kan}} da \tag{11.14}$$

und die Differentialform der reversibel zugeführten Wärme ist

$$đQ^{r} = \frac{1}{\omega(E,a)} d\Phi \ . \tag{11.15}$$

Aus bekannten thermodynamischen Beziehungen erhält man insbesondere

$$\beta := \frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Phi^{r}(E,a)}{\partial E} \ , \tag{11.16}$$

$$p = T \, \frac{\partial S(E,V,\dots)}{\partial V} = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle_{\text{m-kan}} , \tag{11.17}$$

Äquipartitionstheorem:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = kT \, \delta_{ij} \ . \tag{11.18}$$

Man erinnere sich ferner an das Gibbs'sche Variationsprinzip (§I.4).

B. Systeme in thermischem Kontakt mit einem Wärmebad

Gleichgewichtszustände.

Der Gleichgewichtszustand eines Systems im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T ist das kanonische

W-Maass:

$$d\mu_{kan} = Z_{kan}^{-1}\, e^{-\beta H}\, d\Gamma^* \quad , \tag{11.19}$$

$$Z_{kan}(\beta, V, N) = \int_{\Gamma_{\Lambda,N}} e^{-\beta H}\, d\Gamma^* \tag{11.20}$$

($d\Gamma^* = d\Gamma / h^{3N} N!$ für identische Teilchen). Die kanonische Zustandssumme bestimmt die <u>freie Helmholtzsche Energie</u> gemäss

$$F(T,V,N) = -kT \ln Z_{kan}(T,V,N) \tag{11.21}$$

und damit die gesamte Thermodynamik. Wie haben wir diese Gesamtheit begründet (s. § I.6)? Sie ist auch durch die Faktorisierungseigenschaft schwach gekoppelter Systeme ausgezeichnet (§ I.8).

<u>Thermodynamische Beziehungen</u>

Neben der Fundamentalgleichung (11.21) sind besonders die folgenden Relationen wichtig:

innere Energie: $$U = \langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad , \tag{11.22}$$

Entropie: $$S = -k \int \rho \ln \rho \, d\Gamma^* , \quad \rho = Z^{-1} e^{-\beta H} \tag{11.23}$$

<u>Schwankungen der Energie</u>:

$$\sigma^2(H) = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2}(\beta F) = kT^2 C_V \, . \tag{11.24}$$

Auch in der kanonischen Gesamtheit gilt der Gleichverteilungssatz (11.18).

Gibbs'sches Variationsprinzip : Der kanonische Zustand maximalisiert die Entropie

$$S(\rho) = -k \int \rho \ln \rho \, d\Gamma^* \tag{11.25}$$

bei gegebenem Mittelwert $\langle H \rangle$ der Energie.

C. Systeme in thermischem und materiellem Kontakt mit einem Reservoir

Dafür ist der Phasenraum die disjunkte Vereinigung der N-Teilchen Phasenräume $\Gamma_{\Lambda,N}$:

$$\Gamma_\Lambda^{g\text{-}kan} = \bigcup_{N=0}^{\infty} \Gamma_{\Lambda,N} \, . \tag{11.26}$$

Die Gleichgewichtszustände sind die W-Masse

$$d\mu_{g\text{-}kan}(\beta,\Lambda,\mu) = Z_{g\text{-}kan}^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta(H_N - \mu N)} \, d\Gamma_{\Lambda,N}^* , \tag{11.27}$$

$$\mu = \text{chemisches Potential} \, .$$

Die grosskanonische Zustandssumme bestimmt das grosskan. Potential der TD gemäss

$$\Omega(\beta,V,\mu) = -kT \ln Z_{g\text{-}kan}(\beta,V,\mu) \, . \tag{11.28}$$

Auch hier gilt das Gibbs'sche Variationsprinzip, wobei nun neben dem Erwartungswert der Energie noch der Erwartungswert der Teilchenzahl vorgegeben werden muss.

Besonders wichtig sind die Schwankungen der Teilchenzahl. Dafür gilt

$$\sigma^2(N) = -kT \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2}$$

$$= kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} \qquad (11.29)$$

$$= -kT \left(\frac{\bar{N}}{V}\right)^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}$$

$$= \bar{N} kT \varkappa_T / v \quad ; \; v = V/\bar{N}, \; \varkappa_T = \left[v\left(-\partial p/\partial v\right)_T\right]^{-1}.$$

Im thermodynamischen Limes werden die Beschreibungen A, B und C äquivalent (Äquivalenz der Gesamtheiten). Worauf beruht dies (§. 1.10)?

* * *

II. Statistisch mechanische Modelle, thermodynamischer Limes

Wie in jeder physikalischen Theorie, spielt auch in der SM das Studium von speziellen Modellen eine wesentliche Rolle. Erst dadurch gewinnt man Einsicht in die Kraft und Tragweite der Grundgesetze. Gleichzeitig erhalten wir dadurch den Anschluss an die Erfahrung, da gewisse Modelle wesentliche Züge von tatsächlichen physikalischen Systemen wiederspiegeln.

1. Modelle für klassische Fluida und Gittersysteme

In diesem Abschnitt führen wir einige wichtige Modellsysteme ein, welche wir im folgenden näher untersuchen werden.

A. Klassische Fluida

Darunter verstehen wir N-Teilchensysteme mit Phasenraum $\Gamma_{\Lambda,N}$ (siehe § I.1) und Hamiltonfunktionen der Form

$$H = \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{2m} p_j^2 + \sum_{i<j} \Phi(\underline{x}_i - \underline{x}_j) , \tag{1.1}$$

wo Φ ein 2-Körperpotential ist. Grundsätzlich müssen wir die kanonische Zustandssumme

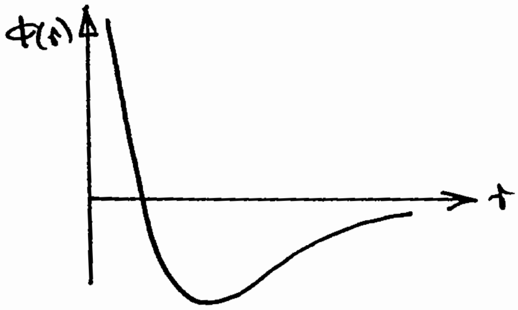
$$Z_\Lambda(\beta, N) = \int_{\Gamma_{\Lambda,N}} e^{-\beta H} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \tag{1.2}$$

berechnen. Die Impulsintegration ist trivial:

$$Z_\Lambda(\beta,N) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int_{\Lambda^N} e^{-\beta \sum_{i<j} \Phi(\underline{x}_i - \underline{x}_j)} \prod_{i=1}^{N} d^3x_i , \tag{1.3}$$

mit $$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad : \text{thermische Wellenlänge} \, . \tag{1.4}$$

Ein zentralsymmetrisches Potential $\Phi(r)$ wird typisch folgende Form haben:

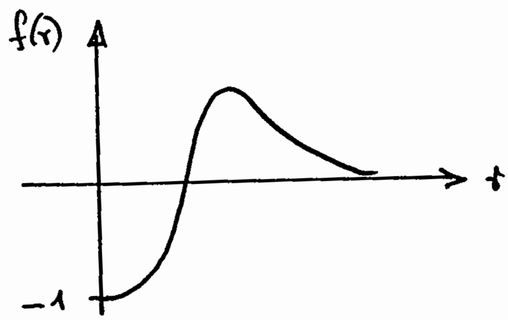


Das hochdimensionale Integral (1.3) können wir i.a. nicht ausführen. Analytisch ist uns der Bereich verdünnter Gase zugänglich. Dies wird im Anhang K systematisch ausgeführt. An dieser Stelle besprechen wir lediglich den Anfang der sog. Virialentwicklung.

Es sei

$$f(r) := e^{-\beta\Phi(r)} - 1 \, , \qquad f_{ij} := f(|\underline{x}_i - \underline{x}_j|) \, . \tag{1.5}$$

Für ein Potential Φ der obigen Form sieht $f(r)$ qualitativ so aus:



Nun schreiben wir (1.3) in folgender Form

$$Z_\Lambda(\beta, N) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \, Q_\Lambda(\beta, N) \, , \tag{1.6}$$

wo

$$Q_\Lambda(\beta,N) = \int_{\Lambda^N} \underbrace{\prod_{i<j} (1+f_{ij})}_{1+\sum\limits_{i<j} f_{ij} + \sum\limits_{\substack{i<j,k<l\\(i,j)\neq(k,l)}} \underbrace{f_{ij}f_{kl}}_{f_{12}f_{13}+f_{12}f_{23}+f_{13}f_{23}+\cdots} + \cdots} d^{3N}x \,. \tag{1.7}$$

Die führenden Potenzen in $V = |\Lambda|$ werden durch die ersten beiden Anteile bestimmt:

$$Q_\Lambda(\beta,N) = V^N + V^{N-2} \sum_{i<j} \int f_{ij}\, d^3x_i\, d^3x_j + \mathcal{O}(V^{N-2})$$

$$= V^N \Big[1 + \frac{N(N-1)}{2V} \underbrace{\int_\Lambda f(|\underline{x}|)\, d^3x}_{\int_0^\infty 4\pi r^2 f(r)\, dr} \Big] + \mathcal{O}(V^{N-2}) \,.$$

Wir haben also

$$Z_\Lambda(\beta,N) = e^{-\beta F_\Lambda(\beta,N)} = \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \Big[1 + \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r)\, dr + \mathcal{O}\Big(\frac{1}{V^2}\Big) \Big] . \tag{1.8}$$

Im thermodynamischen Limes ergibt sich daraus für die freie Energie

$$\frac{F}{N} - \frac{F_{ideal}}{N} \longrightarrow -\frac{nkT}{2} \int_0^\infty \big(e^{-\beta\phi(r)} - 1 \big) 4\pi r^2\, dr + \cdots \tag{1.9}$$

(n = Teilchendichte). Für die Zustandsgleichung erhalten wir daraus

$$p = p_{ideal} - \frac{1}{2} kT n^2 \int_0^\infty \text{"dito"} \quad + \cdots \,,$$

d.h.

$$p = nkT \big[1 + n\, B(T) + n^2 C(T) + \cdots \big] , \tag{1.10}$$

mit dem <u>Virialkoeffizienten</u>

$$B(T) = -\frac{1}{2}\int_0^{\infty}\left(e^{-\beta\phi(r)}-1\right)4\pi r^2\,dr\,. \qquad (1.11)$$

B. <u>Klassische Gittersysteme</u>

a) <u>Spinsysteme</u>

Ein typisches Modell eines Magneten besteht aus einer Menge von "Spins" $\{\vec{S}\}$, welche die Vertizes eines Gitters $\mathbb{Z}^d$ besetzen. (Wir wählen hier immer kubische Gitter.) Zwischen den Spins besteht eine gewisse Wechselwirkungsenergie $H(\{\vec{S}\})$.

Etwas mathematischer ausgedrückt, haben wir die folgende Situation: Eine (Spin-) <u>Konfiguration</u> einer Teilmenge $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$ ist eine Abbildung von Λ in den Raum E eines Einzelspins:

$$S_\Lambda : \Lambda \longrightarrow E \quad , E = S^n, \mathbb{R}^n, \ldots \qquad (1.12)$$

Der <u>Konfigurationsraum</u> zu $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$ ist also gleich E^Λ. Auf E denken wir uns ein "a priori" Mass $d\rho$ gegeben*) (z.B. das Oberflächenmass für $E = S^n$). Die <u>Hamiltonfunktion</u> H_Λ ist eine Funktion auf dem Konfigurationsraum. <u>Beispiel</u>:

---

*) E hat eine natürliche σ-Algebra $\mathcal{E}$, welche von E^Λ geerbt wird (Produkt-σ-Algebra).

$$H_\Lambda(S_\Lambda) = -\sum_{(i,j)\subset\Lambda} J_{ij}\vec{S}_i\cdot\vec{S}_j - \sum_{i\in\Lambda}\vec{h}_i\cdot\vec{S}_i \quad . \tag{1.13}$$

Dabei sei Λ eine <u>endliche</u> Teilmenge. (Unter $\vec{S}_i$ verstehen wir natürlich $S_\Lambda(i)$, d.h. den "Spin" an der Stelle $i\in\mathbb{Z}^d$ der Spinkonfiguration S_Λ.)

Die Zustandssumme für das endliche Gebiet Λ ist

$$Z_\Lambda(\beta) = \int_{E^\Lambda} e^{-\beta H_\Lambda(S_\Lambda)} \prod_{i\in\Lambda} d\rho(\vec{S}_i) \tag{1.14}$$

und der thermische Erwartungswert einer Observablen A aus Λ (z.B. die Spinsumme) ist

$$\langle A\rangle_{\beta,\Lambda} = Z_\Lambda(\beta)^{-1}\int_{E^\Lambda} A(S_\Lambda)\, e^{-\beta H_\Lambda(S_\Lambda)} \prod_{i\in\Lambda} d\rho(\vec{S}_i) \quad . \tag{1.15}$$

Wir interessieren uns natürlich vorallem für den Limes $\Lambda\nearrow\mathbb{Z}^d$, in welchem die Systeme oft Phasenübergänge zeigen.

Besonders wichtig sind die <u>Ising-Modelle</u>, für welche $E=S^1$ ist. Die Spins sind dann Vorzeichen $\sigma_i=\pm 1$. Meistens beschränkt man sich auf Wechselwirkungen von nächsten Nachbarn (Bezeichnung: $\langle i,j\rangle$):

$$H_\Lambda(\sigma_\Lambda) = -\sum_{\langle i,j\rangle\subset\Lambda} J_{ij}\sigma_i\sigma_j - \sum h_i\sigma_i \quad . \tag{1.16}$$

Für $d=1$ ist dieses Modell einfach zu lösen (s. Abschnitt 2). In zwei Dimensionen ist dies gerade noch möglich (s. §II.5

und Anhang D). Die Existenz von Phasenübergängen für $d \geq 3$ werden wir in den Abschnitten II.8, 10 beweisen.

Wir betrachten an dieser Stelle noch den trivialen Fall $J_{ij} = 0$:

$$H_\Lambda = -\sum_{i\in\Lambda} h_i \sigma_i \quad ,$$

$$Z_\Lambda(\beta) = e^{-\beta F_\Lambda(\beta)} = \prod_{i\in\Lambda} \int e^{+\beta h_i \sigma_i} \, d\rho(\sigma_i) \; .$$

Für Ising-Systeme wählen wir $\rho(\{1\}) = \rho(\{-1\}) = 1$. Damit

$$-\beta F_\Lambda = \sum_{i\in\Lambda} \ln\left(e^{-\beta h_i} + e^{\beta h_i}\right) .$$

Für ein homogenes Magnetfeld, $h_i = h$ für alle i, haben wir also

$$-\beta F_\Lambda(\beta)/N(\Lambda) = \ln\left[2\cosh(\beta h)\right] \qquad (1.12)$$

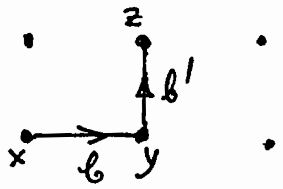
($N(\Lambda)$ = Zahl der Gitterpunkte in Λ).

<u>b) Gitter-Eichmodelle</u> (Be wise, discretize! (Mark Kac))

In der heutigen Elementarteilchenphysik spielt die Diskretisierung von Eichfeldtheorien, insbesondere der Quantenchromodynamik, eine wichtige Rolle. Es ist dies nämlich die einzig bekannte Methode für die Regularisierung der Theorie, welche die Eichinvarianz nicht zerstört und nicht auf der Störungstheorie fusst. Wir formulieren hier diese Gitterversion ohne nähere Motivierung. (Für letztere verweise ich z.B. auf: M. Creutz, "Quarks, gluons and lattices", Cambridge Univ. Press, 1983.)

In diesen Modellen ist der Konfigurationsraum Ω_Λ zu $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$ gleich G^{Λ_1}, wo G eine kompakte Gruppe ist und Λ_1 die Menge der positiv orientierten Verbindungslinien (bonds) b zwischen benachbarten Gitterpunkten bezeichnet (s. Fig.).

Fig. Bonds b, b'



Es sei μ_0 das normierte Haarsche Mass auf G und μ_0^Λ das Produktmass auf Ω_Λ. (N.B. $\mu_0^{\mathbb{Z}^d}$ ist wohldefiniert!). Für eine Observable, d.h. eine Funktion $F: \Omega_\Lambda \to \mathbb{R}$, bezeichnen wir den Erwartungswert bezüglich μ_0^Λ mit $\langle F \rangle_{0,\Lambda}$. Die Wirkung wird eine Funktion $S_\Lambda: \Omega_\Lambda \to \mathbb{C}$ sein. Der Erwartungswert der wechselwirkenden Theorie hat die Form

$$\langle A \rangle_\Lambda = Z_\Lambda^{-1} \langle A e^{-S_\Lambda} \rangle_{0,\Lambda} , \tag{11.18}$$

mit der Zustandssumme

$$Z_\Lambda = \langle e^{-S_\Lambda} \rangle_{0,\Lambda} . \tag{11.19}$$

Nun geben wir die genaue Form der Wirkung an. Für eine Konfiguration $\omega \in \Omega_\Lambda$ (d.h. eine Abbildung $\omega: \Lambda_1 \to G$) sei $g_b(\omega) = \omega(b)$ (g_b sind also die Projektionsabbildungen). Für die umgekehrte Orientierung $-b$ von b definieren wir $g_{-b} = g_b^{-1}$. Die <u>Yang-Mills-Wirkung</u> hat die Form

$$S_\Lambda = \sum_{P \in \Lambda_2} S_P , \tag{11.20}$$

wobei S_P die folgende Grösse ist, die einer "Plaquette" P, d.h. einer geschlossenen Kurve bestehend aus 4 bonds (Fig.),

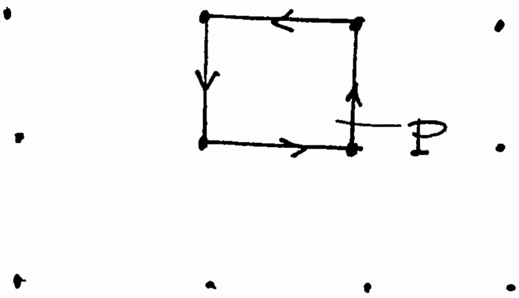


Fig. Plaquette P, Rand ∂P.

zugeordnet ist

$$S_P = \text{const}\ \mathrm{Re}\ \chi(g_{\partial P}) . \qquad (11.21)$$

Hier ist χ ein Charakter der Gruppe G und $g_{\partial P}$ bezeichnet das Produkt

$$g_{\partial P} = \prod_{b \in \partial P} g_b \qquad (11.22)$$

der vier Gruppenelemente, die zum Rand ∂P einer Plaquette gehören. S_P ist, wie man leicht sieht, unabhängig von der Orientierung von P. Besonders wichtig ist die folgende Eichinvarianzeigenschaft: Die Yang-Mills-Wirkung ist invariant unter der Substitution

$$g_{x,y} \to \gamma_x \, g_{x,y} \, \gamma_y^{-1} , \qquad (11.23)$$

wobei $x \mapsto \gamma_x \in G$ eine beliebige gruppenwertige Funktion auf dem Gitter ist. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass χ eine Klassenfunktion ist.

Die Eigenschaften dieser Modelle sind u.a. mit numerischen

Methoden (Monte Carlo Simulationen) sehr eingehend untersucht worden.

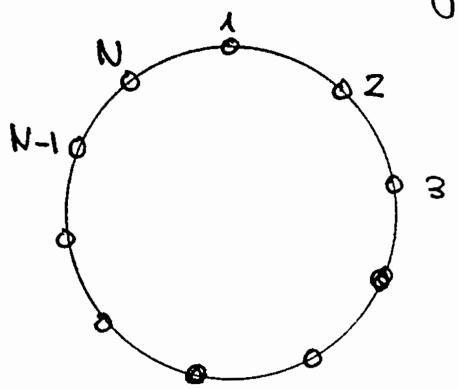
Für $G = SU(n)$ wird (11.21) meistens so gewählt:

$$S_P = \frac{2n}{g^2}\left[1 - \frac{1}{n}\,\mathrm{Re}\,\mathrm{Sp}(g_{\partial P})\right]. \qquad (11.24)$$

2. Lösung des 1-dim. Isingmodells, Transfermatrix

Das 1-dim. Isingmodell lässt sich sehr einfach auf verschiedene Weisen lösen. Wegen ihrer allgemeinen Bedeutung benutzen wir hier die Methode der Transfermatrix.

Wir denken uns die N Spins auf einem Kreis angeordnet:



Die Energie einer Konfiguration $\{\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N\}$ ist

$$H_N = -J\sum_{k=1}^{N}\sigma_k\sigma_{k+1} - h\sum_{k=1}^{N}\sigma_k \quad , \quad (\sigma_{N+1} \equiv \sigma_1). \qquad (2.1)$$

Die Zustandssumme ist

$$Z_N(\beta, h) = \sum_{\{\sigma\}} \exp\left[\beta\sum_{k=1}^{N}(J\sigma_k\sigma_{k+1} + h\sigma_k)\right]. \qquad (2.2)$$

Wir versuchen, diese als $\mathrm{Sp}\,T^N$ einer 2×2-Matrix T darzustellen. Wir setzen $(\sigma,\sigma' = \pm 1)$

$$\langle\sigma|T|\sigma'\rangle = e^{\beta[J\sigma\sigma' + \frac{1}{2}h(\sigma+\sigma')]} \quad . \tag{2.3}$$

Diese Matrix ist reell und symmetrisch. Offensichtlich ist

$$Z_N(\beta,h) = \sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\cdots\sum_{\sigma_N}\langle\sigma_1|T|\sigma_2\rangle\langle\sigma_2|T|\sigma_3\rangle\cdots\cdots\langle\sigma_N|T|\sigma_1\rangle$$

$$= \mathrm{Sp}\, T^N . \tag{2.4}$$

Die Eigenwerte der <u>Transfermatrix</u>

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+h)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-h)} \end{pmatrix} \tag{2.5}$$

lassen sich leicht bestimmen. Man findet dafür

$$\lambda_\pm = e^{\beta J}\left[\cosh(\beta h) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}\right] . \tag{2.6}$$

Damit haben wir

$$\frac{1}{N}\ln Z_N = \frac{1}{N}\ln\left[\lambda_+^N + \lambda_-^N\right] = \ln\lambda_+ + \frac{1}{N}\ln\left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+}\right)^N\right]$$

$$\xrightarrow[(N\to\infty)]{} \ln\lambda_+ . \tag{2.7}$$

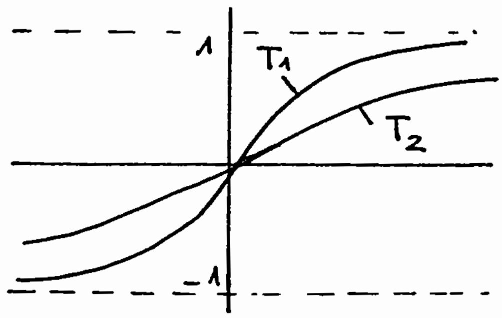
Die freie Energie pro Spin, $-\frac{1}{\beta}\frac{1}{N}\ln Z$, konvergiert also im thermodynamischen Limes gegen

$$f = -\frac{1}{\beta}\ln\lambda_+ = -J - \frac{1}{\beta}\ln\left[\cosh(\beta h) + \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}\right] . \tag{2.8}$$

Die Magnetisierung pro Spin ist

$$m(\beta,h) = -\frac{\partial f}{\partial h} = \frac{\sinh(\beta h)}{\sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}} \; . \tag{2.9}$$

Dieses Ergebnis ist in der folgenden Figur skizziert:



$(T_1 < T_2)$

Man beachte, dass $m(\beta, h=0) = 0$ ist, d.h. es gibt keine spontane Magnetisierung.

In den Übungen werden wir das eindimensionale Ising-modell noch weiter untersuchen. Die Methode der Transfermatrix spielt eine sehr wichtige Rolle (siehe dazu die Lösung des 2-dim. Ising-Modells in II.5 und Anhang F). Dabei spielt der folgende Sachverhalt aus der linearen Algebra eine wichtige Rolle:

Satz (Perron-Frobenius). Jede strikte positive Matrix $T = (T_{ij})$ (alle $T_{ij} > 0$) hat einen ausgezeichneten Eigenwert $\lambda_0 > 0$ mit den Eigenschaften:

(i) $|\lambda| < \lambda_0$ für alle Eigenwerte $\lambda \neq \lambda_0$ von T.

(ii) Es gibt einen Eigenvektor ψ_0 zum Eigenwert λ_0, dessen Komponenten alle strikte positiv sind.

(iii) λ_0 ist einfach

(iv) λ_0 hängt holomorph von den Matrixelementen von T ab.

Beweis: Anhang E.

3. Das Curie-Weiss-Modell

Wir diskutieren nun ein exakt lösbares Modell, welches zu einem Phasenübergang führt. Dieses ist zwar etwas künstlich, erlaubt es uns aber, gewisse allgemeine Gesichtspunkte zu illustrieren.

Das Curie-Weiss-Modell ist ein langreichweitiges Ising-Modell, bei dem jeder der Ising-Spins σ_i ($\sigma_i = \pm 1$) mit jedem anderen mit der Austauschenergie $-J/N$ (N = Zahl der Spins) wechselwirkt. Die Skalierung der Austauschenergie mit $1/N$ ist nötig, damit das Modell einen thermodynamischen Limes hat. Die Hamiltonfunktion ist also ($\underset{\sim}{\sigma}$: Spinkonfig.):

$$H_N(\underset{\sim}{\sigma}) = -\frac{J}{2N}\sum_{i,j=1}^{N}\sigma_i\sigma_j - h\sum_{i=1}^{N}\sigma_i \;. \qquad (3.1)$$

(Die Terme mit $i=j$ geben lediglich den konstanten Beitrag $-J/2$.) Entsprechend ist die Zustandssumme

$$Z_N(\beta,h) = \sum_{\underset{\sim}{\sigma}} e^{-\beta H_N(\underset{\sim}{\sigma})} = \sum_{\underset{\sim}{\sigma}} \exp\Big[\frac{\beta}{2}\frac{J}{N}\sum_{i,j=1}^{N}\sigma_i\sigma_j + \beta h\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\Big]. \qquad (3.2)$$

Nun stellen wir den ersten Exponenten rechts durch ein Integral über ein Hilfsfeld dar. (Diese Technik wird uns auch später noch gute Dienste leisten.) Wir benutzen dabei die Gausssche Identität

$$\exp\Big[\frac{\beta J}{2N}\Big(\sum_i\sigma_i\Big)^2\Big] = \int_{\mathbb{R}}\frac{d\mu}{\sqrt{2\pi/N\beta J}}\, e^{-\frac{N\beta J}{2}\mu^2 + \beta J\mu\sum\sigma_i} \;. \qquad (3.3)$$

Damit werden die Spins entkoppelt:

$$Z_N(\beta,h) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\mu}{\sqrt{2\pi/N\beta J}}\, e^{-\frac{N\beta J}{2}\mu^2} \underbrace{\sum_{\underline{\sigma}} e^{\beta(J\mu+h)\sum\sigma_i}}_{\prod_{i=1}^{N}\left(e^{\beta(J\mu+h)}+e^{-\beta(J\mu+h)}\right)} .$$

Wir haben also

$$Z_N(\beta,h) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\mu}{\sqrt{2\pi/N\beta J}}\, \exp\left[-\frac{N\beta J}{2}\mu^2 + N\ln(2\operatorname{ch}[\beta(h+J\mu)])\right]$$

$$\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\mu}{\sqrt{2\pi/N\beta J}}\, e^{-\beta N \mathcal{L}(\mu,h)} , \qquad (3.4)$$

mit der '<u>Landau-Funktion</u>'

$$\mathcal{L}(\mu,h) = \frac{J}{2}\mu^2 - \frac{1}{\beta}\ln 2\operatorname{ch}[\beta(h+J\mu)] . \qquad (3.5)$$

Da der Exponent in (3.4) proportional zu N ist, wird im thermodynamischen Limes die Methode der stationären Phase (Laplace-Methode, s. Übungsserie 2) exakt. Die freie Energie $f(\beta,h)$ pro Spin ist in diesem Limes folglich

$$\boxed{f(\beta,h) = \min_{\mu} \mathcal{L}(\mu,h)} . \qquad (3.6)$$

Die stationären Werte $\mu_0(h)$ von (3.5) werden durch die Gleichung

$$\mu_0 = \operatorname{th} \beta(h + J\mu_0) \qquad (3.7)$$

bestimmt. [Diese wird uns in der Molekularfeld-Näherung

(Abschnitt 4) wieder begegnen.]. Die Magnetisierung pro Spin ist

$$m(\beta,h) = -\frac{\partial}{\partial h}\underbrace{f(\beta,h)}_{\mathcal{L}(\mu_0(h),h)} = -\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial h}(\mu,h)\Big|_{\mu=\mu_0}$$

$$= \mathrm{th}\,\beta(h+J\mu)\Big|_{\mu=\mu_0} = \mu_0 .$$

Also ist $m(\beta,h)$ eine Lösung von (3.7) und zwar diejenige, für die $\mathcal{L}(\mu,h,\beta)$ – bei gegebenen (h,β) – minimalisiert wird.

Diese wollen wir nun genauer diskutieren. Wir betrachten zunächst den Fall $h\downarrow 0$. Dann erfüllt μ_0 die Gleichung

$$\mathrm{th}(\beta J\mu) = \mu. \qquad (3.8)$$

Je nach dem ob $\beta J < 1$ oder $\beta J > 1$ ist, gibt es qualitativ verschiedene Lösungen von (3.8). Für $\beta J < 1$ (d.h. $kT > J$) gibt es, wie die folgende Figur zeigt, nur die Lösung $\mu = 0$; $f(\beta, h=0) = -kT\ln 2$.

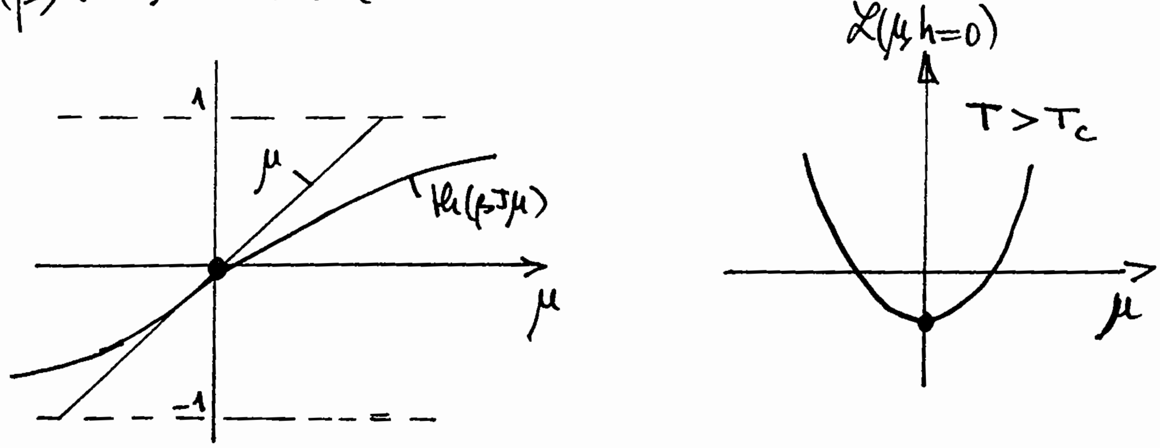


Fig. $\underline{\beta J < 1}$. Nur $\mu = 0$ ist eine Lösung von (3.8).

Die Suszeptibilität erhält man durch Differentiation von (3.7) nach h an der Stelle $h=0$:

$$\chi = \frac{\beta(1-m^2)}{1-\beta J(1-m^2)}\bigg|_{h=0} . \tag{3.9}$$

In der paramagnetischen Phase $kT>J$ ($m=0$) ist also

$$\chi^{para} = \beta(1-J/T)^{-1} \tag{3.10}$$

und diese Suszeptibilität divergiert für $T_c = J$ (kritischer Punkt).

Ganz anders sind die Verhältnisse für $\beta J > 1$ ($T<T_c$). Dann hat die Gl. (3.8) drei Lösungen, wie die nächste Figur zeigt. Aber nur die beiden Lösungen $\pm\mu_0 \neq 0$ entsprechen Minima von $\mathcal{L}(\mu,0)$. Sie entsprechen den beiden Magneti-

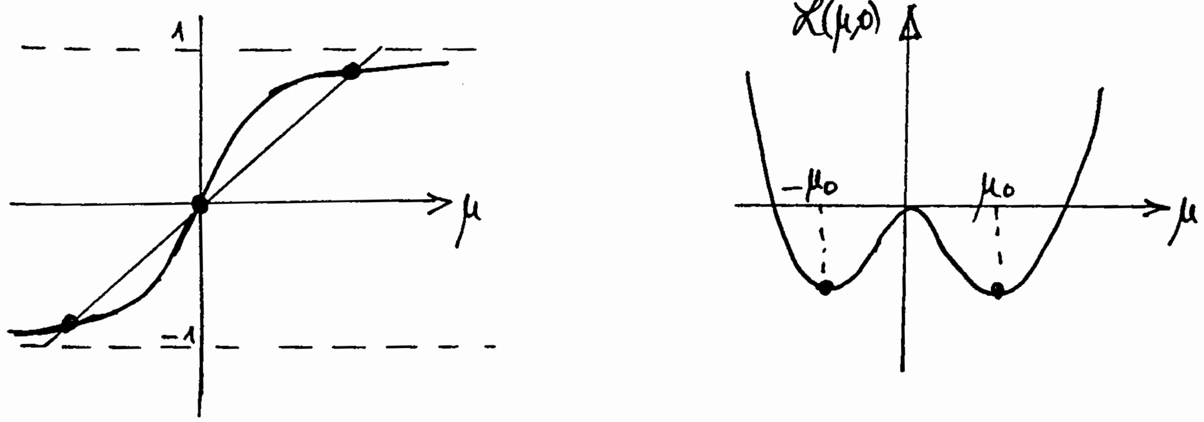


Fig. $\beta J > 1$. Nur $\pm\mu_0 \neq 0$ entsprechen Minima von $\mathcal{L}(\mu,0)$.

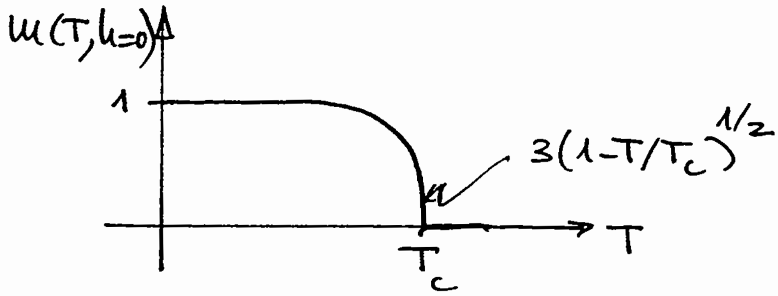
sierungsrichtungen +, −. Beide haben natürlich dieselbe freie Energie. Nahe bei T_c können wir μ_0 aus (3.8) durch entwickeln der Gleichung um $\mu=0$ bestimmen

$$\mu_0 \simeq \sqrt{3\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\left(1-\frac{T}{T_c}\right)} . \tag{3.11}$$

Deshalb verhält sich die Suszeptibilität in der Nähe von T_c – aber unterhalb – wie

$$\chi \simeq \frac{\beta_c}{2}\left(\frac{T_c}{T}-1\right)^{-1}. \qquad (3.12)$$

Die Magnetisierung ist in der folgenden Figur skizziert.



<u>Kritische Isotherme</u>: Diese erhält man aus (3.7) für $T=T_c$ $=J$ und entwickeln der th-Funktion. Aus dieser Gleichung wird dann

$$m=(m+\beta_c h)-\frac{1}{3}(m+\beta_c h)^3+\cdots,$$

weshalb

$$h\simeq\frac{J}{3}m^3 \qquad \text{für } T=T_c,\ h\to 0. \qquad (3.13)$$

<u>Spezifische Wärme für $h=0$</u>: Für $h=0$ ist die freie Energie nach (3.6) und (3.5)

$$f(\beta,h=0)=\begin{cases}-\frac{1}{\beta}\ln 2, & T\geq T_c,\\[1ex] \frac{J}{2}\mu_0^2-\frac{1}{\beta}\ln 2\operatorname{ch}(\beta J\mu_0), & T<T_c.\end{cases} \qquad (3.14)$$

Deshalb ist die spezifische Wärme

$$c(h=0) = -T\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = \begin{cases} 0\,, & T \geq T_c \\ -\frac{J}{2}\,\frac{d\mu_0^2(\beta)}{dT}\,, & T < T_c\,. \end{cases} \qquad (3.15)$$

Diese hat einen Sprung bei T_c, dessen Grösse nach (3.15) und (3.11) gleich $\frac{3}{2}k$ ist.

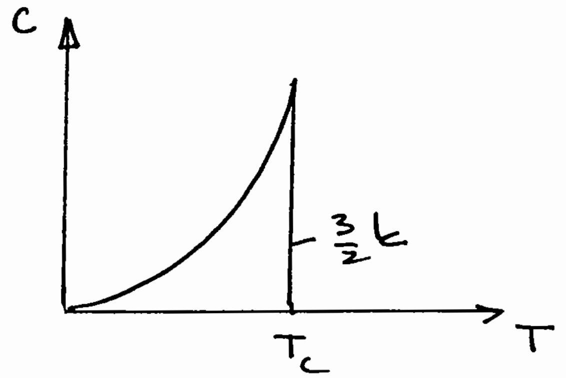


Fig. Spezifische Wärme im Nullfeld.

Aus den oben abgeleiteten Ergebnissen für das kritische Verhalten ergeben sich bestimmte Werte für die sog. kritischen Exponenten. Mit den Definitionen die wir später*) geben werden erhält man

$$\alpha = \alpha' = 0\,,\ \beta = \frac{1}{2}\,,\ \gamma = \gamma' = 1,\ \delta = 3\,. \qquad (3.16)$$

---

*) Siehe dazu S. II.34.

4. Molekularfeldnäherung, kritische Dimensionen

Die Molekularfeldnäherung (MFN) wurde zuerst von P. Weiss eingeführt. Sie ist ein einfaches aber nützliches Werkzeug zum Studium von Phasenübergängen. Ihre Gültigkeit hängt aber stark von der räumlichen Dimension ab: Für $d > d_c$ (= obere kritische Dimension) ist die MFN sehr gut und zwar bei allen Temperaturen; sie gibt die richtigen kritischen Exponenten und bildet den Ausgangspunkt für systematische Korrekturen. Für $d \le d_c$, aber oberhalb der unteren kritischen Dimension d_ℓ, ist die MFN immer noch gut, ausser nahe beim kritischen Punkt; die kritischen Exponenten kommen falsch heraus. Für $d \le d_\ell$ wird die MFN ungültig und führt auch zu qualitativ falschen Voraussagen.

Wir diskutieren die MFN im Kontext eines klassischen Spinmodells (§ II.1B), mit der Hamiltonfunktion

$$H_\Lambda(\underset{\sim}{S}) = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij}\,\vec{S}_i\cdot\vec{S}_j - \sum_j \vec{h}_j\cdot\vec{S}_j \quad ; \qquad (4.1)$$

$$\vec{S}_j \in S^{N-1}, \quad J_{ii} = 0 \,.$$

Wir arbeiten vorläufig in einem endlichen Teilgebiet $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$. Die Zustandssumme lautet nach (II.1.14)

$$Z_\Lambda(\beta,h) = \int e^{-\beta H_\Lambda(\underset{\sim}{S})} \prod_{i\in\Lambda} d\rho(\vec{S}_i) = e^{-\beta F_\Lambda(\beta,h)}. \qquad (4.2)$$

Die "Magnetisierungen" sind

$$\vec{m}_j(\beta,h) = \langle \vec{S}_j \rangle = -\frac{\partial F_\Lambda}{\partial \vec{h}_j} \,. \tag{4.3}$$

Der Beweis in § I.7e zeigt, dass F_Λ in den $\vec{h}_j$ konkav ist. Neben F betrachten wir auch die Legendre-Transformierte, das Gibbspotential

$$\Gamma(m) = \sum_i \vec{h}_i(m)\cdot\vec{m}_i + F(h(m)) \,. \tag{4.4}$$

Dafür gilt wie immer

$$\vec{h}_i = \frac{\partial \Gamma}{\partial \vec{m}_i} \tag{4.5}$$

und

$$\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \vec{m}_i \partial \vec{m}_j} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \vec{h}_i \partial \vec{h}_j}\right)^{-1} . \tag{4.6}$$

Die zweiten Ableitungen hängen mit den Spin-Spin-Korrelationen zusammen. Wir haben

$$\frac{\partial^2}{\partial \vec{h}_i \partial \vec{h}_j} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \vec{h}_i}\left(\beta \langle \vec{S}_j \rangle\right)$$

$$= \beta^2 \left[\langle \vec{S}_i \otimes \vec{S}_j \rangle - \langle \vec{S}_i \rangle \otimes \langle \vec{S}_j \rangle \right] ;$$

also

$$-\frac{1}{\beta}\frac{\partial^2 F}{\partial \vec{h}_i \partial \vec{h}_j} = G_{ij} \tag{4.7}$$

mit

$$G_{ij} = \langle \vec{S}_i \otimes \vec{S}_j \rangle - \langle \vec{S}_i \rangle \otimes \langle \vec{S}_j \rangle \,. \tag{4.8}$$

A. Molekularfeldnäherung für die Magnetisierung

Es gibt verschiedene Zugänge zur MFN. Bevor wir eine Methode besprechen, die es für $d > d_c$ erlaubt systematische Korrekturen zu berechnen, verfahren wir auf denkbar einfachste Weise.

Wir ersetzen dabei im ersten Term von (4.1) einen der Spins durch einen mittleren Spin $\langle \vec{S}_j \rangle$, wobei $\langle \vec{S}_j \rangle$ selbstkonsistent so bestimmt wird, dass dies auch der Erwartungswert zu

$$\bar{H}_\Lambda = -\sum_i \vec{S}_i \cdot \left(\vec{h}_i + \sum_j J_{ij} \langle \vec{S}_j \rangle\right) \tag{4.9}$$

ist; d.h. es soll gelten:

$$\langle \vec{S}_i \rangle = \frac{\int \vec{S}_i \, e^{-\beta \bar{H}_\Lambda(\underset{\sim}{S}, \langle \underset{\sim}{S} \rangle)} \prod_{j\in\Lambda} d\rho(\vec{S}_j)}{\int e^{-\beta \bar{H}_\Lambda(\ldots)} \prod_{j\in\Lambda} d\rho(S_j)} \,. \tag{4.10}$$

Wir werten dies für Ising-Spins $S_i = \pm 1$ aus; $\int d\rho(\vec{S}) \to \sum_{S=\pm 1}$. Die Zustandssumme für die Hamiltonfunktion $-\sum_i S_i \tilde{h}_i$ ist gleich $\prod_i 2\cosh(\beta \tilde{h}_i)$, also wird aus (4.9) und (4.10)

$$\langle S_i \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_i} \ln 2\cosh\left[\beta\left(h_i + \sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle\right)\right],$$

oder

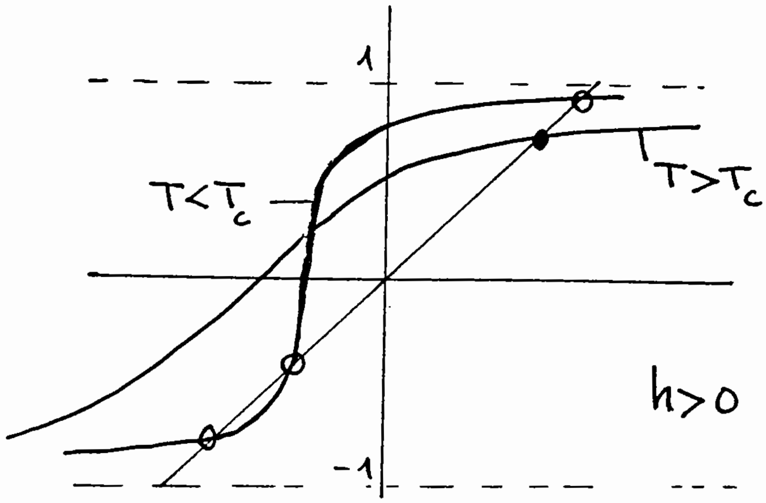
$$\langle S_i \rangle = \tanh\left[\beta\left(h_i + \sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle\right)\right]. \tag{4.11}$$

Dies ist das gesuchte Resultat. Für NN-Wechselwirkungen

$J_{ij} = J$ für $\langle ij \rangle$ und ein uniformes Magnetfeld $h_j = h$ folgt für die Magnetisierung m pro Gitterpunkt

$$m = \tanh\left[\beta\left(h + 2dJm\right)\right]. \qquad (4.12)$$

<u>Diskussion</u>: Die Gl. (4.12) hatten wir schon beim Curie-Weiss-Modell gefunden (s. Gl. (3.27)). Sie lässt sich graphisch lösen, wie dies in der nächsten Figur angedeutet ist.



<u>Fig.</u> Lösungen der Gl. (4.12) für $T \gtrless T_c$, $h > 0$.

Welche Lösung für $T < T_c$ auszuwählen ist, ergibt sich aus einer Diskussion der freien Energie, auf welche wir in einem 2. Zugang zur MFN eingehen.

* * *

B. Freie Energie in der Molekularfeldnäherung, kritische Exponenten

Bei einem zweiten Zugang zur MFN benutzen wir als Ausgangspunkt die <u>Jensen-Ungleichung</u>:

Es sei $g(x)$ eine (nach unten) konvexe Funktion auf $\mathbb{R}$ (z.B. $g(x) = e^x$) und ξ eine Zufallsvariable auf einem W-Raum mit $\langle \xi \rangle < \infty$. Dann gilt

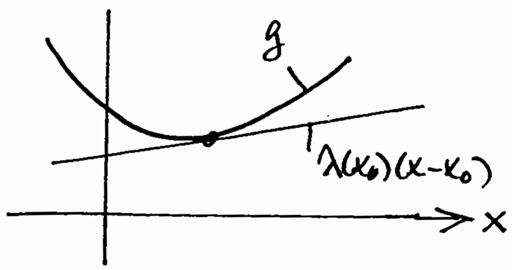
$$g(\langle \xi \rangle) \leq \langle g(\xi) \rangle \; ; \qquad (4.13a)$$

speziell

$$\langle e^{\xi} \rangle \geq e^{\langle \xi \rangle} \; . \qquad (4.13b)$$

<u>Beweis:</u> Zu $x_0 \in \mathbb{R}$ existiert wegen der Konvexität von g ein $\lambda(x_0)$ mit

$$g(x) \geq g(x_0) + (x - x_0)\lambda(x_0) \, .$$



Setzen wir darin $x = \xi$, $x_0 = \langle \xi \rangle$ so kommt

$$g(\xi) \geq g(\langle \xi \rangle) + (\xi - \langle \xi \rangle)\,\lambda(\langle \xi \rangle) \, .$$

Bilden wir davon den Erwartungswert, so ergibt sich gerade (4.13a). □

Neben der Hamiltonfunktion (4.1) betrachten wir eine zweite Hamiltonfunktion H_Λ, über die wir noch geeignet verfügen werden und benutzen die Jensen-Ungl.

$$\langle e^{A} \rangle \geq e^{\langle A \rangle}$$

für $A = -\beta(H_\Lambda - \overline{H}_\Lambda)$ und dem Erwartungswert bezüglich $\overline{H}_\Lambda$:

$$\underbrace{\langle e^{-\beta(H_\Lambda - \overline{H}_\Lambda)} \rangle}_{\displaystyle \frac{\int e^{-\beta H_\Lambda} \prod d\varphi}{\int e^{-\beta \overline{H}_\Lambda} \prod d\varphi} = \frac{Z_\Lambda(\beta)}{\overline{Z}_\Lambda(\beta)}} \geq e^{-\beta \langle H_\Lambda - \overline{H}_\Lambda \rangle} \, ;$$

$Z, \overline{Z}$ bezeichnen die Zustandssummen zu H bzw. $\overline{H}$. Wir haben also für die freien Energien F und $\overline{F}$

$$F_\Lambda(\beta) \leq \overline{F}_\Lambda(\beta) + \langle H_\Lambda - \overline{H}_\Lambda \rangle . \tag{4.14}$$

Es sei nochmals betont, dass hier der Erwartungswert mit der Hamiltonfunktion $\overline{H}$ zu bilden ist. Natürlich erhalten wir in (4.14) das Gleichheitszeichen für $H = \overline{H}$. Damit wir den Erwartungswert berechnen können, wählen wir jetzt

$$\overline{H}_\Lambda = -\sum s_i \phi_i \quad , \tag{4.15}$$

wo ϕ_i gewisse Hilfsfelder sind, deren 'selbstkonsistente Werte' die rechte Seite in (4.14) minimalisieren sollen.

Für die konkreten Rechnungen wählen wir jetzt wieder Ising-Spins. Dann ist

$$-\beta \overline{F}_\Lambda(\beta, \underset{\sim}{\phi}) = \sum_{i \in \Lambda} \ln \left[2 \cosh(\beta \phi_i) \right] .$$

Ferner haben wir

$$\langle H_\Lambda - \bar{H}_\Lambda \rangle = \langle -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j + \sum_i (\phi_i - h_i) S_i \rangle$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij} \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle + \sum (\phi_i - h_i) \langle S_i \rangle \quad ,$$

mit

$$\langle S_i \rangle = \tanh(\beta \phi_i) . \qquad (4.16)$$

Es ist also nach (4.14)

$$F_\Lambda(\beta) \leq -\frac{1}{\beta}\sum_i \ln\left[2\cosh(\beta\phi_i)\right] - \frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij} \tanh(\beta\phi_i)\tanh(\beta\phi_j)$$
$$+ \sum_i (\phi_i - h_i)\tanh(\beta\phi_i)$$
$$\equiv \mathcal{L}_\Lambda(\phi, h) . \qquad (4.17)$$

Die rechte Seite wird minimal für Werte $\bar{\Phi}_i$ von ϕ_i, für welche gilt

$$\left.\frac{\partial \mathcal{L}_\Lambda}{\partial \phi_i}\right|_{\phi_i = \bar{\Phi}_i} = 0 . \qquad (4.18)$$

Die MFN der freien Energie ist jetzt

mit der Lösung für die $\mathcal{L}$ minimal wird

$$F_\Lambda^{MFN}(h) = \mathcal{L}_\Lambda(\bar{\Phi}(h), h) . \qquad (4.19)$$

[$\mathcal{L}$ können wir als Landau-Funktion in der phänomenologischen Ginzburg-Landau-Theorie*) auffassen.]

---

*) Für eine Darstellung dieser Theorie verweise ich auf: Zinn-Justin, loc. cit.

An dieser Stelle muss betont werden, dass F^{MFN} in h konkav ist. Dies folgt aus

$$F_\Lambda^{MFN}(h) = \inf_\Phi \mathcal{L}(\Phi,h) \qquad \text{[i.a. gibt es mehrere stationäre Lös.!]} \qquad (4.20)$$

und der Linearität von $\mathcal{L}$ in h.*) [Es ist wichtig, dass diese Eigenschaft der freien Energie (s. S. II.19) in der MFN erhalten bleibt.]

Die Magnetisierung pro Spin ist in der MFN wegen (4.18)

$$m_i = -\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial h_i}\Big|_{\bar\Phi_i} = \tanh(\beta\bar\Phi_i). \qquad (4.19)'$$

Wir schreiben (4.18) noch explizit aus. Mit (4.19) sowie $\cosh(\tanh^{-1}x) = (1-x^2)^{-1/2}$, $\frac{d}{dx}\tanh x = 1/\cosh^2 x$ finden wir sofort

$$\bar\Phi_i - h_i = \sum_j J_{ij} m_j . \qquad (4.20)'$$

Aus (4.19)' und (4.20)' folgt jetzt wieder die MF-Gleichung (4.11):

$$m_i = \tanh\left[\beta\left(h_i + \sum_j J_{ij} m_j\right)\right]. \qquad (4.21)$$

<u>Bem.</u> Unterhalb T_c ist die Lösung $\bar\Phi_i$ nicht eindeutig, weshalb $\inf_\Phi$ in (4.20) wesentlich ist.

*) Es sei $f_*(x) = \inf_y f(x,y)$ und $f(x,y)$ sei linear in x. Dann gilt (für $0\le\lambda\le1$)

$$f_*(\lambda x_1 + (1-\lambda)x_2) = \inf_y f(\lambda x_1 + (1-\lambda)x_2, y) = \inf_y \{\lambda f(x_1,y) + (1-\lambda) f(x_2,y)\}$$

$$\geq \lambda \inf_y f(x_1,y) + (1-\lambda)\inf_y f(x_2,y) = \lambda f_*(x_1) + (1-\lambda) f_*(x_2),$$

d.h. es gilt
$$f_*(\lambda x_1 + (1-\lambda)x_2) \geq \lambda f_*(x_1) + (1-\lambda) f_*(x_2).$$

Nun bestimmen wir noch das Gibbs'sche Potential Γ^{HFN} in der HFN, welches als Legendre-Transformierte von F^{HFN} konvex in m sein muss.

Nach (4.20) haben wir, wenn wir $\tanh(\beta\phi_i) = \hat{m}_i$ setzen

$$F_\Lambda^{HFN}(h) = \inf_{\hat{m}} \Big\{ -\sum_i h_i \hat{m}_i - \frac{1}{\beta} \sum \ln\left[2(1-\hat{m}_i^2)^{-1/2} \right] - \frac{1}{2} \sum J_{ij} \hat{m}_i \hat{m}_j + \frac{1}{\beta} \sum \hat{m}_i \underbrace{\tanh^{-1}(\hat{m}_i)}_{\frac{1}{2}\ln\frac{1+\hat{m}_i}{1-\hat{m}_i}} \Big\}$$

$$= \inf_{\hat{m}} \Big\{ -\sum h_i \hat{m}_i - \frac{1}{2}\sum \hat{m}_i J_{ij} \hat{m}_j - \frac{N}{\beta}\ln 2 + \frac{1}{2\beta}\sum_i (1+\hat{m}_i)\ln(1+\hat{m}_i) + (1-\hat{m}_i)\ln(1-\hat{m}_i) \Big\}. \tag{4.22}$$

Dies ist aber gerade die Legendre-Transformierte der Funktion in der geschweiften Klammer ohne den 1. Term. Als Legendre-Transformierte von F^{HFN} ist deshalb Γ^{HFN} die konvexe Hülle der eben erwähnten Funktion:

$$\Gamma^{HFN}(m) = \underline{\underline{\text{konvexe Hülle}}} \Big\{ -\frac{1}{2}\sum m_i J_{ij} m_j - \frac{N}{\beta}\ln 2 + \frac{1}{2\beta}\sum_i \left[(1+m_i)\ln(1+m_i) + (1-m_i)\ln(1-m_i) \right] \Big\}. \tag{4.23}$$

Würde man die Legendre-Transformierte auf die 'naive' Weise bestimmen, so würde sich die geschweifte Klammer in (4.22) ergeben, welche nicht für alle β konvex ist! In den Lehrbüchern wird dieser wichtige Punkt oft übersehen.

Zur Kontrolle wollen wir die Zustandsgleichung $h_i = \frac{\partial \Gamma(m)}{\partial m_i}$ bestimmen. An den Stellen wo die geschweifte Klammer in (4.23) konvex ist finden wir

$$h_i = \frac{\partial \Gamma}{\partial m_i} = -\sum J_{ij} m_j + \frac{1}{2\beta} \sum \underbrace{\{ \ln(1+m_i) + 1 - \ln(1-m_i) - 1 \}}_{\ln\frac{1+m_i}{1-m_i} = 2\tanh^{-1} m_i} ,$$

d.h.

$$h_i = -\sum J_{ij} m_j + \frac{1}{\beta} \tanh^{-1} m_i , \qquad (4.24)$$

was mit (4.19) und (4.20) übereinstimmt.

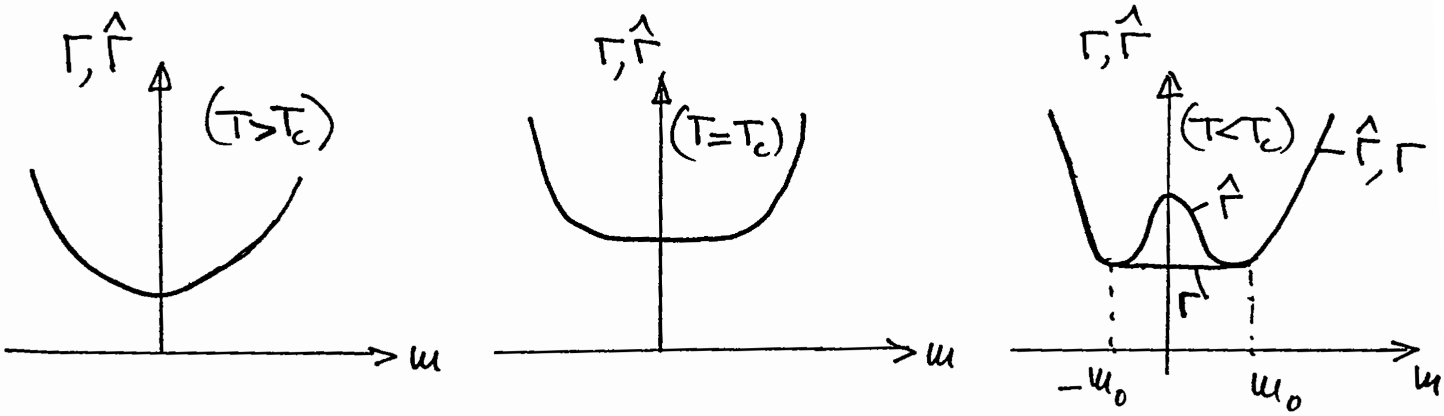
Für die weitere Diskussion betrachten wir den Fall einer uniformen Magnetisierung $m_i \equiv m$. Da in d-Dimensionen die Zahl der nächsten Nachbarn (NN) in $\mathbb{Z}^d$ gleich dN ist ($N = |\Lambda|$), haben wir pro Gitterpunkt

$$\frac{1}{N}\Gamma(m) = \text{k.H.} \left\{ -Jdm^2 - \frac{1}{\beta}\ln 2 + \frac{1}{2\beta}\left[(1+m)\ln(1+m) + (1-m)\ln(1-m)\right] \right\}$$

$$= \text{k.H.} \left\{ -T\ln 2 + \frac{m^2}{2}(T - 2Jd) + \frac{T}{12} m^4 + O(m^6) \right\} . \qquad (4.25)$$

(Wir benutzen Einheiten mit $k = 1$!) Aus der zweiten Zeile ist ersichtlich, dass die geschweifte Klammer – wir wollen sie mit $\hat{\Gamma}(m)$ bezeichnen – für $T - 2Jd < 0$ nicht konvex ist. Γ und $\hat{\Gamma}$ sind in der nächsten Figur skizziert. Offensichtlich liegt bei $T_c = 2Jd$ ein <u>Phasenübergang 2. Ordnung</u> vor. <u>Oberhalb</u> T_c ist $\Gamma = \hat{\Gamma}$ und die Zustandsgleichung $h = \frac{\partial \Gamma}{\partial m}$ gibt

$$h = m(T-T_c) + \frac{T}{3} m^3 + \cdots \tag{4.26}$$



und für $h=0$ verschwindet deshalb auch die Magnetisierung. Unterhalb der kritischen Temperatur ist $\partial\Gamma/\partial m = 0$ unterhalb m_0 (s. Fig), wobei sich m_0 aus $\partial\hat{\Gamma}/\partial m = 0$ ergibt,

$$m_0 = \pm\sqrt{\frac{3}{T}}\,(T_c-T)^{1/2} \qquad (T<T_c). \tag{4.27}$$

Diese spontane Magnetisierung $m(\beta, h=0)$ verhält sich also für $T \nearrow T_c$ wie

$$m \sim \left(\frac{T_c-T}{T}\right)^{\beta} \qquad (T<T_c) \tag{4.28}$$

mit dem kritischen Exponenten

$$\underline{\beta = \frac{1}{2}.} \tag{4.29}$$

(Dies hatten wir auch in (3.16).)

An der Stelle T_c ist die Abhängigkeit $m(h)$ nach (4.26)

$$m(h,T_c) = \left(\frac{3}{T_c}\right)^{1/3} |h|^{1/3}. \tag{4.30}$$

Allgemein definiert man den kritischen Exponenten δ durch das Verhalten

$$m \sim |h-h_c|^{1/\delta} \tag{4.31}$$

in der Nähe des kritischen Feldes h_c.

In unserem Fall ist $h_c = 0$ und (wie in (3.16))

$$\underline{\delta = 3.} \tag{4.32}$$

Nun diskutieren wir die Spin-Spin Korrelation. Nach (4.7) und (4.6) gilt allgemein

$$[\beta G_{ij}]^{-1} = \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial m_i \partial m_j} = \frac{\partial h_i}{\partial m_j} . \tag{4.33}$$

Oberhalb der kritischen Temperatur können wir hier (4.24) verwenden und erhalten

$$[\beta G_{ij}]^{-1} = -J_{ij} + T\,\delta_{ij}\,(1+m_i^2) + O(m^4). \tag{4.34}$$

Diese Gleichung diskutiert man am besten durch Fouriertransformation. Da nämlich J_{ij} nur von der Differenz der Gitterpositionen abhängt, wird diese Matrix durch die Fouriertransformation diagonalisiert: Ist die Kopplungsmatrix gleich der Funktion $J(x)$ für den Gitterabstand $x \in \mathbb{Z}^d$, so sind die Diagonalelemente nach Fouriertransformation gleich

$$\hat{J}(k) = \sum_{x \in \mathbb{Z}^d} J(x)\, e^{-ik\cdot x}, \quad k \in [-\pi,\pi]^d. \tag{4.35}$$

(Für ein endliches $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$ mit periodischen Randbedingungen müssen wir nur über Λ summieren; in diesem Fall sind die k-Werte auf $\Delta = \{k \in \mathbb{R}^d : k_\alpha = \frac{2\pi n_\alpha}{|\Lambda|^{1/d}},\ -\frac{|\Lambda|^{1/d}}{2} < n_\alpha \leq \frac{|\Lambda|^{1/d}}{2}\}$ zu beschränken.)

Beschränken wir uns auf NN-Wechselwirkungen, so haben wir

$$\hat{J}(k) = 2J \sum_{\alpha=1}^{d} \cos k_\alpha$$

$$= 2J\left(d - \frac{1}{2}k^2 + O(k^2)^2\right). \tag{4.36}$$

Nach Fouriertransformation lauten die Diagonalelemente $\hat{G}(k)$ von G_{ij} nach (4.34)

$$\beta\hat{G}(k) = \frac{1}{T - 2J\sum_{\alpha=1}^{d}\cos k_\alpha + Tm^2}$$

$$\overset{(k^2 \approx 0)}{\simeq} \frac{1}{T - T_c + Jk^2 + Tm^2}. \tag{4.37}$$

Oberhalb T_c verschwindet die spontane Magnetisierung und deshalb gilt

$$\beta\hat{G}(k) \underset{(k\to 0)}{\simeq} \frac{1}{T - T_c + Jk^2} \qquad (T > T_c) \tag{4.38}$$

Nun ist aber (siehe (4.35))

$$\lim_{k\to 0} \beta\hat{G}(k) = \sum_j \beta G_{ij} \overset{(4.8)}{=} \frac{\beta}{|\Lambda|}\sum_{i,j}\left(\langle S_i S_j\rangle - \langle S_i\rangle\langle S_j\rangle\right)$$

$$= \left.\frac{\partial m}{\partial h}\right|_{h=0} = \chi : \text{ magnetische Suszeptibilität}. \tag{4.39}$$

Beim vorletzten Gleichheitszeichen haben wir folgendes verwendet:

$$\frac{\partial m}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h}\left(\frac{1}{|\Lambda|}\sum_i \langle S_i\rangle\right) = \frac{\beta}{|\Lambda|}\sum_{i,j}\left(\langle S_i S_j\rangle - \langle S_i\rangle\langle S_j\rangle\right)$$

(siehe auch S. II.19).

Nach (4.38) und (4.39) gilt also für die Suszeptibilität

$$\chi_+ = \frac{1}{T-T_c} \quad , T > T_c \,. \tag{4.40}$$

(Der Index + oder – soll andeuten ob T oberhalb oder unterhalb der kritischen Temperatur ist.)

Die Greensche Funktion (4.38) impliziert einen exponentiellen Zerfall im Koordinatenraum

$$G(x) \sim \exp\left[-\sqrt{\frac{T-T_c}{J}}\,|x|\right] \quad , T > T_c \,. \tag{4.41}$$

Daraus ergibt sich die Korrelationslänge

$$\xi_+ = \sqrt{\frac{J}{T-T_c}} \quad , T > T_c \,. \tag{4.42}$$

Diese divergiert beim kritischen Punkt. Allgemein beschreibt man ein solches Verhalten durch den kritischen Exponenten ν in

$$\xi \underset{T\to T_c}{\sim} |T-T_c|^{-\nu} \,. \tag{4.43}$$

Wir finden also in der MFN

$$\underline{\nu = \frac{1}{2}} \,. \tag{4.44}$$

Für die Suszeptibilität schreibt man allgemein

$$\chi \underset{T\to T_c}{\sim} |T-T_c|^{-\gamma} \quad , \tag{4.45}$$

weshalb in MFN

$$\underline{\gamma = 1} \tag{4.46}$$

wird.

Unterhalb der kritischen Temperatur ist nach (4.27)

$$m^2 = \frac{3}{T}(T_c - T).$$

Benutzen wir dies in (4.37) so kommt

$$\beta \hat{G}(k) \underset{(k\to 0)}{\simeq} \frac{1}{2(T_c-T)+Jk^2} \qquad (T<T_c), \qquad (4.47)$$

weshalb jetzt

$$\chi_- = \frac{1}{2(T_c-T)} \qquad (T<T_c), \qquad (4.48)$$

$$G(x) \sim \exp\left[-\sqrt{\frac{2(T-T_c)}{J}}\,|x|\right] \qquad (T<T_c), \qquad (4.49)$$

$$\xi_- = \sqrt{\frac{J}{2(T_c-T)}} \qquad (T<T_c). \qquad (4.50)$$

Die kritischen Exponenten sind also wieder $\nu = \frac{1}{2}$, $\gamma = 1$.

<u>Bei T_c</u> ist der Zerfall der Korrelationsfunktion nicht mehr exponentiell. Sie zerfällt vielmehr polynomial:

$$G(x) = \frac{T}{J}\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\,\frac{e^{ik\cdot x}}{|k|^2} \propto \frac{1}{|x|^{d-2}}. \qquad (4.51)$$

Allgemein parametrisiert man $G(x)$ gemäss

$$G(x) \underset{(T\to T_c)}{\sim} \frac{e^{-|x|/\xi}}{|x|^{d-2+\eta}}. \qquad (4.52)$$

Somit ist in der MFN

$$\underline{\eta = 0}. \qquad (4.53)$$

Schliesslich behalten wir noch die spezifische Wärme

$$C_h = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_h = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_h = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_h . \qquad (4.54)$$

Nach (4.22) ist

$$\frac{1}{|\Lambda|} F_\Lambda^{MFN}(h=0) = \inf_m \left\{ -Jd\,m^2 - T\ln 2 + \frac{T}{2}\left[(1+m)\ln(1+m) + (1-m)\ln(1-m)\right]\right\}$$

$$= \inf_m \left\{ -T\ln 2 + \frac{m^2}{2}(T-2Jd) + \frac{T}{12}m^4 + O(m^6)\right\} . \qquad (4.55)$$

Hier ist die geschweifte Klammer unser früheres $\hat{\Gamma}(m)$, welches auf S. II.28 skizziert ist. Für $T>T_c$ ist das Infimum bei $m=0$, also ist die freie Energie pro Spin $f(h=0) = -T\ln 2$. Für $T<T_c$ wird das Infimum für $m^2 = m_0^2 = \frac{3}{T}(T_c - T)$ (Gl. (4.27)) angenommen und wir finden

$$f^{MFN}(h=0) = \begin{cases} -T\ln 2 \ , & T>T_c \ , \\ -T\ln 2 - \frac{3}{4T}(T_c-T)^2 + O\left((T_c-T)^3\right), & T<T_c . \end{cases} \qquad (4.56)$$

Somit ist ($c_h = C_h/|\Lambda| = -T(\partial^2 f/\partial T^2)_h$)

$$c_h = \begin{cases} 0 \ , & T>T_c \ , \\ \frac{3}{2}\left(\frac{T_c}{T}\right)^2 , & T<T_c . \end{cases} \qquad (4.57)$$

Auch dieses Resultat ist uns beim Curie-Weiss-Modell begegnet (s. Fig. auf S. II.17). Allgemein stellt man das kritische Verhalten so dar

$$c_h \underset{(T\to T_c)}{\sim} |T-T_c|^{-\alpha} + c . \qquad (4.58)$$

Deshalb ist in der MFN

$$\underline{\alpha = 0\,.} \tag{4.59}$$

Wir stellen an dieser Stelle die Definition der kritischen Exponenten und ihre MF-Werte nochmals zusammen. Es sind darin auch bereits die Werte für die Ising-Modelle in $d=2,3$ angegeben. Man sieht, dass letztere gar nichts

Definition		MF	$d=3$ Ising	$d=2$ Ising
$C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_h = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T}\right)_h \overset{(T\to T_c)}{\sim} \|T-T_c\|^{-\alpha} + C$	α	0	0.11	0
$m \overset{(T\to T_c)}{\sim} (T_c - T)^\beta$	β	$\frac{1}{2}$	0.326	$\frac{1}{8}$
$\chi = \frac{\partial M}{\partial h} = -\frac{\partial^2 F}{\partial h^2} \overset{(T\to T_c)}{\sim} \|T-T_c\|^{-\gamma}$	γ	1	1.24	$\frac{7}{4}$
$m \overset{(h\to h_c)}{\sim} \|h-h_c\|^{1/\delta}$	δ	3	4.8	15
$G(x) \overset{(T\to T_c)}{\sim} \frac{e^{-\|x\|/\xi}}{\|x\|^{d-2+\eta}}$	η	0	0.037	$\frac{1}{4}$
$\xi \overset{(T\to T_c)}{\sim} \|T-T_c\|^{-\nu}$	ν	$\frac{1}{2}$	0.63	1

Tabelle. Definition der kritischen Exponenten, MF-Werte und die Werte für die Ising Modelle in zwei und drei Dimensionen.

mit den MF-Werten zu tun haben. Das ändert sich erst für $d>4$, wie wir im nächsten Abschnitt näher erläutern werden.

* * *

C. Methode der Zufallsfelder, Loop-Korrektur und obere kritische Dimension

Wir geben nun noch eine Herleitung der MFN mit der "Methode der Zufallsfelder" ("random field transformation"). Diese hat den Vorteil, dass man auch Korrekturen diskutieren kann. Dabei zeigt sich auch, welches die obere kritische Dimension ist.

Wir betrachten zuerst wieder ein $O(n)$-Spinmodell für beliebiges n (Gl. (4.1)). In einem ersten Schritt verallgemeinern wir die Methode, die wir beim Curie-Weiss-Modell verwendet haben. Wir bemerken die Identität

$$\int_{\mathbb{R}^n} e^{-\frac{1}{2}\sum x_i A_{ij} x_j + \sum_i x_i y_i} \frac{d^n x}{(2\pi)^{n/2}} = (\det A)^{-1/2} e^{\frac{1}{2}\sum (A^{-1})_{ij} y_i y_j}, \tag{4.60}$$

wobei A eine symmetrische nichtausgeartete Matrix ist. (Am einfachsten beweist man dies durch Diagonalisierung von A; Übungsaufgabe.) Damit können wir die Zustandssumme (4.2) in folgender Form schreiben ($x_i \to \vec{\Phi}_i$, $A \to \beta J^{-1}$, $y_i \to \beta \vec{S}_i$):

$$Z_\Lambda(\beta,h) = C \int \prod_i d\vec{\Phi}_i \exp\Big[-\frac{\beta}{2} \sum_{i,j} J^{-1}_{ij} (\vec{\Phi}_i - \vec{h}_i)\cdot(\vec{\Phi}_j - \vec{h}_j)\Big]$$

$$\times \int \prod_i d\rho(\vec{S}_i)\, e^{\beta \sum \vec{\Phi}_i \cdot \vec{S}_i} \qquad \left(C = \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{-|\Lambda| n/2} (\det J)^{-1/2} \right)$$

$$\equiv C \int \prod_i d\vec{\Phi}_i\, e^{-\beta \mathcal{L}(\Phi,h)}, \tag{4.61}$$

wobei $\mathcal{L}$ das folgende 'Landau-Funktional' ist

$$\mathcal{L}(\Phi,h) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}{}' J^{-1}_{ij} (\vec{\Phi}_i - \vec{h}_i)\cdot(\vec{\Phi}_j - \vec{h}_j) - \frac{1}{\beta} \sum_i \ln \int d\rho(\vec{S})\, e^{\beta \vec{\Phi}_i \cdot \vec{S}}. \tag{4.62}$$

Von jetzt an spezialisieren wir die weitere Diskussion auf Ising-Spins. Für diesen Fall erhalten wir

$$\mathcal{L}(\Phi,h) = \frac{1}{2}\sum_{i,j}(\Phi_i - h_i)\, J^{-1}_{ij}(\Phi_j - h_j) - \frac{1}{\beta}\sum_i \ln\left[2\cosh(\beta\Phi_i)\right]$$

(4.63)

Soweit erscheint kein Fortschritt erzielt worden zu sein. Wesentlich ist aber, dass Z in (4.61) als ein Integral über Variablen $\{\Phi_i\}$ dargestellt worden ist, deren Erwartungswerte lokale 'Ordnungsparameter' sind, d.h. verschiedene Phasen unterscheiden.

In tiefster Ordnung verwenden wir nun in (4.61) die Laplace-Näherung:

$$e^{-\beta F_\Lambda(\beta,h)} \simeq C\, e^{-\beta \inf_{\Phi} \mathcal{L}(\Phi,h)} .$$

Wenn wir noch den additiven Beitrag von C zu F weglassen, so erhalten wir

$$F^{MFN}_\Lambda(\beta,h) = \inf_{\Phi} \mathcal{L}(\Phi,h) . \qquad (4.64)$$

~~Das Infimum wird für folgende~~ Stationäre Werte $\{\bar\Phi_i\}$ von $\{\Phi_i\}$ ~~angenommen~~ erfüllen

$$\left.\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Phi_i}\right|_{\bar\Phi_i} = 0 = \sum J^{-1}_{ij}(\bar\Phi_j - h_j) - \tanh(\beta\bar\Phi_i) .$$

Diese ~~erfüllen also die~~ genügen also der MF-Gleichung

$$\bar\Phi_i = h_i + \sum_j J_{ij}\tanh(\beta\bar\Phi_j) . \qquad (4.65)$$

Zur Interpretation der $\bar\Phi_i$ bestimmen wir die Magnetisierungen

$$m_i = -\frac{\partial F(h)}{\partial h_i} = -\frac{\partial}{\partial h_i}\mathcal{L}(\Phi(h),h) = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial h_i}$$

$$= \sum J_{ij}^{-1}(\Phi_j - h_j) = \tanh(\beta\Phi_i). \qquad (4.66)$$

Diese Beziehung hatten wir auch in Abschnitt B (Gl. (4.19')).
Mit ihr können wir (4.65) wieder in der Form (4.21) schreiben:

$$m_i = \tanh\left[\beta\left(h_i + \sum_j J_{ij} m_j\right)\right]. \qquad (4.67)$$

Setzen wir in (4.63) $\Phi_j = h_j + \sum J_{jl}\hat{m}_l$, so haben wir auch

$$F^{MFN}(\beta,h) = \inf_{\hat{m}}\left\{\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij}\hat{m}_i\hat{m}_j - \frac{1}{\beta}\sum_i \ln\left[2\cosh\beta\left(h_i + \sum_j J_{ij}\hat{m}_j\right)\right]\right\}. \qquad (4.68)$$

Nun gilt für stationäre Punkte der geschweiften Klammer

$$\hat{m} = \tanh\left[\beta(h + J\hat{m})\right]. \qquad (4.69)$$

Davon müssen wir diejenige Lösung wählen, für die diese Klammer minimal wird. Für jeden stationären Wert $\hat{m}$ ist

$$\mathcal{L}(\hat{m},h) = -\frac{1}{2}\langle\hat{m}, J\hat{m}\rangle - \langle h,\hat{m}\rangle + \langle\hat{m}, J\hat{m}+h\rangle$$

$$-\frac{1}{\beta}\sum_i \ln\left[2\cosh\beta(h + J\hat{m})\right]. \qquad (4.70)$$

Von diesem Ausdruck berechnen wir zuerst die beiden letzten Terme, unter Benutzung von (4.69). Wegen

$$\cosh(\tanh^{-1}x) = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}, \quad \tanh^{-1}(x) = \frac{1}{2}\ln\frac{1+x}{1-x}$$

ist der letzte Term in (4.70) gleich

$$-\frac{1}{\beta}\sum_i \ln\left[2\cosh \tanh^{-1}\hat{m}_i\right] = -\frac{1}{\beta}\sum \ln\left[\frac{2}{\sqrt{1-\hat{m}_i^2}}\right]$$

$$= -\frac{1}{\beta}N\ln 2 + \frac{1}{2\beta}\sum \ln(1-\hat{m}_i^2) .$$

Dazu addieren wir den zweitletzten Term in (4.70)

$$\sum \hat{m}_i J_{ij}(h_j+\hat{m}_j) = \sum \hat{m}_i \frac{1}{\beta}\tanh^{-1}\hat{m}_i$$

$$= \frac{1}{2\beta}\sum_i \hat{m}_i \ln\frac{1+\hat{m}_i}{1-\hat{m}_i} .$$

Zusammen sind diese gleich

$$-\frac{1}{\beta}N\ln 2 + \frac{1}{2\beta}\sum_i\left\{(1+\hat{m}_i)\ln(1+\hat{m}_i)+(1-\hat{m}_i)\ln(1-\hat{m}_i)\right\} .$$

Damit wird aus (4.70)

$$\mathcal{L}(\hat{m},h) = -\sum h_i\hat{m}_i - \frac{1}{2}\sum \hat{m}_i J_{ij}\hat{m}_j - \frac{N}{\beta}\ln 2$$
$$+\frac{1}{2\beta}\sum_i\left\{(1+\hat{m}_i)\ln(1+\hat{m}_i)+(1-\hat{m}_i)\ln(1-\hat{m}_i)\right\} . \qquad (4.71)$$

Dies ist genau derselbe Ausdruck wie in (4.22), weshalb die beiden Methoden in den Abschnitten B und C zum selben Resultat führen. Mit dem jetzigen Verfahren können wir aber Korrekturen berechnen.

1-Loop Korrekturen

Unser Ausgangspunkt ist durch die Gl. (4.61) und (4.63) bestimmt. Von $\mathcal{L}(\phi,h)$ bilden wir die Hessische

$$\frac{\partial^2\mathcal{L}}{\partial\phi_i\partial\phi_j} = J_{ij}^{-1} - \beta(1-\tanh^2\beta\phi_i)\,\delta_{ij} . \qquad (4.72)$$

Zur leichteren Verfolgung der Ordnungen in der stationären Phasenapproximation führen wir in (4.61) einen Entwicklungsparameter ein. Mit Hilfe von (4.60) erhalten wir

$$Z_\Lambda(\beta,h) = \# \int \prod_i d\phi_i \, e^{-l\beta \mathcal{L}(\phi,h)}$$

$$\simeq \# \det\left[l\beta \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial\phi_i \partial\phi_j}\right]^{-1/2} e^{-l\beta\mathcal{L}} \Big|_{\bar\Phi} .$$

$$\equiv C\, e^{-\beta F_\Lambda(\bar\Phi,h)} \quad . \qquad (4.73)$$

Dabei ist

$$F_\Lambda(\bar\Phi,h) = \frac{1}{2}\sum_{i,j}(\bar\Phi_i - h_i)\, J^{-1}_{ij}(\bar\Phi_j - h_j) - \frac{1}{\beta}\sum_i \ln 2\cosh(\beta\bar\Phi_i)$$

$$+ \frac{1}{2\beta l} A(\bar\Phi) \ , \qquad (4.74)$$

und

$$A(\bar\Phi) = \ln\det\left[\delta_{ij} - \beta\left(1-\tanh^2(\beta\bar\Phi_i)\right) J_{ij}\right] . \qquad (4.75)$$

Die stationären Punkte $\bar\Phi_i(h)$ sind durch (4.65) bestimmt:

$$\bar\Phi_i = h_i + \sum_j J_{ij} \tanh(\beta\bar\Phi_j) . \qquad (4.76)$$

Wir ignorieren die multiplikative Konstante $C = \left(\frac{2\pi}{\beta l}\right)^{N/2} \cdot [\det J^{-1}]^{-1/2}\, 2^{l|\Lambda|}$ (?).

In führender Ordnung in $\frac{1}{l}$ ist die Magnetisierung (s. (4.66)):

$$m_i = -\frac{\partial F}{\partial h_i} = \sum_j J^{-1}_{ij}(\bar\Phi_j - h_j) - \frac{1}{2\beta l}\frac{\partial A(\bar\Phi)}{\partial h_i} . \qquad (4.77)$$

Aus (4.76) und (4.77) folgt

$$\tanh(\beta\Phi_i) = m_i + \frac{1}{2\beta l}\frac{\partial A(\Phi)}{\partial h_i} . \tag{4.78}$$

In führender Ordnung dürfen wir deshalb im Zusatz $\frac{1}{2\beta l}A(\Phi)$ zur freien Energie in (4.74) die Grösse (4.75) durch

$$A(m) = \ln\det\left[\delta_{ij} - \beta(1-m_i^2)J_{ij}\right] \tag{4.79}$$

ersetzen. Es dürfte klar sein, dass damit das Gibbssche Potential $\Gamma(m)$ zum MF-Ausdruck (4.23) den Zusatz $\frac{1}{2\beta l}A(m)$ erhält:

$$\Gamma(m) = \overset{MFN}{\Gamma(m)} + \frac{1}{2\beta l}A(m) . \tag{4.80}$$

(Konvexität?). Die Zustandsgleichung lautet jetzt nach (4.24)

$$h_i = \frac{\partial\Gamma}{\partial m_i} = -\sum J_{ij}m_j + \frac{1}{\beta}\tanh^{-1}m_i + \frac{1}{2\beta l}\frac{\partial A}{\partial m_i} , \tag{4.81}$$

$$\frac{\partial A}{\partial m_i} = \frac{1}{l}\sum_k J_{ik}\left[\delta_{rs} - \beta(1-m_r^2)J_{rs}\right]^{-1}_{ki} m_i . \tag{4.82}$$

Im letzten Gleichheitszeichen haben wir die folgende allgemeine Formel benutzt: Ist $M(x)$ eine nichtsinguläre Matrix, welche von einer Variablen x abhängt, so gilt

$$\frac{d}{dx}\ln\det M = \sum_{i,j}(M^{-1})_{ij}\,\frac{dM_{ij}}{dx} .$$

In der Hochtemperaturphase, wo $m_i = 0$ ist, lautet deshalb die Suszeptibilität

$$\chi^{-1} = \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial m^2} = -2dJ + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\ell} \sum J_{ik} \left[\delta_{ts} - \beta(1-m_t^2) J_{ts} \right]^{-1}_{ki} .$$

Durch Benutzung der Fouriertransformierten (4.35) können wir die Summe rechts einfacher darstellen:

$$\chi^{-1} = -2dJ + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\ell} \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{\hat{J}(k)}{1-\beta \hat{J}(k)} . \tag{4.83}$$

Das Integral erstreckt sich dabei über die Brillouin-Zone $[-\pi, \pi]^d$.

Bei der kritischen Temperatur T_c divergiert die Suszeptibilität. Also erfüllt T_c die Gleichung

$$0 = -2dJ + T_c + \frac{1}{\ell} \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{\hat{J}(k)}{1 - \hat{J}(k)/T_c} \tag{4.84}$$

In führender Ordnung in $\frac{1}{\ell}$ gibt dies

$$T_c = 2dJ - \frac{1}{\ell} \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{\hat{J}(k)}{1-\hat{J}(k)/2Jd} \tag{4.85}$$

Die Fluktuationen erniedrigen also den MF-Wert $T_c^{MF} = 2dJ$. Das ist vernünftig, denn die Fluktuationen führen zu zusätzlicher Unordnung.

Nun interessieren wir uns für das kritische Verhalten von χ. Dazu subtrahieren wir (4.84) von (4.83) und erhalten

$$\chi^{-1} = T - T_c + (T_c - T) \frac{1}{\ell} \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{\hat{J}(k)^2}{(T-\hat{J}(k))(T_c - \hat{J}(k))} . \tag{4.86}$$

Da die kritische Region durch langwellige Fluktuationen (kleine k) dominiert wird, entwickeln wir $\hat{J}(k)$ nach k^2 und erhalten mit (4.36)

$$\chi^{-1} \underset{(T\to T_c)}{\sim} (T-T_c)\left[1-\frac{1}{\ell}\int\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\,\frac{T_c^2}{Jk^2(Jk^2+T-T_c)}\right]. \tag{4.87}$$

Dies ist ein interessantes Ergebnis. Wir sehen, dass die $\frac{1}{\ell}$-Korrekturen zu χ^{-1} für $d=4$ bei T_c den Faktor

$$\int\frac{|k|^3 d|k|}{|k|^4}$$

enthält, der infrarot<u>divergent</u> ist. Für jede andere Dimension setzen wir

$$q=\sqrt{\frac{J}{T-T_c}}\,k$$

und erhalten

$$\chi^{-1} \underset{T\to T_c}{\sim} (T-T_c)\left[1-\frac{1}{\ell}\,\frac{(T-T_c)^{\frac{d-4}{2}}\,T_c^2}{J^{d/2}}\int\frac{d^dq}{(2\pi)^d}\,\frac{1}{q^2(q^2+1)}\right]. \tag{4.88}$$

Man sieht aus dieser Formel, dass die $\frac{1}{\ell}$-Korrekturen für $d>4$ endlich ist und deshalb das singuläre Verhalten von χ nicht ändert. Insbesondere bleibt der kritische Exponent γ gleich 1. Man kann zeigen, dass dies auch in höheren Ordnungen in $1/\ell$ so bleibt.

Hingegen divergiert für $d\le 4$ die $\frac{1}{\ell}$-Korrekturen zu χ^{-1} um T_c und dominiert deshalb das kritische Verhalten. Man sagt, das kritische Verhalten sei fluktuationsdominiert. Die höheren Ordnungen in $\frac{1}{\ell}$ werden zunehmend divergenter um T_c und die MF-Näherung bricht zusammen.

Für $d \leq 4$ ist deshalb das kritische Verhalten eine sehr subtile Angelegenheit. Die Methode der Renormierungsgruppe hat hier beträchtliche Fortschritte gebracht. Leider können wir aus Zeitgründen nicht darauf eingehen. Für eine erste Einführung verweise ich auf: K. Huang, Kap. 18. Eine breit angelegte Darstellung gibt

J. Zinn-Justin, Quantum Field Theory and Critical Phenomena, Sec. Ed., Clarendon Press (1993),
Forth Ed. " " (2002).

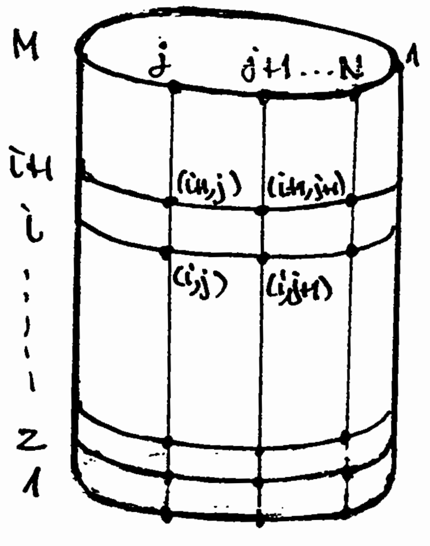
* * *

5. Onsager's Lösung des 2-dim. Ising-Modells

Onsager's Lösung des 2-dim. Ising-Modells (im Jahre 1944) gehört zu den Grosstaten der mathematischen Physik. Ihr Einfluss auf die Entwicklung der SM kann nicht überschätzt werden.

In diesem Abschnitt beschränken wir uns auf eine Diskussion der Onsagerschen Lösung. Eine der vielen Herleitungen geben wir in Anhang F.

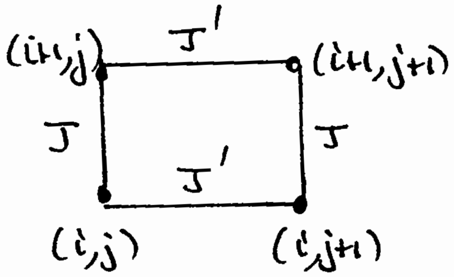
Wir betrachten das Modell zunächst auf einem endlichen Teil des Gitters $\mathbb{Z}^2$, bestehend aus M Zeilen und N Kolonnen. Die Ising-Spins an den Stellen, wo sich die i^{te} Zeile mit der j^{ten} Kolonne schneidet bezeichnen wir mit $\sigma_{i,j}$ $(i=1,\dots,M\,;\ j=1,\dots,N)$. Längs jeder Zeile i verlangen wir periodische Randbedingungen $\sigma_{i,N+1}\equiv\sigma_{i,1}$ $(i=1,\dots,M)$. Dies bedeutet, dass wir das Gitter um einen Zylinder legen (s. Fig.). Die Hamilton-



funktion lautet

$$H(\{\sigma\}) = -J \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=1}^{N} \sigma_{i,j}\,\sigma_{i+1,j} - J' \sum_{i=1}^{M} \sum_{j=1}^{N} \sigma_{i,j}\,\sigma_{i,j+1}$$
$$- h \sum_{i=1}^{M} \sum_{j=1}^{N} \sigma_{i,j} \,. \qquad (5.1)$$

J ist die Kopplungskonstante für Spins, welche nächste Nachbarn in der gleichen Kolonne sind. Entsprechend beschreibt J' die Kopplungsstärke zwischen nächsten Nachbarn in der gleichen Zeile (s. Fig.). Im weiteren bezeichne $\hat{\sigma}_j$



die Sequenz der $\sigma_{i,j}$ in der Kolonne j:

$$\hat{\sigma}_j = (\sigma_{1,j}, \sigma_{2,j}, \ldots, \sigma_{M,j}) \,; \quad \hat{\sigma}_{N+1} = \hat{\sigma}_1 \,. \qquad (5.2)$$

Die Wechselwirkungsenergie dieser j-ten Kolonne ist

$$U(\hat{\sigma}_j) = -J \sum_{i=1}^{M-1} \sigma_{i,j}\,\sigma_{i+1,j} - h \sum_{i=1}^{M} \sigma_{i,j} \qquad (5.3)$$

und die Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten Kolonnen ist

$$V(\hat{\sigma}_j, \hat{\sigma}_{j+1}) = -J' \sum_{i=1}^{M} \sigma_{i,j}\,\sigma_{i,j+1} \,. \qquad (5.4)$$

Offensichtlich ist

$$H(\{\sigma\}) = \sum_{i=1}^{N} \left[U(\hat{\sigma}_i) + V(\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_{i+1}) \right] . \qquad (5.5)$$

Mit diesen Notationen haben wir für die Zustandssumme

$$Z_{N,M} = \sum_{(\hat{\sigma}_1,\dots,\hat{\sigma}_N)} \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{N} \left(U(\hat{\sigma}_i) + V(\hat{\sigma}_i,\hat{\sigma}_{i+1})\right)\right]$$

$$= \sum_{(\hat{\sigma}_1,\dots,\hat{\sigma}_N)} \prod_{i=1}^{N} T(\hat{\sigma}_i,\hat{\sigma}_{i+1}) \quad , \tag{5.6}$$

wobei nach Symmetrisierung des Exponenten

$$T(\hat{\sigma},\hat{\sigma}') = \exp\left[-\beta\left(U(\hat{\sigma})/2 + V(\hat{\sigma},\hat{\sigma}') + U(\hat{\sigma}')/2\right)\right] . \tag{5.7}$$

Wir fassen $T(\hat{\sigma},\hat{\sigma}')$ als Komponenten einer $2^M \times 2^M$ – Matrix $\mathbf{T}$ auf. Nach (5.6) gilt

$$Z_{N,M} = Sp(\mathbf{T}^N) . \tag{5.8}$$

Sind λ_α, $\alpha = 1,\dots, 2^M$ die Eigenwerte der positiven, symmetrischen Matrix $\mathbf{T}$, so gilt

$$Z_{N,M} = \sum_{\alpha=1}^{2^M} \lambda_\alpha^N . \tag{5.9}$$

Wie früher haben wir deshalb für die freie Energie pro Spin im thermodynamischen Limes

$$-\beta f = \lim_{\substack{M\to\infty \\ N\to\infty}} \frac{1}{M\cdot N} Z_{NM} = \lim_{M\to\infty} \frac{1}{M} \ln \lambda_1 \quad , \tag{5.10}$$

wenn λ_1 den grösste Eigenwert von $\mathbf{T}$ bezeichnet.

Setzen wir die Ausdrücke (5.3) und (5.4) in (5.7) ein und benutzen die Abkürzungen

$$K = \beta J\,, \quad K' = \beta J'\,, \quad B = \beta h\,, \tag{5.11}$$

so lautet die Transfer-Matrix **T** explizite

$$\begin{aligned} T(\hat{\sigma},\hat{\sigma}') = {} & \exp\Big[\frac{K}{2}\sum_{i=1}^{M-1}\sigma_i\sigma_{i+1} + \frac{B}{2}\sum_{i=1}^{M}\sigma_i\Big] \\ & \times \exp\Big[K'\sum_{i=1}^{M}\sigma_i\sigma_i'\Big] \\ & \times \exp\Big[\frac{K}{2}\sum_{i=1}^{M-1}\sigma_i'\sigma_{i+1}' + \frac{B}{2}\sum_{i=1}^{M}\sigma_i'\Big]\,, \end{aligned} \tag{5.12}$$

wobei

$$\hat{\sigma} = (\sigma_1, \dots, \sigma_M)\,, \quad \hat{\sigma}' = (\sigma_1', \dots, \sigma_M') \tag{5.13}$$

$(\sigma_i = \pm 1,\ \sigma_j' = \pm 1)$.

Onsager gelang es, das vollständige Spektrum von **T** für beliebige K und K', aber $h = 0$, zu bestimmen. Wir setzen im folgenden $J = J'$ $(K = K')$ und $h = 0$ und betrachten nur den Limes in (5.10). Für diesen Fall wollen wir die Transfermatrix noch durch die Paulischen Spinmatrizen $\tau^{(k)}$ $(k = 1,2,3)$ ausdrücken. Die Matrizen

$$\tau_i^{(k)} = 1_2 \otimes \cdots 1_2 \otimes \underset{\substack{\uparrow \\ i\text{te Stelle}}}{\tau^{(k)}} \otimes 1_2 \otimes \cdots \otimes 1_2 \tag{5.14}$$

$(k = 1,2,3;\ i = 1, \dots, M)$ können benutzt werden, um (5.12) passend darzustellen. Der erste und der dritte Faktor in (5.12) sind zwei gleiche Diagonalmatrizen der Form

$$V_1^{1/2} = \exp\left[\frac{K}{2}\sum_{j=1}^{M-1} \tau_j^{(3)}\tau_{j+1}^{(3)}\right]. \qquad (5.15)$$

Die mittlere Matrix in (5.12) ist das M-fache Tensorprodukt der folgenden 2x2 Matrix

$$L = \begin{pmatrix} e^{K} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K} \end{pmatrix} = e^{K}\mathbb{1}_2 + e^{-K}\tau^{(1)}.$$

Wegen

$$e^{K^*\tau^{(1)}} = \cosh K^* \mathbb{1}_2 + \sinh K^* \tau^{(1)}$$

gilt

$$L = (2\sinh 2K)^{1/2} e^{K^*\tau^{(1)}}, \qquad (5.16)$$

falls

$$\tanh K^* = e^{-2K} \Longleftrightarrow \sinh(2K^*)\sinh(2K) = 1. \qquad (5.17)$$

Setzen wir also

$$V_2 = (2\sinh 2K)^{M/2} \exp\left[K^*\sum_{j=1}^{M} \tau_j^{(1)}\right], \qquad (5.18)$$

so gilt

$$T = V_1^{1/2} V_2 V_1^{1/2}, \qquad (5.19)$$

d.h. $\mathrm{Sp}\, T^N = \mathrm{Sp}\, V^N$, wobei

$$V := V_2^{1/2} V_1 V_2^{1/2} = (2\sinh 2K)^{M/2} \times$$
$$\times \exp\left[\frac{K^*}{2}\sum_{j=1}^{M}\tau_j^{(1)}\right] \exp\left[K\sum_{j=1}^{M-1}\tau_j^{(3)}\tau_{j+1}^{(3)}\right] \exp\left[\frac{K^*}{2}\sum_{j=1}^{M}\tau_j^{(1)}\right]. \qquad (5.20)$$

Es läuft also alles auf die Bestimmung des grössten Eigenwertes dieser positiven symmetrischen Matrix hinaus.

Dies wird im Anhang F durchgeführt, mit dem Resultat

$$\lambda_1 = (2\sinh 2K)^{M/2} \exp\left[\tfrac{1}{2}(\gamma_1+\gamma_3+\dots+\gamma_{2M-1})\right], \qquad (5.21)$$

wobei die γ_k definiert sind durch ($\gamma_k > 0$)

$$\cosh \gamma_k = \cosh 2K \coth 2K - \cos(\pi k/M). \qquad (5.22)$$

Im Limes $M \to \infty$ wird aus der Riemann-Summe im Exponenten von (5.21) ein Integral und folglich erhalten wir mit (5.10)

$$-\beta f(\beta, h=0) = \lim_{M\to\infty} \frac{1}{M} \ln \lambda_1 = \frac{1}{2}\ln(2\sinh 2K) + \lim_{M\to\infty} \frac{1}{2M}\sum_{k=0}^{M-1} \gamma_{2k+1}$$

$$= \frac{1}{2}\ln(2\sinh 2K) + \frac{1}{2\pi}\int_0^\pi \cosh^{-1}(\cosh 2K \coth 2K - \cos\theta_1)\, d\theta_1 . \qquad (5.23)$$

Nun benutzen wir die Identität

$$\cosh^{-1}|x| = \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \ln\left[2(x-\cos\theta_2)\right] d\theta_2 , \qquad (5.24)$$

welche man folgendermassen einsieht. Die Funktion $g(x)$ sei definiert durch

$$g(x) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\theta \, \ln(2\cosh x \pm 2\cos\theta). \qquad (5.25)$$

Wir haben

$$g'(x) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \frac{\sinh x}{\cosh x \pm \cos\theta}. \qquad (5.26)$$

Nun ist für $a > 1$

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{a \pm \cos\theta} = \frac{2\pi}{\sqrt{a^2-1}} \quad , \tag{5.27}$$

was sich mit Hilfe des Residuensatzes so ergibt: Setzen $z = e^{i\theta} \Rightarrow \bar{z} = 1/z$, $a + \cos\theta = a + \frac{1}{2}(z+\bar{z}) = a + \frac{1}{2}(z + \frac{1}{z}) = = (z^2 + 2az + 1)/2z$; also

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{a+\cos\theta} = -2i \oint_{|z|=1} \frac{dz}{\underbrace{z^2+2az+1}_{(z-\alpha)(z-\beta)}} \; . \qquad \begin{aligned} \alpha &= -a + \sqrt{a^2-1} \\ \beta &= -a - \sqrt{a^2-1} \end{aligned}$$

Für $a > 1$ ist $|\alpha| < 1$, $|\beta| > 1$, also gibt der Residuensatz tatsächlich (5.27). Dies impliziert für g'

$$g'(x) = \mathrm{sign}(x) \implies g(x) = |x| \; . \tag{5.28}$$

Insbesondere ist deshalb für $x > 0$

$$g(\cosh^{-1} x) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} \ln[2(x+\cos\theta)]\,d\theta = |\cosh^{-1} x| = \cosh^{-1} x \, .$$

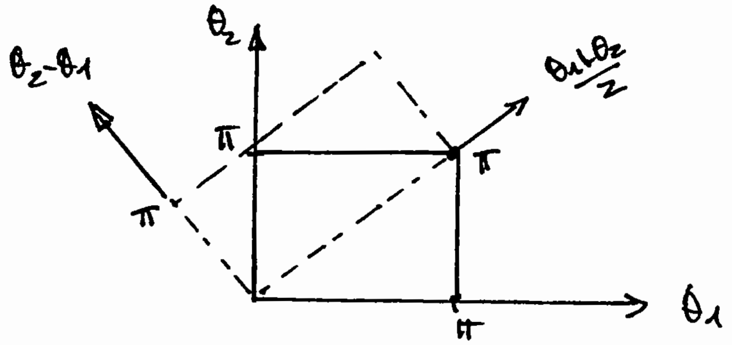
Benutzen wir (5.24) in (5.23), so erhalten wir die Integraldarstellung

$$-\beta f(\beta, h=0) = \ln 2 + \frac{1}{2\pi^2}\int_0^{\pi} d\theta_1 \int_0^{\pi} d\theta_2 \ln[\cosh^2 2K - \sinh 2K(\cos\theta_1 + \cos\theta_2)] \, . \tag{5.29}$$

Eine andere Form erhält man, wenn das Integral I in (5.23) mit Hilfe der Darstellung (5.24) folgendermassen umgeformt wird: Zunächst ergibt sich

$$I = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^{\pi} d\theta_1 \int_0^{\pi} d\theta_2 \ln[2\cosh 2K \coth 2K - 2(\cos\theta_1 + \cos\theta_2)] \, .$$

Statt über das Quadrat $[0,\pi]^2$ zu integrieren, können wir auch über das punktierte Rechteck der folgenden Figur integrieren, ohne den Wert des Integrals zu ändern. Dafür



ist $0 \le (\theta_1+\theta_2)/2 \le \pi$, $0 \le \theta_2-\theta_1 \le \pi$. Führen wir also die neuen Integrationsvariablen

$$\omega_1 = \frac{\theta_2-\theta_1}{2}\,, \quad \omega_2 = \frac{\theta_1+\theta_2}{2}$$

ein und benutzen die trigonometrische Identität

$$\cos\theta_1 + \cos\theta_2 = 2\cos\omega_2\cos\omega_1\,,$$

so erhalten wir

$$I = \frac{1}{\pi^2}\int_0^{\pi} d\omega_2 \int_0^{\pi/2} d\omega_1 \ln\left(2\cosh 2K \coth 2K - 4\cos\omega_1\cos\omega_2\right).$$

Hier ist das ω_2-Integral fast von der Form (5.24). Um es in diese Gestalt zu bringen, schreiben wir

$$I = \frac{1}{\pi^2}\int_0^{\pi} d\omega_2 \int_0^{\pi/2} d\omega_1 \ln(2\cos\omega_1)$$

$$+ \frac{1}{\pi^2}\int_0^{\pi/2} d\omega_1 \int_0^{\pi} d\omega_2 \ln\left(\frac{\cosh 2K \coth 2K}{\cos\omega_1} - 2\cos\omega_2\right)$$

$$\overset{(5.24)}{=} \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} d\omega_1 \ln(2\cos\omega_1) + \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} d\omega_1 \cosh^{-1}\left(\frac{\coth 2K \cosh 2K}{2\cos\omega_1}\right).$$

Nun ist $\cosh^{-1} x = \ln\left[x + \sqrt{x^2-1}\,\right]$, womit

$$I = \frac{1}{2\pi}\int_0^\pi d\theta \, \ln\left[D\left(1+\sqrt{1-q^2\cos^2\theta}\,\right)\right] \quad ,$$

wo

$$D := \cosh 2K \coth 2K \; , \quad q = \frac{2}{D} \, . \qquad (5.30)$$

Dieses Integral ändert sich nicht, wenn wir $\cos^2\theta$ durch $\sin^2\theta$ ersetzen:

$$I = \frac{1}{2}\ln(2\cosh 2K \coth 2K) + \frac{1}{2\pi}\int_0^\pi \ln\left(\frac{1+\sqrt{1-q^2(K)\sin^2\theta}}{2}\right) d\theta .$$

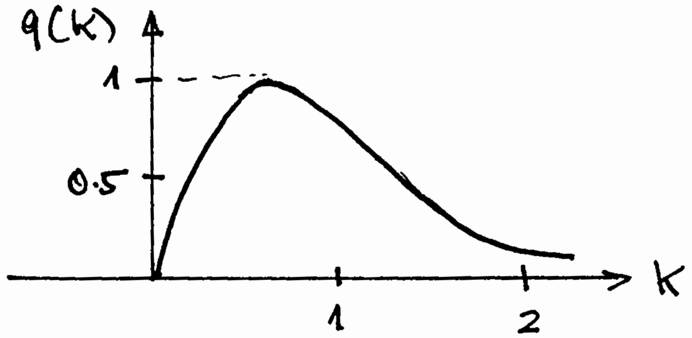
Benutzen wir dies in (5.23), so erhalten wir schliesslich

$$\boxed{-\beta f(\beta, h=0) = \ln(2\cosh 2K) + \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} d\theta \, \ln\left(\frac{1+\sqrt{1-q^2\sin^2\theta}}{2}\right)} \; . \qquad (5.31)$$

Die Funktion $q(K)$ ist nach (5.30)

$$q(K) = \frac{2\sinh 2K}{\cosh^2 2K} \qquad (5.32)$$

und hat folgende Form:



Sie erreicht ihren maximalen Wert $q=1$ bei $\sinh 2K = 1$.

Es ist klar, dass die freie Energie (5.31) nur an dieser Stelle nichtanalytisch sein kann, da sonst der Ausdruck unter der Wurzel nie verschwindet. Falls es also einen Phasenübergang gibt, muss die kritische Temperatur T_c also die folgende Gl. erfüllen

$$\sinh \frac{2J}{kT_c} = 1 . \qquad (5.33)$$

Die innere Energie pro Spin $u(T)$ kann man in folgende Form bringen

$$u(\beta) = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\beta f(\beta)\right) = -J \coth(2\beta J)\left[1 + \frac{2}{\pi}\left(2\tanh^2(2\beta J) - 1\right)K_1(q)\right], \qquad (5.34)$$

wo

$$K_1(q) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1-q^2\sin^2\theta}}$$

das vollständige elliptische Integral der ersten Art ist. Hier die zugehörigen Zwischenrechnungen. Zunächst erhält man aus (5.31)

$$u(\beta) = -2J\tanh(2\beta J) + \frac{q}{\pi}\frac{dq}{d\beta}\int_0^{\pi/2} d\theta\, \frac{\sin^2\theta}{\Delta(1+\Delta)} ,$$

mit $\Delta := \sqrt{1-q^2\sin^2\theta}$. Nun sieht man sofort, dass

$$\int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2\theta}{\Delta(1+\Delta)}\, d\theta = -\frac{\pi}{2q^2} + \frac{1}{q^2}\int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\Delta}$$

und somit haben wir

$$u(\beta) = -2J\tanh(2\beta J) + \frac{1}{2q}\frac{dq}{d\beta}\left[-1 + \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1-q^2\sin^2\theta}}\right].$$

Aus (5.32) erhalten wir

$$\frac{1}{q}\frac{dq}{d\beta} = -2J\coth(2\beta J)\left(2\tanh^2(2\beta J)-1\right)$$

$$\Longrightarrow\ -2J\tanh(2\beta J)-\frac{1}{2q}\frac{dq}{d\beta} = -J\coth(2\beta J)\,.$$

Setzen wir dies oben ein, so folgt die Behauptung (5.34).

Aus (5.34) erhält man nach einigen Zwischenrechnungen (Übung) für die spezifische Wärme pro Spin

$$\frac{1}{k}\bar{C}(\beta) = \frac{4}{\pi}(K\coth 2K)^2\Big\{K_1(q)-E_1(q)-(1-\tanh^2 2K)\times$$
$$\times\Big[\frac{\pi}{2}+(2\tanh^2 2K-1)K_1(q)\Big]\Big\}\ , \tag{5.35}$$

wo

$$E_1(q) = \int_0^{\pi/2}\sqrt{1-q^2\sin^2\theta}\,d\theta$$

das vollständige elliptische Integral 2. Art ist.

An Stelle der exakten Ausdrücke (5.34) und (5.35) wollen wir, ausgehend von (5.29), direkt einfache Formeln in der Nähe von T_c herleiten. Zunächst erhalten wir

$$u = -J\coth 2K\Big[1+(\sinh^2 2K-1)\frac{1}{\pi^2}\int_0^{\pi}d\theta_1\int_0^{\pi}d\theta_2\Big\{\cosh^2 2K$$
$$-\sinh 2K(\cos\theta_1+\cos\theta_2)\Big\}^{-1}\Big]\,. \tag{5.36}$$

Hier divergiert das Integral logarithmisch falls $\cosh^2 2K = 2\sinh 2K$. Tatsächlich haben wir in einer Umgebung von $\theta_1=\theta_2=0$ für ein kleines $\delta := \cosh^2 2K - 2\sinh 2K = (\sinh 2K-1)^2$ für das

Integral in (5.36)

$$\frac{1}{\pi^2}\int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \{\ldots\}^{-1} \simeq \frac{1}{\pi^2}\int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \left\{\delta + \frac{1}{2}\sinh 2K(\theta_1^2+\theta_2^2)\right\}^{-1}$$

$$= \frac{2}{\pi}\int_0 \left(\delta + \frac{r^2}{2}\sinh 2K\right)^{-1} r\,dr \simeq -\frac{2}{\pi}\ln\delta \quad (\text{für } \delta\to 0).$$

(Wir haben dabei auf Polarkoord. mit $\theta_1^2+\theta_2^2=r^2$, $d\theta_1 d\theta_2 = r\,dr\,d\theta$, etc transformiert.)

Wir finden also, in Übereinstimmung mit (5.33), eine Singularität für $\sinh 2K = 1$. Die innere Energie $u(\beta)$ selber ist aber nach den vorangegangenen Formeln bei der kritischen Temperatur stetig ($K_c = \beta_c J$):

$$u \simeq -J\coth(2K_c)\left[1 + A(K-K_c)\ln|K-K_c|\right], \quad (5.37)$$

wo A eine gewisse Konstante ist. Daraus erhalten wir für die spezifische Wärme

$$C = \frac{\partial u}{\partial T} \simeq B\ln|K-K_c| \quad \text{für } K\to K_c. \quad (5.38)$$

Diese divergiert also logarithmisch bei T_c. Genauer erhält man aus (5.35)

$$\frac{C(\beta)}{k} \simeq -\frac{2}{\pi}\left(\frac{2J}{kT_c}\right)^2 \ln\left|1-\frac{T}{T_c}\right| + \text{const}. \quad (5.39)$$

Dies entspricht dem kritischen Exponenten $\underline{\alpha = 0}$. (Beachte: $\frac{1}{\alpha}(X^{-\alpha}-1) \longrightarrow -\ln X$ für $\alpha\to 0$)

Die Berechnung der spontanen Magnetisierung erfordert eine wesentliche Erweiterung des Vorangegangenen. Für den kritischen Exponenten β findet man $\beta = 1/8$ (an Stelle von $\beta = 1/2$ in der MFN). Man kennt auch den kritischen Exponenten $\gamma = 7/4$ (MFN: $\gamma = 1$). All dies zeigt, dass, wie früher begründet, die MFN das kritische Verhalten in $d = 2$ nicht korrekt beschreibt.

Für weitere exakt lösbare Modelle verweise ich auf das Buch von Baxter (1982). Das interessante sphärische Modell wird im Anhang D behandelt.

*   *   *

II.6 Thermodynamischer Limes

Es wurde schon mehrfach betont, dass die TD erst im Grenzfall unendlich vieler Freiheitsgrade aus der SM folgt. Etwas genauer ausgedrückt, möchten wir folgendes zeigen:

Für die Gibbs'schen Ensembles sollten die Limites

$$s(u,v) = \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} S_{m\text{-}kan}(U,V,N) \qquad (S_{m\text{-}kan} = k \ln Z_{m\text{-}kan}) \tag{6.1}$$

$$f(\beta,v) = \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} F_{kan}(\beta,V,N) \qquad (-\beta F_{kan} = \ln Z_{kan}) \tag{6.2}$$

$$p(\beta,\mu) = \lim_{V\to\infty} p_{g\text{-}kan}(\beta,\mu,V) \qquad (\beta V p_{g\text{-}kan} = \ln Z_{g\text{-}kan}) \tag{6.3}$$

als Funktionen in den angedeuteten Variablen existieren, wobei $u = \lim_{V\to\infty} U/V$, $v = \lim_{V\to\infty} V/N$. Ferner sollen diese drei Grenzfunktionen untereinander konsistent sein, indem sie die gleiche thermodynamische Fundamentalgleichung definieren.

Beim Grenzübergang müssen noch Annahmen über die Gestalt der Volumina gemacht werden. Ferner soll natürlich $\lim V/N$ existieren, bzw. festgehalten werden.

Mit anderen Worten: Wir erwarten, dass im thermodynamischen Limes die drei Ensembles äquivalent werden.

Bevor wir diesen Limes genauer studieren, möchte ich aber betonen, dass die statistische Thermodynamik für <u>endliche</u> Systeme ebenfalls interessant und sinnvoll ist, falls diese in Kontakt mit Reservoiren sind. Die <u>Unterschiede</u> von kanonischem und grosskanonischem Ensemble tragen dann der unterschiedlichen Natur der Wechselwirkung des endlichen Systems mit den Reservoiren Rechnung. (Für das kanonische Ensemble wird nur Energie mit dem Wärmebad ausgetauscht, während beim grosskanonischen Ensemble sowohl Wärme als auch Teilchen ausgetauscht werden.)

Historisch wurde die Frage nach der Existenz des thermodyn. Limes relativ spät gestellt (Van Hove 1949, Lee und Yang 1952). Systematische Untersuchungen setzten erst in den 60iger Jahren ein (siehe dazu das Buch von Ruelle).

<u>Konvexitätseigenschaften</u> der thermodynamischen Funktionen werden i.a. erst im thermodyn. Limes gültig sein. Ferner werden scharfe <u>Diskontinuitäten</u> oder <u>Unendlichkeiten</u> in Grössen wie der spezifischen Wärme erst im thermodyn. Limes auftreten, da die Zustandssummen für endliche Systeme analytisch in β sind. In diesem Limes sollte der Formalismus eine Erklärung für die verschiedenen Phasen der Stoffe liefern.

A. Thermodynamischer Limes für Gittersysteme

Der Einfachheit halber betrachten wir hier ein spezielles Modell. Die angewandte Methode lässt sich aber auf sehr allgemeine Gittersysteme übertragen*). (Siehe dazu das Buch von Ruelle und ferner: R.B. Israel, "Convexity in the Theory of Lattice Gases", Princeton Univ. Press 1979, Kap. I.)

Wir wählen das 1-dim. Ising-Modell mit $N=2^n$ Spins und translationsinvarianter Hamiltonfunktion

$$H_n = -\sum_{1\le i<j<N} J(i-j)\,\sigma_i\sigma_j \qquad (\sigma_i=\pm 1). \tag{6.4}$$

Für die Kopplungskonstanten $J(k)$ verlangen wir

$$\sum_{k=1}^{\infty} |J(k)|^2 < \infty . \tag{6.5}$$

Es stellt sich nun die Frage, ob die freie Energie f pro Teilchen im Limes $n\to\infty$ existiert, d.h. ob

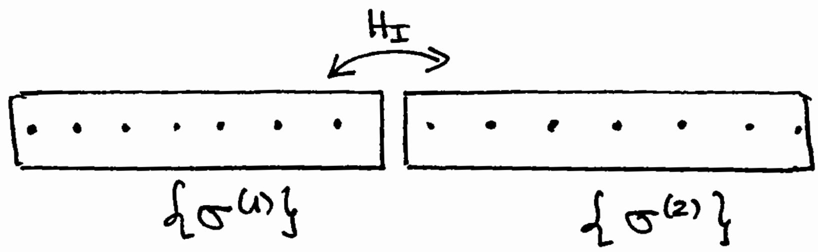
$$\lim_{n\to\infty} \frac{1}{2^n}\ln Z_n \quad , \quad Z_n = Z(2^n,\beta) = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta H_n(\{\sigma\})}, \tag{6.6}$$

existiert.

Wir werden zeigen, dass die Folge der $\tilde{f}_n := \frac{1}{2^n}\ln Z_n$ monoton und beschränkt ist, womit die Frage positiv beantwortet ist.

<u>Monotonie</u>: Wir zerlegen die Spinkette in zwei gleiche Teile

*) Siehe Anhang G.



und schreiben $H_n(\{\sigma\})$ in der Form

$$H_n(\{\sigma\}) = H_{n-1}(\{\sigma^{(1)}\}) + H_{n-1}(\{\sigma^{(2)}\}) + H_I(\{\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}\}) , \tag{6.7}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \sigma_i^{(1)} &= \sigma_i \\ \sigma_i^{(2)} &= \sigma_{2^{n-1}+i} \end{aligned}\right\} \quad i = 1, 2, \ldots, 2^{n-1} \tag{6.8}$$

und

$$\begin{aligned} H_I(\{\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}\}) &= -\sum_{i=1}^{2^{n-1}} \sum_{j=2^{n-1}+1}^{2^n} J(j-i)\sigma_i\sigma_j \\ &= -\sum_{i=1}^{2^{n-1}} \sum_{j=1}^{2^{n-1}} J(j-i+2^{n-1})\,\sigma_i^{(1)}\sigma_j^{(2)} . \end{aligned} \tag{6.9}$$

Es erweist sich als zweckmässig, die folgende Wahrscheinlichkeitsverteilung einzuführen:

$$P(\{\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}\}) = Z_{n-1}^{-2} \exp\left[-\beta H_{n-1}(\{\sigma^{(1)}\}) - \beta H_{n-1}(\{\sigma^{(2)}\})\right] . \tag{6.10}$$

Dann lässt sich Z_n so darstellen

$$\begin{aligned} Z_n &= Z_{n-1}^2 \sum_{\{\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}\}} P(\{\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}\})\, e^{-\beta H_I(\{\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}\})} \\ &= Z_{n-1}^2 \left\langle e^{-\beta H_I} \right\rangle_P , \end{aligned} \tag{6.11}$$

wobei $\langle \ldots \rangle_P$ den Erwartungswert mit der Verteilung (6.10) bezeichnet.

Mit Hilfe der Jensen-Ungleichung (s. S. II.22) ergibt sich aus (6.11) die folgende Abschätzung

$$Z_N \geq Z_{N-1}^2 \, e^{-\beta \langle H_I \rangle_P} \, . \qquad (6.12)$$

Nun ist aber H_I ungerade in $\{\sigma^{(1)}\}$,

$$H_I(\{\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}\}) = -H_I(\{\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}\}) \, , \qquad (6.13)$$

während die Verteilung P gerade ist. Somit gilt $\langle H_I \rangle_P = 0$ und

$$Z_N \geq Z_{N-1}^2 \, . \qquad (6.14)$$

Deshalb haben wir auch

$$\tilde{f}_N \geq \tilde{f}_{N-1} \, , \qquad (6.15)$$

womit die Monotonie bewiesen ist.

<u>Beschränktheit</u>: Offensichtlich gilt

$$H_N(\{\sigma\}) \geq -\sum_{1 \leq i < j \leq N} |J(j-i)| \geq -N \sum_{k=1}^{N} |J(k)|$$

und folglich

$$Z_N \leq 2^N \exp\left(N\beta \sum_{k=1}^{N} |J(k)|\right) .$$

Dies zeigt

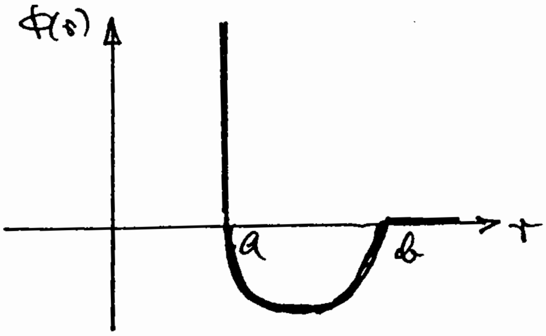
$$\tilde{f}_N \leq \ln 2 + \beta \sum_{k=1}^{\infty} |J(k)| \overset{(6.5)}{<} \infty \qquad (6.16)$$

und damit ist die Existenz von f (freie Energie pro Spin) im thermodyn. Limes bewiesen. Auf deren Konvexitätseigenschaften kommen wir zurück.

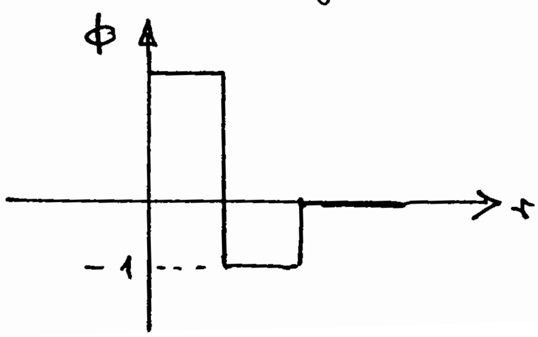
B. Thermodynamischer Limes für ein Kontinuum-Modell

Nun studieren wir den thermodyn. Limes für das Kontinuummodell in II.1.A, beschränken uns aber der Einfachheit halber auf sog. van Hove-Potentiale (s. Fig.):

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & , 0 \le r < a \\ <0 & , a < r < b \\ 0 & , r \geq b \\ > -c & , r > a \quad (c > 0) . \end{cases} \qquad (6.17)$$



Grosse Einschränkungen an das Potential sind auf jeden Fall nötig. Z.B. würde für ein Potential der Art



keine makroskopische Materie existieren (siehe Ruelle, p. 36).

Wir betrachten eine Folge Λ_k von 3-dim. Gebieten mit Volumina V_k, $V_{k+1} > V_k$, welche N_k Teilchen mit fester Dichte $\rho = N_k/V_k$ enthalten. Die kanonische Zustandssumme ist

$$Z_k(\beta, N_k) = \frac{1}{N_k!} \int_{\Lambda_k} e^{-\beta \sum_{1\le i<j\le N_k} \Phi(|\underline{x}_i - \underline{x}_j|)} d^{3N_k}x . \qquad (6.18)$$

Die freien Energien f_k pro Teilchen sind gegeben durch

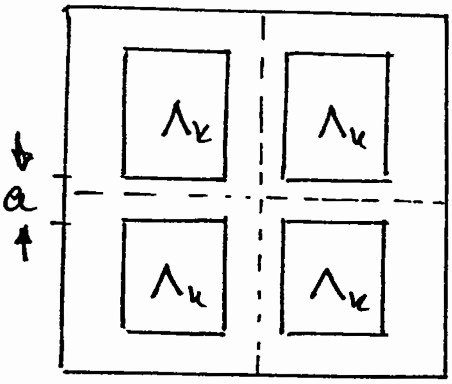
$$-\beta f_k = \frac{1}{N_k} \ln Z_k \equiv \tilde{f}_k . \qquad (6.19)$$

Wir zeigen für Potentiale der Art (6.17), dass der Limes

$$\lim_{k\to\infty} f_k = f(\beta, \rho) \qquad (6.20)$$

existiert, wobei wir der Einfachheit halber für die Λ_k eine monotone Folge von Kuben wählen. (Man kann auch allgemeinere Gebiete wählen; siehe dazu das Buch von Ruelle.)

Genauer ist die Sequenz Λ_k folgendermassen gewählt. Man beginne mit einem Kubus Λ_1 mit "freiem" Volumen V_1 und Wänden der Dicke $a/2$. Induktiv ist Λ_{k+1} so konstruiert: Man plaziere acht Λ_k-Kuben mit freien Volumina V_k und Wänden der Dicke $a/2$ in einen grossen Kubus mit freiem Volumen $V_{k+1} = 8 V_k$ und ebenfalls Wänden der Dicke $a/2$ (s. Fig.). Wieder zeigen wir, dass die Folge der freien Energien $\tilde{f}_k$ monoton wächst und beschränkt ist.



Die Folge der Λ_k mit Wänden oder Korridoren ist etwas künstlich gewählt, um die Monotonie leicht zeigen zu können. Es dürfte aber intuitiv klar sein, dass sich das Argument verallgemeinern lässt, da der Bruchteil des Gesamtvolumens in den Korridoren im thermodyn. Limes gegen Null geht.

Monotonie: Wir beweisen zuerst die folgende Ungleichung

$$Z_k \geq (Z_{k-1})^8 . \tag{6.21}$$

Sicher ist Z_k grösser als der Ausdruck (6.18), wenn man in diesem das Integrationsgebiet so beschränkt, dass N_{k-1} der $N_k = 8N_{k-1}$ Teilchen in jedem der acht Λ_{k-1}-Kuben sind, welche Λ_k ausmachen. Sodann beachten wir, dass Teilchen in verschiedenen Λ_{k-1}-Kuben weiter als a voneinander entfernt sind, weshalb das Potential zwischen ihnen ≤ 0 ist. Deshalb ist der Beitrag zum Integranden ≥ 1. Vernachlässigen wir also die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Λ_{k-1}-Kuben, so wird das Integral nochmals verkleinert.

Da im ersten Schritt $\dfrac{(8N_{k-1})!}{(N_{k-1}!)^8}$ Aufteilungen der beschriebenen Art möglich sind und beim zweiten Schritt das

Integral in ein Produkt von acht identischen Integralen faktorisiert, folgt in der Tat (6.21). Daraus erhalten wir wieder

$$\tilde{f}_k \geq \tilde{f}_{k-1} . \qquad (6.22)$$

<u>Beschränktheit</u>: Dafür genügt es, für das Potential Φ die <u>Stabilitätsbedingung</u>

$$\sum_{1 \le i < j \le N}' \Phi(|\underline{x}_i - \underline{x}_j|) \geq - B N \quad \text{für alle Konfigurationen} \qquad (6.23)$$

zu verlangen, wobei B eine positive Konstante unabhängig von N ist. (Diese ist, wie wir gleich noch zeigen werden, für (6.17) erfüllt.)

Tatsächlich folgt dann sofort

$$Z_k < \frac{1}{N_k!} V_k^{N_k} e^{\beta B N_k} .$$

Da aber

$$\ln N! > N \ln N - N$$

ist und $\rho = N_k / V_k$ festgehalten wird, folgt auch

$$\tilde{f}_k < 1 + \beta B - \ln \rho \qquad (k = 1, 2, \ldots), \qquad (6.24)$$

womit die Beschränktheit der $\{\tilde{f}_k\}$ gezeigt ist.

Nun verifizieren wir noch die Stabilitätsbedingung (6.23) für die van Hove-Potentiale. Da $\Phi(r) = 0$ für $r \geq b$ ist, kann nur eine endliche Anzahl von Teilchen mit einem gegebenen Teilchen wechselwirken und zwar ist diese Zahl begrenzt durch die Anzahl $s(a;b)$ von Kugeln mit Durchmesser a, welche in einer Kugel mit Durchmesser b gepackt werden können. Offensichtlich gilt

$$\sum_{j=1}^{N} \Phi(|\underline{x}_i - \underline{x}_j|) \geqslant -c\, s(a;b) \quad \text{für alle } |\underline{x}_i - \underline{x}_j| > a, \quad i,j = 1,\dots,N$$

und deshalb

$$\sum_{1 \le i < j \le N} \Phi(|\underline{x}_i - \underline{x}_j|) \geqslant -Nc\, s(a;b) \quad \text{für alle (erlaubten) Konfigurationen } \{x\}, \tag{6.25}$$

was zu zeigen war.

* * *

7. Konvexität der freien Energie und thermodyn. Stabilität

Die zentrale Rolle von Konvexitätseigenschaften wurde bereits in der TD betont. Wir zeigen nun, dass für das zuletzt studierte Modell (Abschnitt 6B) die freie Energie f im thermodyn. Limes tatsächlich konvex ist.

Wir gehen ähnlich vor wie in §6B, aber bei der Reduktion des Integrationsgebietes (im ersten Schritt) beschränken wir jetzt die Integration auf Konfigurationen, bei denen $N_{k-1}^{(1)}$ Teilchen in <u>vier</u> der Λ_{k-1}-Kuben und $N_{k-1}^{(2)}$ der Teilchen in den verbleibenden vier Kuben sind, die Λ_k ausmachen. Ferner halten wir jetzt die beiden Dichten $\rho_1 = N_{k-1}^{(1)}/V_{k-1}$, $\rho_2 = N_{k-1}^{(2)}/V_{k-1}$ fest. Lassen wir sodann wiederum Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Λ_{k-1}-Kuben weg, so ergibt sich jetzt (prüfe die Kombinatorik)

$$Z_k(\beta, N_k) \geq \left[Z_{k-1}(\beta, N_{k-1}^{(1)})\right]^4 \left[Z_{k-1}(\beta, N_{k-1}^{(2)})\right]^4, \tag{7.1}$$

mit

$$N_k = 4N_{k-1}^{(1)} + 4N_{k-1}^{(2)}. \tag{7.2}$$

Sei jetzt

$$g_k(\rho) := \frac{1}{V_k} \ln Z_k(\beta, N_k)$$

("freie Energie" pro Volumen) so folgt aus (7.1) und (7.2)

$$g_k\left(\frac{\rho_1+\rho_2}{2}\right) \geq \frac{1}{2}\left[g_{k-1}(\rho_1) + g_{k-1}(\rho_2)\right]. \tag{7.3}$$

Da $\quad g_k = \frac{N_k}{V_k}\tilde{f}_k = \rho\,\tilde{f}_k \qquad (7.4)$

und $\lim \tilde{f}_k = \tilde{f}$ existiert, existiert auch $\lim g_k =: g$ und wir erhalten aus (7.3)

$$\boxed{g\left(\frac{\rho_1+\rho_2}{2}\right) \geq \frac{1}{2}\left[g(\rho_1)+g(\rho_2)\right].} \tag{7.5}$$

Dies impliziert aber bereits, dass g eine konkave Funktion ist. Aus (7.5) und der Beschränktheit[1] von g (nach (6.24) und $g = \rho\tilde{f}$) folgt nämlich, dass g stetig ist[2]. Nun kann man aus (7.5) durch Induktion leicht beweisen, dass

$$g(t\rho_1+(1-t)\rho_2) \geq t\,g(\rho_1)+(1-t)\,g(\rho_2) \tag{7.6}$$

für alle $t = j/2^k$, $j = 0, 1, \dots, 2^k$ gilt (Übung). Aus Stetigkeitsgründen gilt dann (7.6) für beliebige $t \in [0,1]$, d.h. g ist konkav. Es ist dann auch $\tilde{f}(v) = v\,g(1/v)$ eine konkave Funktion und somit f eine konvexe Funktion des spezifischen Volumens. In der Tat ist ($\lambda_1+\lambda_2 = 1$, $\lambda_i \geq 0$):

$$\tilde{f}(\lambda_1 v_1+\lambda_2 v_2) = (\lambda_1 v_1+\lambda_2 v_2)\,g\left(\frac{1}{\lambda_1 v_1+\lambda_2 v_2}\right)$$
$$= (\lambda_1 v_1+\lambda_2 v_2)\,g\left(\frac{\lambda_1 v_1}{\lambda_1 v_1+\lambda_2 v_2}\frac{1}{v_1} + \frac{\lambda_2 v_2}{\lambda_1 v_1+\lambda_2 v_2}\frac{1}{v_2}\right) \geq$$

---

1) Jedenfalls für $0 \leq \rho \leq \rho_0$: Dichte für dichteste Kugelpackung.

2) Siehe z.B.: G. H. Hardy, J. E. Littlewood und G. Pólya: "Inequalities", Cambridge Univ. Press (1964).

$$\geq \lambda_1 v_1 g\left(\frac{1}{v_1}\right) + \lambda_2 v_2 g\left(\frac{1}{v_2}\right) = \lambda_1 \tilde{f}(v_1) + \lambda_2 \tilde{f}(v_2) .$$

Als konvexe Funktion ist f auch stetig.

Thermodynamische Stabilität

Da nach (6.24) $\tilde{f} < 1 + \beta B - \ln \varrho$ gilt, so folgt aus $g = \varrho \tilde{f}$ auch

$$g(0) = \lim_{\varrho \downarrow 0} g(\varrho) = 0 \qquad (7.7)$$

Im Verein mit (7.6) ergibt sich ($\varrho_1 = 0$, $t_2 = t$):

$$g(t\varrho) > t\, g(\varrho) \quad \text{für } 0 \leq t \leq 1 . \qquad (7.8)$$

Somit nimmt die freie Energie monoton ab:

$$f(v) \geq f(v') \quad \text{für } v \leq v'. \qquad (7.9)$$

Damit ist der Druck

$$p = -\frac{\partial f}{\partial v} \qquad (7.10)$$

<u>nirgends negativ</u>. Da ferner die Ableitung einer konvexen Funktion nicht abnehmend ist, nimmt der <u>Druck mit dem spezifischen Volumen nicht zu</u>. Da schliesslich eine monotone Funktion fast überall differenzierbar ist, existiert die isotherme Kompressibilität

$$\varkappa_T = -\left(v \frac{\partial p}{\partial v}\right)^{-1} \qquad (7.11)$$

<u>fast überall</u> und ist dort <u>nicht-negativ</u>. Man kann auch

zeigen, dass $p(v)$ stetig ist (siehe das Buch von Ruelle).

Wir haben früher bereits gezeigt (§ I.6e), dass die freie Energie sogar für ein endliches System eine konkave Funktion der Temperatur ist. Deshalb ist auch die spezifische Wärme c_v nicht-negativ. Ähnliche Aussagen können für magnetische Systeme bewiesen werden (s. Übungen).

Ergänzungen zu § I.10

Zur Frage der Äquivalenz der verschiedenen Ensembles im thermodynamischen Limes zeigen wir nun noch, dass der grosskanonische Druck tatsächlich mit dem kanonischen übereinstimmt.

Der grosskanonische Druck ist $(\Omega = -pV)$

$$p_{g\text{-}kan}(\beta,\mu) = (V\beta)^{-1} \ln Z_{g\text{-}kan}(\beta,V,\mu). \qquad (7.12)$$

Nun ist ja (siehe (I.9.3))

$$Z_{g\text{-}kan}(\beta,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_{kan}(\beta,V,N). \qquad (7.13)$$

Da nach § I.10 im thermodynamischen Limes die Schwankungen von N verschwinden, wird für grosse V die Summe in (7.13) durch den maximalen Term dominiert (s. Laplace-Methode, 1. Übungsserie). Dieser gehöre zu N_0, wobei N_0 für grosse V proportional zu V wächst. Da die freie Energie $f(\beta,\mu)$ im thermodyn. Limes existieren soll, gilt

$$\lim_{\substack{V\to\infty \\ v=V/N_0=\text{const}}} N_0^{-1}\ln Z_{\text{kan}}(\beta,V,N_0) = -\beta f(\beta,v) \qquad (7.14)$$

und auch das grosskanonische Potential $\omega(\beta,\mu)$ pro Teilchen existiert:

$$-\beta\omega(\beta,\mu) := \lim_{V\to\infty}\frac{-\beta\Omega(\beta,V,\mu)}{V} = \lim_{V\to\infty} V^{-1}\ln Z_{g\text{-kan}}(\beta,V,\mu)$$

$$= v^{-1}\left[\beta\mu - \beta f(\beta,v)\right]. \qquad (7.15)$$

Wir erhalten also die richtige Beziehung zwischen der kanonischen freien Energie f und dem grosskanonischen Potential ω:

$$f(\beta,v) = \mu + v\,\omega(\beta,\mu). \qquad (7.16)$$

Differenzieren wir diese Gleichung nach μ, so kommt

$$\frac{\partial\omega}{\partial\mu} = -v^{-1}, \qquad (7.17)$$

was der Gl. $\langle N\rangle = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}(\beta,V,\mu)$ im thermody. Limes entspricht, wenn wir $N_0 = v^{-1}V$ mit dem Mittelwert $\langle N\rangle$ identifizieren. Diese Gleichung definiert μ als Funktion von v und β.

Nach (7.12) ist

$$P_{g\text{-kan}}(\beta,\mu) = -\omega(\beta,\mu). \qquad (7.18)$$

Andererseits ist der kanonische Druck mit (7.16) und (7.17), wenn wir rechts in (7.16) μ gemäss (7.17) als Funktion von β und v auffassen,

$$p_{kan} = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_\beta = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_\beta - \omega - v\left(\frac{\partial \omega}{\partial \mu}\right)_\beta\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_\beta$$

$$= -\omega .$$

Somit gilt $p_{kan}(\beta,\mu) = p_{g\text{-}kan}(\beta,\mu)$! Aus den Gl. (7.16) und (7.17) werden damit die bekannten thermodynamischen Beziehungen

$$f(\beta,v) = \mu - v\,p(\beta,\mu) ,$$
$$\frac{\partial p}{\partial v}(\beta,\mu) = v. \qquad (7.19)$$

Einige der Punkte in dieser Diskussion sind etwas heuristischer Natur, können aber streng begründet werden (Lee und Yang 1952).

*   *   *

8. Das Peierls-Argument für die Existenz eines Phasenübergangs

Das Peierls-Argument (1936) für eine nichtverschwindende spontane Magnetisierung des 2-dim. Ising-Modells in der strengen Ausgestaltung durch Griffiths (1964) ist ein schönes Beispiel dafür, wie auf die Existenz von Phasenübergängen ohne Kenntnis der expliziten Lösung des Modells geschlossen werden kann.

Wir betrachten das zweidimensionale Ising-Modell auf einem quadratischen Gitter $\mathbb{Z}^2$ mit der Wechselwirkung

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum \sigma_i . \qquad (8.1)$$

Für ein endliches $\Lambda \subset \mathbb{Z}^2$ ist die Zustandssumme

$$Z_\Lambda(\beta, h) = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta H_\Lambda(\{\sigma\})} , \qquad (8.2)$$

wobei H_Λ die Hamiltonfunktion (8.1) für die endliche Teilmenge Λ ist. (Die Summationen erstrecken sich nur über Λ.) Die mittlere Magnetisierung pro Spin ist für das endliche System

$$m_\Lambda(\beta, h) = \left\langle \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{i \in \Lambda} \sigma_i \right\rangle$$

$$= Z_\Lambda^{-1} \sum_{\{\sigma\}} \left(|\Lambda|^{-1} \sum_{i \in \Lambda} \sigma_i \right) e^{-\beta H_\Lambda(\{\sigma\})} . \qquad (8.3)$$

Die spontane Magnetisierung $m_0(\beta)$ ist

$$m_0(\beta) = \lim_{h\downarrow 0} \lim_{\Lambda\nearrow\infty} m_\Lambda(\beta,h) \tag{8.4}$$

(zuerst der thermod. Limes und dann $h\downarrow 0$).

Wir betrachten nur den ferromagnetischen Fall $J>0$. Für die folgende Argumentation ist auch die Grösse

$$\hat{m}_\Lambda(\beta,h) = \Big\langle \frac{1}{|\Lambda|}\sum_{i\in\Lambda}\sigma_i \Big\rangle_\Lambda^+ \tag{8.5}$$

wichtig, wobei $\langle\ldots\rangle_\Lambda^+$ den thermischen Erwartungswert mit der "Plus-Randbedingung" bezeichnet. Dies bedeutet, dass sich die Summe nur über Konfigurationen erstreckt, für die die σ_i auf dem Rand von Λ alle gleich $+1$ sind. Offensichtlich ist $\hat{m}_\Lambda(\beta,0)\neq 0$ (s. unten).

Das Peierls-Argument besteht nun in den beiden folgenden Schritten:

(i) Zuerst wird eine Schranke der Art

$$\hat{m}_\Lambda(\beta,0)\geqslant\alpha>0 \quad \text{für } \beta\geqslant\beta_1 \tag{8.6}$$

etabliert, wobei α unabhängig von $|\Lambda|$ ist.

(ii) Sodann wird ausgenutzt, dass die freie Energie f_Λ pro Spin konkav in h ist. [Diese letztere Eigenschaft folgt aus dem allgemeinen Sachverhalt in I.7.e.] Dies wird uns den Schluss auf $m_0(\beta)\geqslant\alpha$ für $\beta\geqslant\beta_1$ ermöglichen.

Zum Beweis von (8.6) konstruieren wir für jede Konfiguration mit der Plus-Randbedingung geschlossene

Polygone (oder Ränder), indem wir Linien zwischen ungleichen Spins ziehen (s. Fig.) Wenn sich zwei oder mehrere Polygone an einer Ecke treffen, so trennen wir diese, indem wir die Ecken gegenüber den Minus-Spins abschneiden (s. Fig.) Ein Polygon mit Umfang L (L Segmenten) enthält höchstens $(L/4)^2$ Gitterplätze.

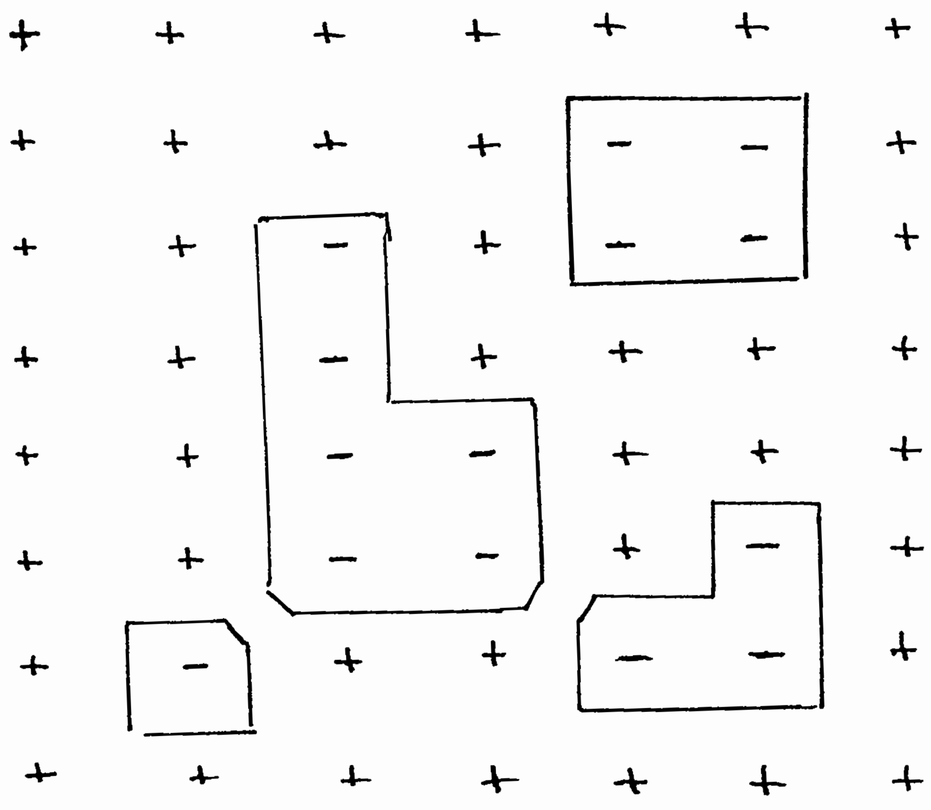


Fig. Typische Peierls-Polygone

Wir halten nun Λ fest und bezeichnen mit $n(L)$ die Anzahl der Polygone mit Umfang L, welche sich auf dem Gitter (in Λ) ziehen lassen. Für das j-te Polygon dieser Sorte sei $\chi_L^{(j)}$ die folgende charakteristische Funktion auf den Konfigurationen:

$$\chi_L^{(j)}(\{\sigma\}) = \begin{cases} 1 & \text{falls das betreffende Polygon in } \{\sigma\} \text{ vorkommt} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \tag{8.7}$$

Damit lässt sich für eine gegebene Plus-Konfiguration $\{\sigma\}$ die Zahl $N_-(\{\sigma\})$ der Minus-Spins $(\sigma=-1)$ folgendermassen abschätzen:

$$N_-(\{\sigma\}) \leq \sum_{L=4,6,\dots} \left(\frac{L}{4}\right)^2 \sum_{j=1}^{n(L)} \chi_L^{(j)}(\{\sigma\}). \tag{8.8}$$

Da aber $(N=|\Lambda|)$

$$\frac{1}{N}\sum_{i\in\Lambda}\sigma_i = 1 - 2N_-(\{\sigma\})/N \quad , \tag{8.9}$$

so folgt aus (8.5) die Abschätzung

$$\hat{m}(\beta,0) \geqslant 1 - \frac{2}{N}\sum_{L=4,\dots}(L/4)^2 \sum_{j=1}^{n(L)} \langle \chi_L^{(j)} \rangle_\Lambda^+ . \tag{8.10}$$

Nun ist aber nach Definition

$$\langle \chi_L^{(j)} \rangle_\Lambda^+ = {\sum_{\{\sigma\}}}^{+\prime} e^{-\beta H(\{\sigma\})} \Big/ {\sum_{\{\sigma\}}}^{+} e^{-\beta H(\{\sigma\})} \quad , \tag{8.11}$$

wobei das Pluszeichen in Σ^+ die Restriktion auf Plus-Konfigurationen bedeutet und der Strich im Zähler andeuten soll, dass nur über Konfigurationen zu summieren ist, für welche das spezifizierte Polygon vorkommt.

Jetzt nützen wir wesentlich aus, dass in (8.1) nur nächste Nachbarwechselwirkungen enthalten sind. Wir ordnen jeder Konfiguration $\{\sigma\}$, in welcher das Polygon vorkommt, die Konfiguration $\{\sigma\}^*$ zu, indem wir überall innerhalb des Polygons σ_i durch $-\sigma_i$ ersetzen. Für $h=0$ folgt aus (8.1)

$$H(\{\sigma\}) - H(\{\sigma\}^*) = 2LJ. \tag{8.12}$$

Damit erhalten wir eine <u>obere</u> Schranke für (8.11), indem wir im Nenner die Konfigurationen auf diejenigen vom Typ $\{\sigma\}^*$ beschränken, was auf die grobe Abschätzung

$$\langle \chi_L^{(j)} \rangle_\Lambda^+ \leq e^{-2\beta JL} \tag{8.13}$$

führt, welche für das folgende ausreicht.

Schliesslich benötigen wir noch eine obere Schranke für $n(L)$. Bei der Konstruktion eines Polygons der Länge L können wir von irgend einem der N Gitterpunkte in Λ starten und ein erstes Segment zeichnen. Darauf haben wir in jedem weiteren Schritt höchstens drei Möglichkeiten und somit gilt

$$n(L) \leq N\, 3^{L-1} . \tag{8.14}$$

Benutzen wir jetzt (8.13) und (8.14) in der Ungleichung (8.10), so folgt

$$\hat{m}_\Lambda(\beta, 0) \geqslant 1 - \frac{1}{24} \sum_{L=0}^{\infty} L^2 \left[3 e^{-2\beta J} \right]^L . \tag{8.15}$$

Indem wir β genügend gross wählen, können wir die rechte Seite beliebig nahe an 1 bringen. Damit ist die Abschätzung (8.6) bewiesen (mit einem α das unabhängig von Λ ist).

Nun bemerken wir, wie angekündigt, dass die freie Energie $\hat{f}_\Lambda$ pro Gitterplatz für die Plus-Randbedingung konkav ist. Deshalb gilt mit (8.6)

$$\hat{f}_\Lambda(\beta,h) \leq \hat{f}_\Lambda(\beta,0) + h \frac{\partial \hat{f}_\Lambda}{\partial h}(\beta,0)$$
$$= \hat{f}_\Lambda(\beta,0) - \hat{m}_\Lambda(\beta,0)h \leq \hat{f}_\Lambda(\beta,0) - \alpha h \quad \text{für } h>0 . \tag{8.16}$$

Natürlich konvergiert auch $\hat{f}_\Lambda$ gegen den thermodyn. Limes f von f_Λ. (Der Unterschied von $\hat{f}_\Lambda$ und f_Λ besteht nur aus Oberflächenbeiträgen.) Damit gilt (8.16) auch für f:

$$f(\beta,h) \leq f(\beta,0) - \alpha h \quad ,$$

woraus $m_0(\beta) \geq \alpha$ folgt.

<u>Bemerkung</u>. Damit ist nur bewiesen, dass für genügend kleine Temperaturen die spontane Magnetisierung nicht verschwindet. Für die Existenz eines Phasenübergangs müsste man streng genommen noch zeigen, dass die spontane Magnetisierung für genügend hohe Temperaturen identisch verschwindet. Auf den Beweis dieser plausiblen Tatsache gehen wir nicht näher ein.

* * *

9. Korrelationsungleichungen, Anwendungen

Wir diskutieren in diesem Abschnitt die einfachsten Korrelationsungleichungen für Ising-ähnliche Systeme und einige ihrer wichtigsten Anwendungen.

In leichter Verallgemeinerung der in Abschnitt II.1B beschriebenen Spinsysteme wählen wir

$$H_\Lambda(\{S\}) = -\sum_{A\subset\Lambda} J_A S^A \quad , \; J_A \geq 0 \; ,$$

mit

$$S^A = \prod_{i\in A} S_i \quad , \; S_i \in \mathbb{R} \, . \tag{9.1}$$

Die Zustandssumme für $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$ ist (vgl. mit (1.14))

$$Z_\Lambda(\beta) = \int e^{-\beta H_\Lambda(\{S\})} \prod_{i\in\Lambda} d\mu_i(S_i) \; , \tag{9.2}$$

wobei die positiven Masse $d\mu_i$ über $\mathbb{R}$ die Symmetrieeigenschaft $d\mu_i(S) = d\mu_i(-S)$ erfüllen sollen. Für den Erwartungswert einer Observablen F (Funktion auf dem Konfigurationsraum) haben wir wie immer

$$\langle F\rangle_\Lambda = Z_\Lambda^{-1} \int F(\{S\}) e^{-\beta H_\Lambda(\{S\})} d\mu_\Lambda(\{S\}) \, , \tag{9.3}$$

wobei $d\mu_\Lambda$ das Produktmass der $\{\mu_i\}_{i\in\Lambda}$ auf dem Konfigurationsraum $\mathbb{R}^\Lambda$ ist.

Die folgende <u>Fluktuationsbeziehung</u> ist unmittelbar einzusehen:

$$\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial J_B}\langle S^A\rangle = \langle S^A S^B\rangle - \langle S^A\rangle\langle S^B\rangle \, . \tag{9.4}$$

Bsp. Für das Ising-Modell

$$H = -\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}\sigma_i\sigma_j - h\sum_j \sigma_j \quad , \sigma_i = \pm 1$$

(d.h. $J_A = h$ für $A = \{i\}$, $J_A = J_{ij}$ für $A = \langle ij \rangle$ und Null sonst) gilt für die Suszeptibilität

$$\chi_\Lambda(\beta, h) = \frac{\partial}{\partial h}\left\langle \frac{1}{|\Lambda|}\sum_{i\in\Lambda}\sigma_i\right\rangle = \beta|\Lambda|^{-1}\sum_{i,j} G_\Lambda(i,j) \tag{9.5}$$

mit der Korrelationsfunktion

$$G_\Lambda(i,j) = \langle\sigma_i\sigma_j\rangle_\Lambda - \langle\sigma_i\rangle_\Lambda\langle\sigma_j\rangle_\Lambda . \tag{9.6}$$

Wir beweisen im folgenden die beiden GKS-Ungleichungen (nach Griffiths, Kelly und Sherman):

$$\text{(I)} \qquad \langle S^A\rangle_\Lambda \geq 0 \,, \tag{9.7}$$

$$\text{(II)} \qquad \langle S^A S^B\rangle_\Lambda \geq \langle S^A\rangle_\Lambda\langle S^B\rangle_\Lambda . \tag{9.8}$$

Zuvor wollen wir aber wichtige Anwendungen besprechen, um die Nützlichkeit dieser Ungleichungen zu demonstrieren.

Existenz von Phasenübergängen

Aus (9.4) und (9.8) ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial J_B}\langle S^A\rangle \geq 0 . \tag{9.9}$$

Betrachten wir z.B. wieder das Ising-Modell, so impliziert dies, dass die Magnetisierung m_Λ pro Spin bei festem Λ in allen

Kopplungskonstanten monoton zunehmend ist. Vergleichen wir also zwei Modelle, bei denen das zweite aus dem ersten durch zusätzliche ferromagnetische Kopplungen hervorgeht, so gilt die Ungleichung $m_\Lambda^{(1)} \leq m_\Lambda^{(2)}$, was auch im thermodynamischen Limes und sodann im Limes $h \downarrow 0$ gültig bleibt. Falls also das erste System einen Phasenübergang hat, dann auch das zweite. Insbesondere können wir aus der Existenz eines Phasenübergangs für das zweidimensionale Ising-Modell auf die Existenz eines Phasenübergangs für $d \geqslant 2$ schliessen, wobei zusätzlich für die kritischen Temperaturen auf

$$T_c^{d>2} \geqslant T_c^{d=2}$$

geschlossen werden kann. Indem wir ferner auch bei festem d weitere ferromagnetische Kopplungen (übernächste Nachbarn, etc) einführen, wird die spontane Magnetisierung erhöht.

Monotonie

Weitere Observable welche Monotonieeigenschaften zeigen, sind die mittlere Energie $\langle H \rangle = -\sum_A J_A \langle S^A \rangle$ und die freie Energie, da $\partial f / \partial J_B = -\langle S^B \rangle / |\Lambda|$ (beide nehmen ab). Ferner nehmen Korrelationsfunktionen und die Magnetisierung mit wachsender Temperatur ab, da alles von βJ_A abhängt. Damit nimmt auch die Entropie s pro Spin mit J_B ab, da

$$\frac{\partial s}{\partial J_B} = -\frac{\partial}{\partial J_B}\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{1}{|\Lambda|}\frac{\partial}{\partial T}\langle S^B \rangle \leq 0. \qquad (9.10)$$

Thermodynamischer Limes von Korrelationsfunktionen

Ausser für hohe Temperaturen (oder kleine Dichten) ist es i.a. schwierig, die Existenz des thermodynamischen Limes für Korrelationsfunktionen zu beweisen. Wir zeigen nun, dass die GKS-Ungleichung (II) für Ising-Modelle mit ferromagnetischer Kopplung und "freien" Randbedingungen dies unmittelbar impliziert. Tatsächlich gilt einmal

$$\langle S^B \rangle_{\Lambda'} \leq \langle S^B \rangle_{\Lambda} \quad \text{für } B \subset \Lambda' \subset \Lambda , \tag{9.11}$$

da $H_{\Lambda'}$ als Hamiltonfunktion für das System mit Volumen Λ aufgefasst werden kann, in welcher alle J_A verschwinden, für die A nicht in Λ' enthalten ist. H_Λ erhält man daraus durch Einschalten gewisser ferromagnetischer Kopplungen, weshalb die Behauptung (9.11) aus der oben begründeten Monotonie folgt. Für Ising-Spins ist zudem $\langle S^B \rangle \leq 1$, womit die Konvergenz garantiert ist.

Beweise der GKS-Ungleichungen:

Der Beweis von GKS(I) ist fast trivial. Wir haben

$$\langle S^A \rangle_\Lambda = Z_\Lambda^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int_{\mathbb{R}^\Lambda} S^A \Big(\sum_{B \subset \Lambda} J_B S^B \Big)^n d\mu_\Lambda . \tag{9.12}$$

Nun ist Z_Λ positiv und ferner gilt wegen der Symmetrieeigenschaft der Masse $d\mu_j$

$$\int \prod_{i\in A\subset\Lambda} S_i^{n_i} \prod_{j\in\Lambda} d\mu_j(S_j) \geqslant 0 \quad ,$$

d.h. alle Terme in (9.12) sind $\geqslant 0$.

GKS(II) ist etwas weniger einfach zu beweisen. Am einfachsten gelingt dies mit einem Trick von Ginibre (1970), bei dem man das System zusammen mit einem Duplikat betrachtet, dessen Variablen wir mit S_i' bezeichnen. Es sei

$$\langle\langle F\rangle\rangle_\Lambda = Z_\Lambda^{-2} \int e^{-\beta H_\Lambda(\{S\})-\beta H_\Lambda(\{S'\})} F(\{S\},\{S'\})\, d\mu_\Lambda(\{S\})\, d\mu_\Lambda(\{S'\}) \,. \tag{9.13}$$

Offensichtlich gilt

$$2\left[\langle S^A S^B\rangle_\Lambda - \langle S^A\rangle_\Lambda \langle S^B\rangle_\Lambda\right] = \langle\langle (S^A-S'^A)(S^B-S'^B)\rangle\rangle_\Lambda \,. \tag{9.14}$$

Da $H_\Lambda(\{S\})+H_\Lambda(\{S'\})$ ferromagnetisch ist, folgt aus GKS(I) $\langle\langle S^A S'^B\rangle\rangle \geqslant 0$. Schreibt man die rechte Seite von (9.14) aus, so zeigt sich sogleich, dass es genügt, die folgenden Ungleichungen zu beweisen

$$\langle\langle \prod_{i=1,\dots,N} (S_i^+)^{n_i} \prod_{j=1,\dots,M} (S_j^-)^{m_j} \rangle\rangle_\Lambda \geqslant 0 \,, \tag{9.15}$$

wobei

$$S_i^+ + S_i^- = S_i \,, \quad S_i^+ - S_i^- = S_i' \,.$$

($S^A - S'^A$ ist in den S_i^+, S_i^- ein Polynom mit positiven Koeffizienten.) Nun folgt aus der Symmetrie der Masse in (9.13), dass die linke Seite in (9.15) verschwindet, wenn n_i oder m_j ungerade sind. Eine nicht negative Grösse re-selbst natürlich, wenn beide gerade sind.

<u>Ergänzung</u>: Aus (9.5) und (9.6) folgt im translations-invarianten Fall, $J_{ij} = J(|i-j|)$, dass

$$\chi_\Lambda(\beta,h) = \beta \sum_{j\in\Lambda} \left(\langle \sigma_0 \sigma_j \rangle_\Lambda - \langle \sigma_0 \rangle_\Lambda^2 \right) \tag{9.16}$$

und deshalb gilt im thermodynamischen Limes

$$\chi(\beta,h) = \beta \sum_{j\in\mathbb{Z}^d} G(j). \tag{9.17}$$

Solange χ beschränkt ist muss gelten: $G(j) \xrightarrow{(j\to\infty)} 0$, d.h. $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle \xrightarrow{(j\to\infty)} \langle \sigma_0 \rangle^2$.

Mehr über Korrelations-Ungleichungen findet man in <u>J. Glimm, A. Jaffe</u>, "Quantum Physics", Springer-Verlag, 2. Auflage 1987.

* * *

10. Phasenübergänge für Spinmodelle

In diesem Abschnitt zeigen wir, dass für Spinmodelle ($O(n)$-Modelle) in $d \geq 3$ Phasenübergänge stattfinden, mit denen Symmetriebrechungen verbunden sind. In zwei Dimensionen ist dies nur für Ising-Spins der Fall, während es für S^{n-1}-wertige Spins mit $n>1$ keinen Phasenübergang gibt. Dieses Theorem von Mermin und Wagner werden wir in § III.11 auch für den quantenmechanischen Fall beweisen.

Wir betrachten etwas allgemeiner $\mathbb{R}^n$-wertige Spins $\vec{\Phi}_x$, $x \in \mathbb{Z}^d$, mit der Hamiltonfunktion zu $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$

$$H_\Lambda = -\sum_{\langle x,y\rangle \subset \Lambda} \vec{\Phi}_x \cdot \vec{\Phi}_y - \sum_{x\in\Lambda} \vec{h}\cdot\vec{\Phi}_x . \tag{10.1}$$

Die Verteilung $d\rho(\vec{\Phi})$ für einen einzelnen Spin falle stärker ab als jede Gauss-Funktion:

$$\int e^{a|\vec{\Phi}|^2}\, d\rho(\vec{\Phi}) < \infty .$$

Beispiele für $d\rho$ sind

$$d\rho(\vec{\Phi}) = e^{-P(|\vec{\Phi}|)}\, d^n\Phi , \quad P \text{ ein Polynom},$$

$$d\rho(\vec{\Phi}) = \delta(|\vec{\Phi}|^2 - 1)\, d^n\Phi . \tag{10.2}$$

Der Gleichgewichtszustand für das endliche Gebiet Λ ist wie immer

$$d\mu_\Lambda = Z_\Lambda^{-1}\, e^{-\beta H_\Lambda} \prod_{x\in\Lambda} d\rho(\vec{\Phi}_x) , \tag{10.3}$$

wobei natürlich Z_Λ so gewählt ist, dass $d\mu_\Lambda$ ein W-Mass ist:

$$Z_\Lambda = \int e^{-\beta H_\Lambda(\Phi)} \prod_{x\in\Lambda} d\rho(\vec{\Phi}_x). \tag{10.4}$$

(Mit Φ bezeichnen wir eine Konfiguration, d.h. eine Abbildung $\Phi: \Lambda \to \mathbb{R}^4$, $x\in\Lambda \mapsto \vec{\Phi}_x$.) Erwartungswerte mit $d\mu_\Lambda$ werden mit $\langle \ldots \rangle_\Lambda$ bezeichnet. Für das endliche System wählen wir <u>periodische</u> Randbedingungen (Torus). Die Existenz des thermodynamischen Limes beweisen wir hier nicht.

Im folgenden spielt die Zweipunktsfunktion

$$S(x) = \langle \vec{\Phi}_0 \cdot \vec{\Phi}_x \rangle \tag{10.5}$$

eine wesentliche Rolle. Im unendlichen Volumen ist dies eine Funktion von <u>positivem Typ</u> auf $\mathbb{Z}^d$, d.h. für jede Funktion $f: \mathbb{Z}^d \to \mathbb{C}$, die nur auf endlich vielen $x\in\mathbb{Z}^d$ nicht verschwindet gilt

$$\sum_{x,y} S(x-y) f^*(x) f(y) \geq 0 .$$

In der Tat ist die Summe links gleich

$$\langle \vec{\Phi}(f)^* \cdot \vec{\Phi}(f) \rangle \quad , \quad \vec{\Phi}(f) := \sum_x \vec{\Phi}_x f(x) .$$

Nach dem <u>Satz von Bochner</u>*) (– Herglotz) ist dann $S(x)$ die Fourier-Transformierte eines positiven Masses $d\hat{S}$ auf dem Torus $\mathbb{T}^d = \mathbb{R}^d / 2\pi\mathbb{Z}^d$.

---

*) Siehe dazu: W. Schempp, B. Dresler, "Einführung in die harmonische Analyse", Teubner, 1980, speziell S. 82; oder Skript HMQM.

Für den anschliessenden Gebrauch sei noch folgendes festgehalten. T^d sei die duale Gruppe von $\mathbb{Z}^d$ und umgekehrt. Die Charaktere der Torusgruppe T^d sind von der Form

$$\chi_m(k) = e^{i m \cdot k} \quad , \quad m \in \mathbb{Z}^d$$

(k sind dabei die Standardkoordinaten von T^d mod 2π).

Die Fouriertransformation

$$f \in L^1(\mathbb{Z}^d) \longmapsto \hat{f}(k) = \sum_{x \in \mathbb{Z}^d} f(x) e^{-ik \cdot x} \tag{10.6}$$

hat unter gewissen Umständen die Umkehrung

$$f(x) = \int_{T^d} \hat{f}(k) \chi_x(k) \frac{d^d k}{(2\pi)^d}$$

$$= \int_{T^d} \hat{f}(k) e^{ik \cdot x} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} . \tag{10.7}$$

Jedenfalls vermitteln (10.6) und (10.7) zueinander inverse Hilbertraum-Isomorphismen zwischen $L^2(T^d)$ und $\ell^2(\mathbb{Z}^d)$ (Riesz-Fischer; siehe ebenfalls das oben zitierte Buch).

10.1 Infrarotschranken und die Existenz von Phasenübergängen

Der Beweis für Phasenübergänge beruht nun auf der folgenden Infrarotschranke (Fröhlich, Simon und Spencer, 1976):

Das Mass $d\hat{S}(p)$ $\left[S(x) = \int_{T^d} e^{ip \cdot x} d\hat{S}(p) \right]$ erfüllt für eine gewisse Konstante c die Ungleichungen

$$0 \leq d\hat{S} - c\,\delta^d \leq \frac{n}{4\beta \sum_{\alpha=1}^{d} \sin^2\left(\frac{p_\alpha}{2}\right)} \frac{d^d p}{(2\pi)^d} . \tag{10.8}$$

<u>Bemerkung</u>: Würden wir den Gitterabstand gleich ε (statt 1) wählen, so würden wir in dieser Schranke $\varepsilon^{-2}\sin^2(\varepsilon p_\alpha/2)$ statt $\sin^2(p_\alpha/2)$ erhalten; im Limes $\varepsilon \downarrow 0$ würde sich dann die rechte Seite in (10.8) wie $1/p^2$ verhalten.

Den Beweis von (10.8) stellen wir zurück und ziehen zuerst die Konsequenzen. Es interessiert uns zunächst, ob das System bei genügend tiefen Temperaturen für $\vec{h}=0$ eine <u>langreichweitige Ordnung</u> hat. Dazu betrachten wir den Limes der Korrelationsfunktion

$$\langle \vec{\Phi}_0 \cdot \vec{\Phi}_x \rangle^T := \langle \vec{\Phi}_0 \cdot \vec{\Phi}_x \rangle - \langle \vec{\Phi}_0 \rangle \cdot \langle \vec{\Phi}_x \rangle \qquad (10.9)$$

für $|x| \to \infty$. Wenn $\vec{h}$ verschwindet gilt natürlich für das endliche System $\langle \vec{\Phi} \rangle = 0$ und dies bleibt so im thermodynamischen Limes. Deshalb haben wir

$$\lim_{|x|\to\infty} \langle \vec{\Phi}_0 \cdot \vec{\Phi}_x \rangle^T = \lim_{|x|\to\infty} \int e^{ip\cdot x}\, d\hat{S}(p)$$

$$= c + \lim_{|x|\to\infty} \int \left(d\hat{S}(p) - c\,\delta^d(p) \right) e^{ip\cdot x} = c\,.$$

Das letzte Gleichheitszeichen gilt da die rechte Seite von (10.8) integrabel ist und deshalb verschwindet nach dem Riemann-Lebesgue-Lemma der zuletzt aufgeschriebene Limes. Also gilt

$$\lim_{|x|\to\infty} \langle \vec{\Phi}_0 \cdot \vec{\Phi}_x \rangle^T = c \qquad (\text{für } \vec{h}=0)\,. \qquad (10.10)$$

Nun möchten wir natürlich wissen, ob c für genügend tiefe Temperaturen nicht verschwindet. Dazu bilden wir

$$S(0) - c = \int_{T^d} d\hat{S}^1(p) - c$$
$$\overset{(10.8)}{\leq} \frac{n}{\beta} \int_{T^d} \frac{1}{4 \sum_{\alpha=1}^{d} \sin^2\left(\frac{p_\alpha}{2}\right)} \frac{d^dp}{(2\pi)^d} < 1 \qquad (10.11)$$

für β genügend gross und $\underline{\underline{d \geq 3}}$! Falls $\vec{\Phi}_x \in S^{n-1}$ bedeutet dies $1 - c < 1 \implies \underline{c > 0}$. Der Limes von (10.10) verschwindet deshalb nicht!

Angenommen, wir können zeigen, dass für $h_1 > 0$ in $\vec{h} = (h_1, 0, \ldots, 0)$ der Limes in (10.10) verschwindet, dann gilt wegen der Translationsinvarianz

$$\lim_{|x| \to \infty} S(x) = \langle \vec{\Phi}_0 \rangle_h^2 .$$

Andererseits ist die linke Seite mit den gleichen Argumenten wie oben gleich $c(h)$, d.h. es gilt

$$\langle \vec{\Phi}_0 \rangle_h^2 = c(h) \neq 0 . \qquad (10.12)$$

Die Konstante $c(h)$ können wir uniform in h_1 nach unten begrenzen. Tatsächlich gilt nach (10.11) für genügend grosse β: $1 - c(h) \leq 1 - \bar{c}$, $\bar{c} > 0 \implies c(h) > \bar{c}$. Deshalb haben wir eine <u>spontane Magnetisierung</u>

$$\lim_{h_1 \downarrow 0} \langle \vec{\Phi}_x \rangle_h \neq 0 , \qquad (10.13)$$

d.h. die <u>$O(n)$-Symmetrie ist spontan gebrochen</u>.

Die Voraussetzung in dieser Argumentation kann für $n=1,2,3$ bewiesen werden (Lee, Yang, Dunlop). Wir gehen aber darauf nicht näher ein.

Was bedeutet für $h=0$ die Eigenschaft (10.10) mit $c\neq 0$?

Wir behaupten, dass dann keine reine Phase vorliegt, d.h. der Zustand des unendlichen Systems ist nicht extremal. Leider können wir dies hier nicht im Einzelnen ausführen. Für Interessierte gebe ich aber die folgenden Hinweise auf das Buch von Glimm und Jaffe: 1) Konsultiere §10.4, §7.10, in denen die sog. Reflexionspositivität gezeigt wird. 2) Damit kann man allgemein die Transfermatrix konstruieren (GJ, §6.1). 3) Ein Zustand des unendlichen Systems ist extremal ($\Longleftrightarrow$ ergodisch bez. den Gittertranslationen) genau dann, wenn der Grundzustand der Transfermatrix eindeutig ist (GJ, §19.7). In diesem Fall verschwindet aber die Korrelationsfunktion (GJ, §16.1).

10.2 Herleitung der Infrarotschranke aus der Gradientenschranke

Wir führen zuerst einige Bezeichnungen und Begriffe ein. Für eine Funktion $f: \mathbb{Z}^d \to \mathbb{R}$ definieren wir die Gradienten

$$
\begin{aligned}
(\partial_\alpha f)(x) &= f(x+e_\alpha) - f(x) , \\
(\partial_\alpha^* f)(x) &= f(x-e_\alpha) - f(x) ,
\end{aligned}
\tag{10.14}
$$

wobei e_α der Einheitsvektor in Richtung α ist ($\alpha = 1,\dots,d$). Für das ℓ^2-Skalarprodukt gilt offensichtlich

$$\langle \partial_\alpha f, g \rangle = \langle f, \partial_\alpha^* g \rangle . \qquad (10.15)$$

Der <u>Laplace-Operator</u> auf dem Gitter ist definiert durch

$$-\Delta = \sum_{\alpha=1}^{d} \partial_\alpha^* \partial_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{d} \partial_\alpha \partial_\alpha^* \quad ; \qquad (10.16)$$

also ist

$$(\Delta h)(x) = \sum_{\alpha=1}^{d} \left(h(x+e_\alpha) + h(x-e_\alpha) - 2h(x) \right) . \qquad (10.17)$$

Dies führt zum richtigen Kontinuumslimes.

<u>Lemma</u>: Es seien $\vec{h}_\alpha$ $(\alpha = 1, \dots, d)$ $\mathbb{R}^n$-wertige Funktionen auf dem Gitter, welche in $\ell^2(\mathbb{Z}^d)$ liegen, $h = \{\vec{h}_\alpha\} \in \ell^2(\mathbb{Z}^{nd})$. Dann gilt

$$\left\langle \exp\left(\sum_{\alpha=1}^{d} \vec{\Phi} \cdot \partial_\alpha \vec{h}_\alpha \right) \right\rangle \leq \exp\left(\frac{1}{2\beta} \|h\|_{\ell^2}^2 \right) , \qquad (10.18)$$

wobei

$$\|h\|_{\ell^2}^2 = \sum_{x,\alpha} \vec{h}_\alpha^{\,2}(x) . \qquad (10.19)$$

Den Beweis dieses Lemmas stellen wir zurück und leiten daraus zuerst die Infrarotschranke (10.8) ab. Dazu ersetzen wir h in (10.18) durch εh und bemerken $\langle \vec{\Phi} \cdot \partial_\alpha \vec{h} \rangle = 0$ als Folge der Translationsinvarianz. Entwickeln wir sodann bis zur Ordnung ε^2, so ergibt sich

$$\left\langle \left[\vec{\Phi} \cdot \sum_{\alpha=1}^{d} \partial_\alpha \vec{h}_\alpha \right]^2 \right\rangle \leq \frac{1}{\beta} \|h\|_{\ell^2}^2 . \qquad (10.20)$$

Nun wählen wir speziell $\vec{h}_\alpha = \partial_\alpha^* (-\Delta)^{-1/2} f \, \vec{\nu}_1$, wo $\vec{\nu}_1$

einer der n- Standardbasisvektoren im Spinraum $\mathbb{R}^n$ ist.
Dann erhalten wir aus (10.20) nach Summation über r
– wie wir gleich näher begründen werden –

$$\langle \vec{\Phi}(f) \cdot \vec{\Phi}(-\Delta f) \rangle \leq \frac{n}{\beta} \|f\|^2_{\ell^2} \,, \tag{10.21}$$

wo $\vec{\Phi}(f) = \sum_{x \in \mathbb{Z}^d} \vec{\Phi}(x) f(x)$. Auf der rechten Seite erhalten wir tatsächlich mit (10.15)

$$\frac{1}{\beta} n \langle \partial_\alpha^* (-\Delta)^{-1/2} f, \partial_\alpha^* (-\Delta)^{-1/2} f \rangle = \frac{n}{\beta} \langle (-\Delta)^{-1/2} f, \underbrace{\partial_\alpha \partial_\alpha^*}_{-\Delta} (-\Delta)^{-1/2} f \rangle$$

$$= \frac{n}{\beta} \|f\|^2_{\ell^2} .$$

Auf der linken Seite benutzen wir als Folge der Translationsinvarianz

$$\langle \vec{\Phi}(\partial_\alpha f) \cdot \vec{\Phi}(g) \rangle = \langle \vec{\Phi}(f) \cdot \vec{\Phi}(\partial_\alpha^* g) \rangle$$

(Übung). Dann wird aus der linken Seite von (10.20) nach Summation über r $\left(g := (-\Delta)^{-1/2} f \right)$

$$\langle \vec{\Phi}(\underbrace{\partial_\alpha \partial_\alpha^*}_{-\Delta} g) \cdot \vec{\Phi}(\underbrace{\partial_\beta \partial_\beta^*}_{-\Delta} g) \rangle = \langle \vec{\Phi}((-\Delta)^{1/2} f) \cdot \vec{\Phi}((-\Delta)^{1/2} f) \rangle$$

$$= \langle \vec{\Phi}(f) \cdot \vec{\Phi}(-\Delta f) \rangle .$$

Jetzt schreiben wir (10.21) im Impulsraum aus. Dazu benutzen wir die Darstellung

$$\langle \vec{\Phi}_x \cdot \vec{\Phi}_y \rangle = \int_{T^d} e^{ip\cdot(x-y)} \, d\hat{S}(p) \tag{10.22}$$

sowie die Formel für die Fouriertransformierte des Laplace-Operators

$$(-\hat{\Delta})(p) = 2\sum_{\alpha=1}^{d}(1-\cos p_\alpha).$$

(Diese Formel findet man sofort aus (10.17); Übung.) Damit lautet (10.21)

$$\int_{T^d}\sum_{\alpha=1}^{d}(1-\cos p_\alpha)\,|\hat{f}(p)|^2\,d\hat{S}(p) \le \frac{n}{2\beta}\int_{T^d}|\hat{f}(p)|^2\,\frac{d^dp}{(2\pi)^d}$$

für alle $\hat{f}\in L^2(T^d)$. Damit hat die Lebesgue-Zerlegung des Masses $d\hat{S}$ die Form

$$d\hat{S}(p) = c\,\delta^d(p) + \rho(p)\,\frac{d^dp}{(2\pi)^d}\,, \qquad (10.23)$$

wobei für den absolut stetigen zweiten Term die Ungleichungen

$$0 \le \rho(p) \le \frac{n}{4\beta\sum_\alpha \sin^2(p_\alpha/2)} \qquad (10.24)$$

gelten. Damit ist die Infrarotschranke aus dem Lemma abgeleitet.

10.3 Beweis des Lemmas

Es genügt, das Lemma (die Ungl. (10.18)) auf dem periodischen Gitter (Torus) Λ zu beweisen, da sich daraus die Behauptung im unendlichen Volumenlimes ergibt. Um nicht unnötige Indizes schreiben zu müssen, sei jetzt $n=1$ gewählt.

Wir müssen zeigen, dass

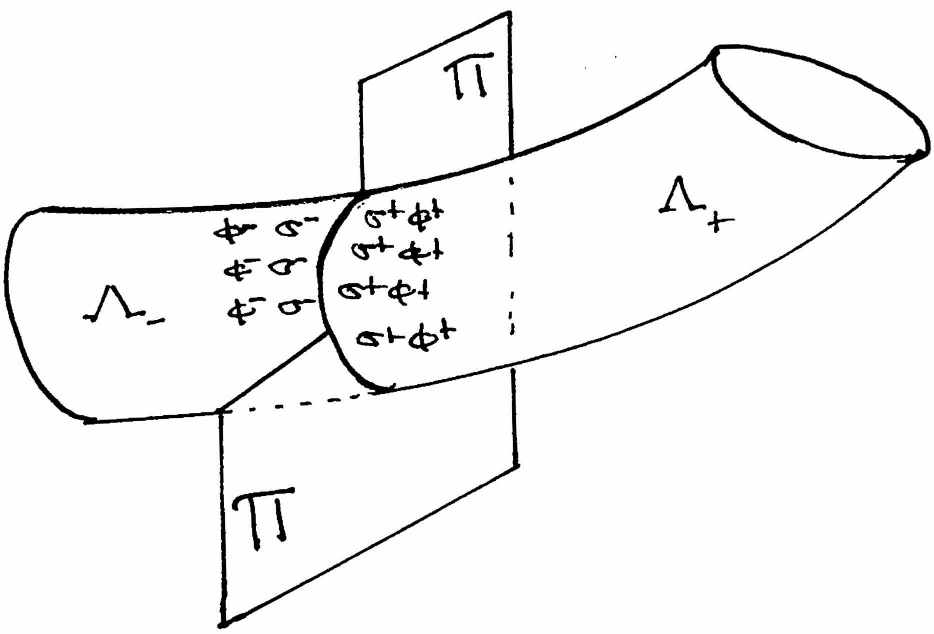
$$1 \ge \left\langle \exp\left(\sum_{\alpha=1}^{d} \varphi(\partial_\alpha h_\alpha)\right) e^{-\frac{1}{2\beta}\|h\|^2}\right\rangle =$$

$$= \frac{\int \exp\left[-\sum_{x,\alpha} \frac{\beta}{2}\left(\phi_x - \phi_{x-e_\alpha} + \beta^{-1} h(x)\right)^2\right] \prod_{y\in\Lambda} d\rho(\phi_y)}{\int \exp\left[-\sum_{x,\alpha} \frac{\beta}{2}\left(\phi_x - \phi_{x-e_\alpha}\right)^2\right] \prod_{y\in\Lambda} d\rho(\phi_y)} \quad . \tag{10.25}$$

Hier haben wir den linearen Term im Magnetfeld in (10.1) in den $d\rho(\phi_y)$ eingeschlossen. $Z[h]$ bezeichne den Zähler in (10.25). Zu zeigen ist also die "diamagnetische Ungleichung"

$$Z[h] \leq Z[0] . \tag{10.26}$$

Dies bewerkstelligen wir nun dadurch, dass wir $h(x)$ systematisch abbauen. In einem ersten Schritt wählen wir eine Hyperebene Π, welche den Torus durchschneidet (s. Fig). Die Spins werden in vier Teilmengen $\phi^\pm, \sigma^\pm$ unterteilt:



Die Spins σ^+ und σ^- koppeln durch Π; die Spins $\{\phi^+, \sigma^+\}$ sind alle Spins in $\Lambda_+ = \Lambda \cap \Pi_+$, etc.

Nach Integration über die $\Phi^\pm$ hat $Z[h]$ die Form

$$Z[h] = \int \exp\Big[-\frac{\beta}{2}\sum\Big(\sigma_x^+ - \sigma_{x'}^- + \frac{h(x)}{\beta}\Big)^2\Big] f(\sigma^+) g(\sigma^-) \prod_{x,x'} d\sigma_x^+ \, d\sigma_x^- . \qquad (10.27)$$

Nun gilt allgemein*) im $\mathbb{R}^4$

$$\langle FG\rangle_\beta := \int F^*(x)\, e^{-\beta(x-y)^2/2}\, G(y)\, d\mu(x)\, d\mu(y)$$

$$= \int \widehat{\mu F}(p)^*\, e^{-p^2/2\beta}\, \widehat{\mu G}(p)\, dp$$

und

$$\Big|\int F^*(x)\, e^{-\beta(x-y+h)^2/2}\, G(y)\, d\mu(x)\, d\mu(y)\Big|$$

$$= \Big|\int \widehat{\mu F}(p)^*\, e^{iph}\, \widehat{\mu G}(p)\, dp\Big|$$

$$\leq |\langle FG\rangle_\beta| \leq \|F\|_\beta^{1/2} \|G\|_\beta^{1/2} .$$

Wenden wir dies auf (10.27) an, so kommt

$$Z[h] \leq \big(Z[h_-, \theta h_-]\big)^{1/2} \big(Z[h'_+, \theta h'_+]\big)^{1/2} . \qquad (10.28)$$

Dabei bezeichnet θ die Reflexion an Π und h'_+ bezeichnet die $h(x)$ in Λ_+ ohne die zunächst an Π gelegenen.

Nun kann man das Verfahren iterieren und nacheinander alle h's loswerden. Damit ist das Lemma bewiesen.

---

*) Auch für die Fourier-Stieltjes-Transformation gilt die Parseval-Identität (siehe Fussnote auf S. 86; speziell auf p. 108 des zitierten Buches).

10.4 Unmöglichkeit von kontinuierlicher Symmetriebrechung für $d=2$

Nach dem Hohenberg-Mermin-Wagner Theorem gibt es in zwei Dimensionen keine spontane Symmetriebrechung einer kontinuierlichen Symmetriegruppe. Der Gleichgewichtszustand ist unter sehr allgemeinen Voraussetzungen eindeutig und damit invariant unter der zugrunde liegenden Lieschen Symmetriegruppe.

Wir beweisen hier eine Form des Theorems, welche auf McBryan und Spencer (1977) zurückgeht. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf das Rotatormodell

$$H = -\sum_{\langle i,j\rangle} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j \quad , \quad \vec{\sigma}_i \in S^1 . \qquad (10.29)$$

Stellen wir die Spinvektoren in der Form $\vec{\sigma}_i = (\cos\theta_i, \sin\theta_i)$ dar, so haben wir auch

$$H = -\sum_{\langle i,j\rangle} \cos(\theta_i - \theta_j) . \qquad (10.30)$$

Der folgende Satz deutet stark darauf hin, dass es keine Phasenübergänge 1. Ordnung gibt.

<u>Satz</u>: Zu $\varepsilon > 0$ existiert $\beta(\varepsilon) < \infty$, so dass für $\beta > \beta(\varepsilon)$

$$0 \le \langle \vec{\sigma}_k \cdot \vec{\sigma}_\ell \rangle \le |k-\ell|^{-(1-\varepsilon)/2\pi\beta} . \qquad (10.31)$$

<u>Beweis</u>: Die Ungleichung (9.8) lässt sich ähnlich auch für mehrkomponentige Spins beweisen. Insbesondere gilt

$$0 \le \langle \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j \rangle - \langle \vec{\sigma}_i \rangle \langle \vec{\sigma}_j \rangle \qquad (10.32)$$

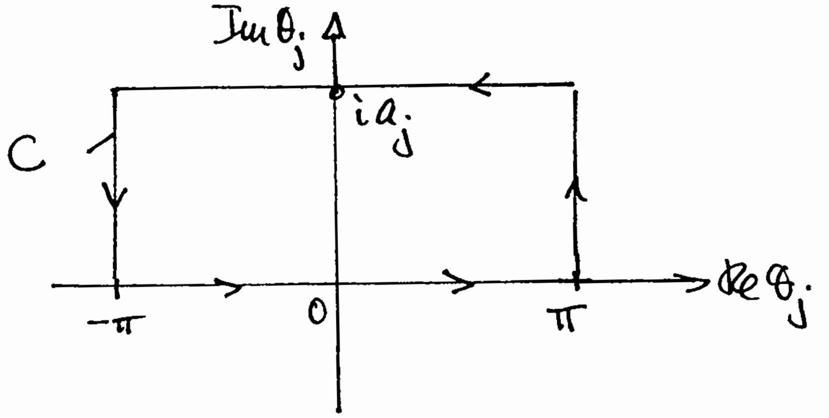
(siehe Glimm und Jaffe, §4.7). Daraus folgt das 1. Ungleichheitszeichen in (10.31). Um die obere Schranke zu beweisen benutzen wir die folgende Darstellung

$$\langle \vec{\sigma}_k \cdot \vec{\sigma}_\ell \rangle = \mathrm{Re}\, Z^{-1} \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \exp\Big[\beta \sum_{\langle ij \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j)\Big]$$

$$\times \exp\left[i(\theta_k - \theta_\ell)\right] \prod_i d\theta_i \, . \qquad (10.33)$$

Dabei ist ein endliches Gitter angenommen und wir zeigen im folgenden den Zerfall (10.31) gleichmässig in der Grösse des Gitters.

Der Integrand in (10.33) ist analytisch und periodisch in den $\theta_1, \theta_2, \ldots$. Jedes θ_j-Integral über die geschlossene Kurve C :



verschwindet deshalb. Wegen der Periodizität heben sich die seitlichen Beiträge ($\mathrm{Re}\,\theta_j = \pm\pi$) weg und wir können deshalb einfach in (10.33) θ_j durch $\theta_j + ia_j$ ersetzen. Da dabei $\cos(\theta_i - \theta_j) \to \cos(\theta_i - \theta_j)\cosh(a_i - a_j) - i \sin(\theta_i - \theta_j)\sinh(a_i - a_j)$ gibt dies

$$\langle \vec{\sigma}_k \cdot \vec{\sigma}_\ell \rangle \le e^{-(a_k-a_\ell)} Z^{-1} \int \exp\Big[\beta \sum_{\langle ij\rangle} \cos(\theta_i-\theta_j)\cosh(a_i-a_j)\Big] \prod_k d\theta_k$$

$$= e^{-(a_k-a_\ell)} Z^{-1} \int \underbrace{\exp\Big[\beta \sum \cos(\theta_i-\theta_j)\big(1+\cosh(a_i-a_j)-1\big)\Big]}_{\le \exp[\beta\sum \cosh(a_i-a_j)-1]\exp[\beta\sum\cos(\theta_i-\theta_j)]} \prod_k d\theta_k$$

$$\le e^{-(a_k-a_\ell)} \exp\Big[\beta \sum_{\langle ij\rangle} \big(\cosh(a_i-a_j)-1\big)\Big]. \qquad (10.34)$$

An dieser Stelle wählen wir

$$a_j = \beta^{-1}\big[C(j,k)-C(j,\ell)\big] \quad , \qquad (10.35)$$

wo $C(i,j)=C(i-j)$ der Kern von $(-\Delta)^{-1}$ auf dem Gitter ist. Aus (10.17) finden wir (etwa) für periodische Randbedingungen die folgende Fourierdarstellung von $C(k)$:

$$C(k) = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{\{p_\alpha\}} \frac{e^{ip\cdot k}}{4\sum_{\alpha=1}^{d} \sin^2(p_\alpha/2)} . \qquad (10.36)$$

[N.B. Für $\Lambda \to \mathbb{Z}^2$ hat $C(0)$ eine Infrarotdivergenz.]

Für nächste Nachbarn j und j' folgt daraus

$$|C(j)-C(j')| \le \left| \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{\{p\}} \frac{1-e^{i(j'-j)\cdot k}}{4\sum_\alpha \sin^2(p_\alpha/2)} \right| .$$

Rechts hat die Summe für $\Lambda \to \mathbb{Z}^2$ einen endlichen Limes (wegen des Zählers gibt es keine Infrarotdivergenz). Deshalb haben wir für nächste Nachbarn j und j' die Schranke

$$|a_j - a_{j'}| \leq \text{const}/\beta \quad (j, j': \text{nächste Nachbarn}). \tag{10.37}$$

Damit können wir den Exponenten in (10.34) folgendermassen abschätzen:

$$\beta \sum_{\langle ij \rangle} (\cosh(a_i - a_j) - 1) \leq \frac{\beta}{2}(1 + \mathcal{O}(\beta^{-2})) \sum_{\langle ij \rangle} (a_i - a_j)^2 ,$$

wobei wir rechts die Summe über ganz $\mathbb{Z}^d$ erstrecken.
Nun ist für die Funktion a, $i \mapsto a_i$, auf dem Gitter

$$\sum_{\langle ij \rangle} (a_i - a_j)^2 = \| \partial a \|^2_{\ell^2} = \langle a, -\Delta a \rangle .$$

Nach Definition ist

$$a_j = \beta^{-1} \langle \delta_j, (-\Delta)^{-1} (\delta_k - \delta_\ell) \rangle , \tag{10.38}$$

wo δ_k die Standardbasis auf dem Gitter ist ($\delta_k(j) = \delta_{kj}$).
Deshalb gilt

$$-\Delta a = \beta^{-1} (\delta_k - \delta_\ell) \Rightarrow \langle a, -\Delta a \rangle = \beta^{-1} (a_k - a_\ell).$$

Eingesetzt gibt

$$\beta \sum_{\langle ij \rangle} (\cosh(a_i - a_j) - 1) \leq \frac{1}{2}(a_k - a_\ell) + \mathcal{O}(\beta^{-2})(a_k - a_\ell) . \tag{10.39}$$

Falls also $\beta(\varepsilon)$ genügend gross gewählt wird gilt für $\beta > \beta(\varepsilon)$ nach (10.34) und (10.39)

$$\langle \vec{\sigma}_k \cdot \vec{\sigma}_\ell \rangle \leq \exp\left[-\frac{1}{2}(a_k - a_\ell)(1 - \varepsilon) \right] . \tag{10.40}$$

Aus (10.38) ergibt sich

$$a_k - a_\ell = \beta^{-1} \langle \delta_k - \delta_\ell , (-\Delta)^{-1} (\delta_k - \delta_\ell) \rangle \geqslant 0 \quad ,$$

$$a_k - a_\ell = 2\beta^{-1} \big(C(0) - C(k-\ell) \big) . \qquad (10.41)$$

Beim Übergang $\Lambda \nearrow \mathbb{Z}^2$ verhält sich die Grösse rechts asymptotisch wie*)

$$C(0) - C(k) \sim \frac{1}{2\pi} \ln |k| \quad \text{für } |k| \to \infty . \qquad (10.42)$$

[Im Unterschied dazu haben wir für $d \geqslant 3$: $C(k) \sim |k|^{-d+2}$]

Setzen wir (10.41) und (10.42) in (10.40) ein, so ergibt sich die Behauptung (10.31).

Aus (10.31) und (10.32) und der Translationsinvarianz schliessen wir auf

$$0 \leq \langle \vec{\sigma}_k \rangle^2 \leq \lim_{|k-\ell| \to \infty} \langle \vec{\sigma}_k \cdot \vec{\sigma}_\ell \rangle = 0 .$$

Für genügend grosse β haben wir also

$$\langle \vec{\sigma}_k \rangle = 0 . \qquad (10.43)$$

<u>Bemerkung</u>. Wählen wir im obigen Beweis

$$a_j = \varepsilon (1+\beta)^{-1} \left[C(j,k) - C(j,\ell) \right] , \qquad (10.44)$$

---

*) Für die Fouriertransformierte der Distribution $\mathcal{P}\frac{1}{p^2}$ gilt in zwei Dimensionen:

$$\mathcal{F}\left[\mathcal{P} \frac{1}{p^2} \right] = -2\pi \ln |x| - 2\pi C_0 .$$

Für die Herleitung und die Konstante C_0 siehe Wladimirov, p. 128.

mit $0 < \varepsilon < 1$, so erhält man <u>für alle β</u> das Zufallsgesetz

$$0 \leq \langle \vec{\sigma}_k \cdot \vec{\sigma}_\ell \rangle \leq |k-\ell|^{-c/1+\beta} \tag{10.45}$$

für eine geeignete Konstante $0 < c < 1$. Wie oben folgt daraus auch wieder (10.43).

Die Abwesenheit einer langreichweitigen Ordnung lässt sich heuristisch einsehen. Sie beruht auf der Anregung von langwelligen Spinwellen, welche für $d=2$ besonders wichtig wird. Dies führen wir gleich noch etwas aus. Ergänzungen zum Mermin-Wagner-Theorem gibt Anhang H.

In § III.10 werden wir zeigen, dass das quantenmechanische Heisenberg-Modell für $d=2$ keine spontane Magnetisierung aufweist.

* * *

Verhalten bei tiefen Temperaturen (Spinwellen)

Die Abfalleigenschaft (10.31) beruht auf der Anregung von langwelligen Spinwellen, wie wir im folgenden sehen werden.

Bei tiefen Temperaturen ist die gleichmässige Ausrichtung aller Spins bevorzugt ($\cos(\theta_i-\theta_j)\simeq 0$). Wir entwickeln deshalb H um $\theta_i-\theta_j=0$:

$$H \simeq \frac{1}{2}\sum_{\langle ij\rangle}(\theta_i-\theta_j)^2 . \tag{10.46}$$

Bei dieser Behandlung vergessen wir auch den periodischen Charakter von θ_i. Bei dieser sog. Spinwellen-Approximation lautet also die Zustandssumme

$$Z_{SW}=\int\prod_i \frac{d\theta_i}{\sqrt{2\pi}}\, e^{-\frac{1}{2}\beta\|\partial\theta\|^2} . \tag{10.47}$$

Zunächst bestimmen wir die freie Energie pro Spin. Solange wir in einem endlichen Kubus Λ ($|\Lambda|=N^d$) mit periodischen Randbedingungen arbeiten, ist alles wohl definiert. Wir benutzen die Fouriertransformation auf $\Lambda\subset\mathbb{Z}^d$ (s. S. II.~~49~~ 87).

$$\hat{f}(k)=\sum_{x\in\Lambda} f(x)\, e^{-ik\cdot x} ,$$

$$f(x)=\frac{1}{|\Lambda|}\sum_{k\in\Delta}\hat{f}(k)\, e^{ik\cdot x} , \tag{10.48}$$

wo

$$\Delta=\{k : k_\alpha=\frac{2\pi}{N}n_\alpha ,\ -\frac{N}{2}<n_\alpha\le\frac{N}{2}\} . \tag{10.48'}$$

Die Parseval-Gleichung lautet

$$\sum_{x\in\Lambda} f^*(x) g(x) = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{k\in\Delta} \hat{f}(k)^* \hat{g}(k) .$$

Die Fouriertransformierte des Gradienten (10.14) ergibt sich aus

$$(\partial_\alpha f)(x) = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{k\in\Delta} \hat{f}(k) \left[e^{ik\cdot(x+e_\alpha)} - e^{ik\cdot x} \right]$$

zu

$$\widehat{\partial_\alpha f}(k) = \hat{f}(k)(e^{ik_\alpha}-1) . \qquad (10.49)$$

Deshalb gibt die Parseval-Gl.

$$\sum_x \sum_\alpha (\partial_\alpha f)^2 = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{\alpha=1}^{d} \sum_{k\in\Delta} |\hat{f}(k)|^2 \underbrace{|e^{ik_\alpha}-1|^2}_{2(1-\cos k_\alpha)} .$$

Damit haben wir

$$\|\partial\theta\|^2 = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{k\in\Delta} \sum_{\alpha=1}^{d} (2-2\cos k_\alpha) \underbrace{|\hat{\theta}(k)|^2}_{\sum_{x,x'} \theta_x \theta_{x'} e^{ik(x-x')}} \qquad (10.50)$$

$$\equiv \langle \theta, M\theta \rangle , \qquad (10.51)$$

wobei

$$M = F\,(\mathrm{diag}\,\hat{M}(k))\,\tilde{F} ,$$

und

$$F = (F_{xk}) , \quad F_{xk} = e^{ik\cdot x} , \quad \tilde{F} = (\tilde{F}_{kx'}) , \quad \tilde{F}_{kx'} = e^{-ik\cdot x'}$$

und

$$\hat{M}(k) = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_\alpha (2-2\cos k_\alpha) .$$

Da $F\tilde{F} = \sum_{k\in\Delta} e^{ik\cdot(x-x')} = |\Lambda|\,\delta_{xx'}$, gilt $\tilde{F} = |\Lambda| F^{-1}$, d.h.

$$M = F\left(\operatorname{diag} |\Lambda| \hat{M}(k)\right) F^{-1}. \qquad (10.51')$$

Für die Zustandssumme erhalten wir mit (4.60)

$$Z_{SW} = (\det \beta M)^{-1/2}, \quad \det(\beta M) = \prod_{k\in\Delta} \beta \sum_{\alpha=1}^{d} (2 - 2\cos k_\alpha). \qquad (10.52)$$

Also haben wir für die freie Energie

$$-\beta f = \frac{\ln Z}{|\Lambda|} = -\frac{1}{2}\frac{1}{|\Lambda|}\sum_{k\in\Delta} \ln\left\{\beta\left[d - 2\sum_{\alpha=1}^{d}\cos k_\alpha\right]\right\}. \qquad (10.53)$$

Im thermodyn. Limes gibt dies

$$\boxed{-\beta f = -\frac{1}{2}\int_{T^d} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \ln\left\{\beta\left[d - \sum_{\alpha=1}^{d}\cos k_\alpha\right]\right\}.} \qquad (10.53')$$

Jetzt bestimmen wir noch die Korrelationsfunktion

$$G^{(p)}_{SW}(x_1, x_2) = \left\langle e^{ip(\theta_{x_1} - \theta_{x_2})}\right\rangle \qquad (10.54)$$

(uns interessiert vorallem $p = 1$). Es ist

$$G^{(p)}_{SW}(x_1,x_2) = Z_{SW}^{-1} \int \prod_x \frac{d\theta_x}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\beta \sum_{x,x'} \theta_x M_{xx'} \theta_{x'} + i\sum J_x \theta_x\right], \qquad (10.55)$$

mit

$$M_{xx'} = \frac{1}{|\Lambda|}\sum_{k\in\Delta} e^{ik\cdot(x-x')}\left[2d - 2\sum \cos k_\alpha\right], \qquad (10.56)$$

und

$$J_x = \begin{cases} p & \text{für } x = x_1, \\ -p & \text{für } x = x_2, \\ 0 & \text{sonst}. \end{cases} \qquad (10.57)$$

Das Integral (10.55) ist nach (4.60) gleich $\exp\left[-\frac{1}{2\beta}\langle J, M^{-1}J\rangle\right]$.

Darin ist ist nach (10.56) der Exponent

$$\frac{1}{2\beta}\sum_{x,x'} J_x\, G(x-x')\, J_{x'} \quad ,$$

mit
$$G(x-x') = \frac{1}{|\Lambda|}\sum_{k\in\Delta} \frac{e^{ik\cdot(x-x')}}{2d - 2\sum_\alpha \cos k_\alpha} . \qquad (10.58)$$

Für J in (10.57) gibt dies

$$\frac{1}{2\beta}\langle J, M^{-1} J\rangle = \frac{1}{2\beta} p^2 \cdot 2 \cdot [G(0) - G(x_1-x_2)] .$$

Also haben wir

$$\underline{G^{(p)}_{SW}(x_1,x_2)} = \exp\left[-\frac{p^2}{\beta}\left(G(0) - G(x_1-x_2)\right)\right] \equiv \underline{\exp\left[-\frac{p^2}{2\pi\beta}\Gamma(x_1-x_2)\right]}, \qquad (10.59)$$

mit dem folgenden Ausdruck für $\Gamma(x)$ im thermodyn. Limes

$$\Gamma(x_1-x_2) = 2\pi \int_{T^d} \frac{d^dk}{(2\pi)^d} \frac{1-e^{ik\cdot(x_1-x_2)}}{2d - 2\sum \cos k_\alpha} . \qquad (10.60)$$

Nun betrachten wir die Eigenschaften von $\Gamma(x)$. Offensichtlich ist $\Gamma(0) = 0$ und, wie man leicht zeigt, $\Gamma(|x|=1) = \pi/2$. Für grosse $|x|$ werden wir folgendes finden (s. unten):

$$\Gamma(x) \underset{|x|\gg 1}{\sim} \ln\left(2\sqrt{2}\, e^{\gamma}|x|\right) + O(1/|x|) \quad , \qquad (10.61)$$

wo γ die Eulersche Konstante ist. Sogar für $|x|=1$ ist (10.61) keine schlechte Näherung (1.6169 statt $\frac{\pi}{2} = 1.5708$).

Setzen wir $r_0^{-1} = 2\sqrt{2}\, e^{\gamma}$, so gibt die Näherung (10.61) in (10.59) für $p=1$

$$G_{SW}(x) \underset{|x|\gg 1}{\sim} \exp\left[-\frac{1}{2\pi\beta} \ln(|x|/r_0)\right] = \left(\frac{r_0}{|x|}\right)^{1/2\pi\beta}. \qquad (10.62)$$

Dies soll man mit (10.31) vergleichen.

Bevor wir dieses Ergebnis weiter diskutieren, komme ich auf den asymptotischen Ausdruck (10.61) zurück. Ich begnüge mich dabei mit einer groben Näherung. Dazu ersetzen wir für grosse $|x|$ den Nenner in (10.60) durch seinen Kontinuumslimes,

$$\Gamma(x) \simeq \frac{1}{2\pi} \int_{T^2} d^2k \; \frac{1-e^{ik\cdot x}}{k^2},$$

und ignorieren ausserdem die genaue Form der Brillouin-Zone. Wir ersetzen $\int_{T^2} d^2k$ durch $\int_0^{\pi} k\,dk \int_0^{2\pi} d\theta$ und bekommen

$$\Gamma(x) \simeq \int_0^{\pi} \frac{dk}{k}\, \underbrace{\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \left(1-e^{ikr\cos\theta}\right) d\theta}_{1-J_0(kr)} = \int_0^{\pi r} \frac{1-J_0(x)}{x}\, dx.$$

Für grosse r können wir näherungsweise die Besselfunktion vernachlässigen und erhalten

$$\Gamma(x) \simeq \ln(\pi r) \qquad \left[\text{statt } \ln\left(2\sqrt{2}\, e^{\gamma} r\right)\right]. \qquad (10.63)$$

Die Spinwellenapproximation gibt nach (10.62) ein <u>Potenzgesetz</u> für die Korrelationsfunktion, das also qualitativ verschieden ist vom exponentiellen Abfall bei hohen Temperaturen. Dies deutet auf einen Übergang bei mittleren Temperaturen hin. Was hier vorgeht wurde von Kosterlitz und Thouless (1972) geklärt. Es zeigt sich, dass neben den Spinwellen, welche bei tiefen Temperaturen dominieren, es eine andere Art von Anregungen gibt, nämlich <u>Vortices</u>. Diese kommen bei tiefen Temperaturen in eng gebundenen Paaren vor und brechen bei einer kritischen Temperatur auf. Für eine Diskussion verweise ich auf die Literatur, insbesondere auf:

J.M. Kosterlitz & D.J. Thouless, J. Phys. <u>C6</u>, 1181 (73).

Siehe auch:

M. Plischke, B. Bergson, Equilibrium Statistical Physics, Prentice-Hall (1989), speziell §5.E.

* * *

11. Hochtemperatur/Tieftemperatur Dualität des 2-dim. Isingmodells

Wir leiten in diesem Abschnitt für $\Psi(K) = -\beta f$ (f = freie Energie pro Gitterplatz im thermodyn. Limes) die bemerkenswerte Beziehung

$$\Psi(K) - \frac{1}{2}\ln[\sinh 2K] = \Psi(K^*) - \frac{1}{2}\ln[\sinh 2K^*] \qquad (11.1)$$

her, in der K und K^* folgendermassen verknüpft sind

$$e^{-2K^*} = \tanh K \iff \sinh 2K \, \sinh 2K^* = 1 . \qquad (11.2)$$

Eine interessante Konsequenz der Dualitätsrelation (11.1) ist der Wert der kritischen Temperatur, wenn angenommen wird, dass die freie Energie f nur bei <u>einer</u> Temperatur singulär wird. Dann muss nämlich der kritische Wert K_c von K ein Fixpunkt unter der Involution $K \to K^*$ sein:

$$K_c^* = K_c . \qquad (11.3)$$

Dies ist gleichbedeutend mit

$$\sinh 2K_c = 1 \implies K_c = 0.4406867 9 \dots \qquad (11.4)$$

Dieser Wert ist uns von Onsagers exakter Lösung bekannt (vgl. (5.33)).

Die Herleitung von (11.1) ist lehrreich, da sie auf einem Vergleich von Hoch- und Tieftemperaturentwicklungen beruht. Wir folgen dabei B. Simon (loc. cit., §II.7).

Wir beginnen mit der Hochtemperaturentwicklung der Zustandssumme ($|\Lambda| = L^2$)

$$Z_L(K) = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{K \sum_{\langle i,j\rangle} \sigma_i \sigma_j} . \qquad (11.5)$$

Dazu schreiben wir $Z_L(K)$ mit Hilfe der Identität ($\varepsilon = \pm 1$)

$$e^{\varepsilon A} = \cosh A + \varepsilon \sinh A = \cosh A (1 + \varepsilon \tanh A)$$

so um ($\zeta := 2L(L-1)$ = Zahl der Paare $\langle i,j\rangle$ in (11.5)):

$$Z_L(K) = (\cosh K)^{\zeta} \sum_{\{\sigma_i\}} \Big[\prod_{\langle i,j\rangle} (1 + \sigma_i \sigma_j \tanh K) \Big] . \qquad (11.6)$$

Sammeln wir rechts in (11.6) gleiche Potenzen von $\tanh K$, so können wir das Resultat so darstellen

$$Z_L(K) = 2^{L^2} (\cosh K)^{\zeta} \sum_G (\tanh K)^{|G|} \langle \prod_{\langle i,j\rangle \in G} \sigma_i \sigma_j \rangle_0 . \qquad (11.7)$$

Dabei bezeichnet $\langle \cdot \rangle_0$ den Erwartungswert des unkorrelierten Systems,

$$\langle A \rangle_0 = \frac{1}{2^{|\Lambda|}} \sum_{\{\sigma_j\}} A(\{\sigma_j\}),$$

und die Summe erstreckt sich über alle Hochtemperaturgraphen G, welche beliebige Teilmengen der Familie der Gitterlinien (zwischen nächsten Nachbarn) sind; $|G|$ bezeichnet dabei die Anzahl der Gitterlinien ("bonds") von G.

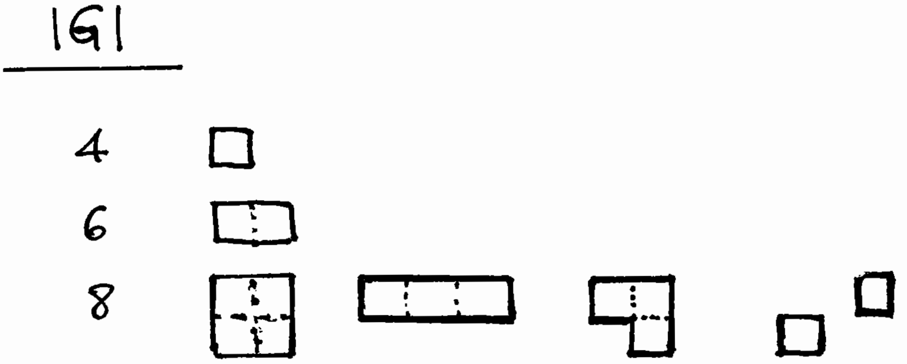
Nun ist $\langle \prod_{\langle i,j\rangle \in G} \sigma_i \sigma_j \rangle_0$ entweder 1 oder 0, je nach dem ob der Rand ∂G von G leer ist oder nicht. Dabei dürfte klar sein, was unter dem Rand eines Graphen gemeint ist: Wir verstehen darunter diejenigen Gitterpunkte von G, welche in G nur eine nächste Nachbarverbindung haben. Falls

$\partial G = \emptyset$ ist, so besteht G nur aus geschlossenen Polygonzügen. Mit dieser Bemerkung wird aus (11.7)

$$\boxed{Z_L(K) = 2^{L^2} (\cosh K)^{S} \sum_{G;\, \partial G = \emptyset} (\tanh K)^{|G|}.} \qquad (11.8)$$

Dies ist die gesuchte <u>Hochtemperaturentwicklung</u>.

Beispiele von Hochtemperaturgraphen G mit $\partial G = \emptyset$ sind:



[Bestimme die Zahl der Graphen einer gegebenen Gestalt; z.B. ist diese für $\square$ offensichtlich gleich L^2. Schreibe die zugehörigen Terme in (11.8) auf.]

Nun wenden wir uns der <u>Tieftemperaturentwicklung</u> zu. Die Abweichung einer Konfiguration $\{\sigma_i\}$ von den beiden Grundzuständen $\{\sigma_i = +1\}$ und $\{\sigma_i = -1\}$ wird durch den Graphen

$$G(\{\sigma_i\}) = \{ \langle ij \rangle \mid \sigma_i \sigma_j = -1 \} \qquad (11.9)$$

beschrieben. Offensichtlich ist

$$-\beta H(\{\sigma_i\}) = \sum_{\langle ij \rangle} K \sigma_i \sigma_j = K(S - |G|) - K|G|$$
$$= KS - 2K|G|. \qquad (11.10)$$

Somit haben wir

$$Z_L(K) = e^{KS} \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-2K|G(\{\sigma_i\})|} \,. \qquad (11.11)$$

Dies wollen wir wieder in eine Summe über gewisse Graphen verwandeln. Die folgende Feststellung zeigt uns, welche Graphen diesmal vorkommen.

<u>F.1</u>: Ein Graph G ist der Graph einer Konfiguration gemäss (11.9) genau dann, wenn für jedes elementare Quadrat (jede Plakette) des Gitters eine <u>gerade</u> Zahl $(0,2,4)$ von Gitterlinien zu G gehören. Zu jedem Graph mit dieser Eigenschaft gibt es überdies <u>genau zwei</u> Konfigurationen.

Zum Beweis notieren wir, dass für die Spinvariablen $\sigma_{i_1}, \sigma_{i_2}, \sigma_{i_3}, \sigma_{i_4}$ zu einem elementaren Quadrat folgendes gilt

$$(\sigma_{i_1}\sigma_{i_2})(\sigma_{i_2}\sigma_{i_3})(\sigma_{i_3}\sigma_{i_4})(\sigma_{i_4}\sigma_{i_1}) = 1 \quad ,$$

da jedes σ zweimal vorkommt. Deshalb hat jedes $G(\{\sigma_i\})$ die Eigenschaft F1. Umgekehrt habe ein Graph G diese Eigenschaft. Wir konstruieren dazu eine Konfiguration, welche zu diesem Graphen führt. Dazu setzen wir $\sigma_j = 1$ für j in der unteren linken Ecke von Λ und bestimmen σ_i durch

$$\sigma_i = (-1)^{|G \cap H|} \quad ,$$

wo H irgend ein Graph ist mit $\partial H = \{i, j\}$. Man überzeuge sich davon, dass diese Definition – aufgrund der vorausgesetzten Eigenschaft von G – unabhängig von der Wahl von H ist und ferner, dass der Graph zu der so kon-

konstruierten Konfiguration gleich G ist. Offensichtlich erhalten wir zwei verschiedene Konfigurationen, da wir auch mit $\sigma_j = -1$ starten können. Es gibt aber auch nicht mehr als zwei Konfigurationen, da durch σ_j und σ_i sowie allen Produkten $\sigma_i \sigma_k$ für $|i-k|=1$ die Konfiguration festgelegt ist.

Bezeichnet $\mathcal{G}$ die Menge der Graphen mit der Eigenschaft in F1, die sog. <u>Tieftemperaturgraphen</u>, so können wir (11.11) nach F1 so schreiben:

$$Z_L(K) = 2\, e^{KS} \sum_{G \in \mathcal{G}} e^{-2K|G|} . \qquad (11.12)$$

Nun besteht zwischen den Graphen von $\mathcal{G}$ und den Graphen in (11.8) eine enge Verwandtschaft: Diejenigen von $\mathcal{G}$ enthalten 0, 2 oder 4 Verbindungen jedes elementaren Quadrats, und die Eigenschaft $\partial G = \phi$ für jeden Graphen in (11.8) bedeutet, dass jeder Gitterpunkt zu 0, 2 oder 4 Gitterverbindungen gehört. Um diese Verwandtschaft zu einer Identität zu machen, ordnen wir jedem $G \in \mathcal{G}$ einen Graphen G^* im dualen Gitter zu.

Das zu $\mathbb{Z}^2$ <u>duale Gitter</u> besteht aus den Zentren aller elementaren Quadrate. Jeder Gitterverbindung in $\mathbb{Z}^2$ ordnen wir eine Gitterverbindung im dualen Gitter gemäss der nächsten Figur zu. Damit ist auch die Zuordnung $G \longrightarrow G^*$ definiert. Speziell gehört zu jedem Graphen $G(\{\sigma_i\})$ in (11.9) der duale Graph, den wir die <u>Begrenzung der Konfiguration</u> $\{\sigma_i\}$ nennen. Die zweite Figur zeigt ein

Beispiel.

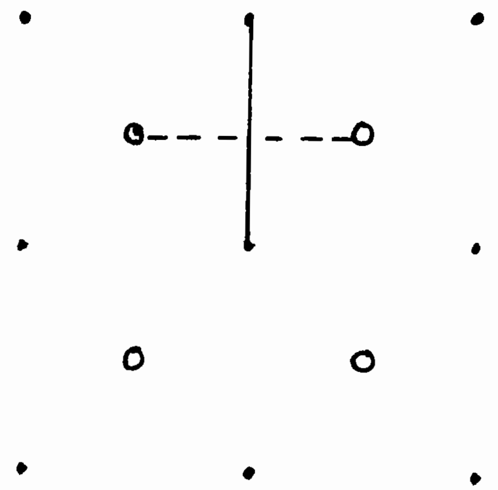
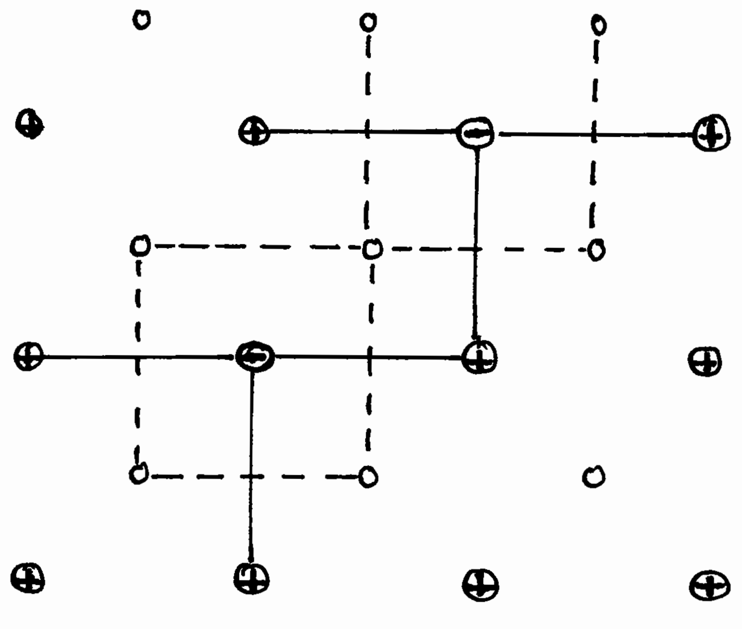


Fig. Punkte markieren das ursprüngliche Gitter, kleine Kreise das duale Gitter. Gezeigt ist die Zuordnung der Gitterlinien.



Die Begrenzungen trennen offenbar die Gebiete der plus-Spins von denjenigen der minus-Spins. Es ist auch klar, dass die Begrenzungen einer $(L \times L)$-Konfiguration genau diejenigen Graphen Γ eines $(L+1)\times(L+1)$-Quadrates sind, die folgende Eigenschaften besitzen:

(i) $\partial\Gamma$ enthält keine Punkte des "inneren" $(L-1)\times(L-1)$–Quadrates.

(ii) Γ enthält keine Gitterlinien zwischen zwei Randpunkten des $(L+1)\times(L+1)$ Gebietes.

Zusammen mit (11.12) können wir also festhalten

<u>F2</u>: Es ist

$$Z_L(K) = 2\,e^{K5} \sum_{\Gamma} e^{-2K|\Gamma|} \quad , \qquad (11.13)$$

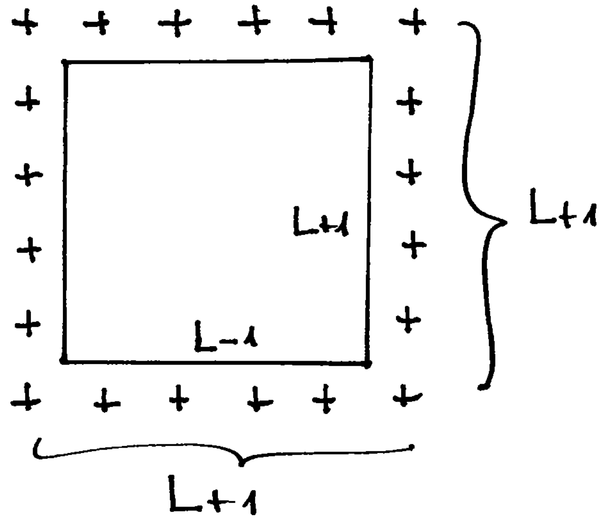
wobei über die Graphen Γ summiert wird, die (i) und (ii) erfüllen.

Bis auf Randbedingungen stimmen die Graphen Γ mit denjenigen in (11.8) (mit $\partial G = \phi$) überein (beachte insbesondere Eigenschaften (i)). Im thermodynamischen Limes sollte dies keine Rolle spielen*). Wir wollen aber die Randbedingungen so einrichten, dass auch für <u>endliche</u> Gitter eine exakte Dualität besteht. Periodische Randbedingungen führen nicht zum Ziel, wohl aber die plus-Randbedingungen für tiefe Temperaturen. Für die Tieftemperaturentwicklung betrachten wir jetzt $(L-1)\times(L-1)$ Anordnungen von freien Spins, umgeben von lauter + Spins. Die zugehörige Zustandssumme bezeichnen wir mit $Z^+_{L-1}(K)$. Man kann leicht einsehen, dass die zugehörigen Begrenzungen im dualen Gitter genau aus den Graphen Γ im $(L\times L)$–Quadrat mit $\partial\Gamma = \phi$

---

*) Leite unter dieser Annahme die Dualitätsbeziehung (11.1) her.

bestehen. Es gilt also, da nun wegen der plus-Fixierung
(siehe Fig. auf nächster Seite)



am Rande ein Faktor 2 wegfällt, weshalb nach (11.12)

$$Z^{+}_{L-1}(K^*)/e^{K^* S} = \sum_{G,\partial G=\emptyset} e^{-2K^*|G|}$$

$$= \sum_{G,\partial G=\emptyset} (\tanh K)^{|G|}, \qquad (11.14)$$

für

$$\tanh K = e^{-2K^*}. \qquad (11.15)$$

Vergleichen wir dies mit (11.8), so kommt (da nun über dieselben Graphen summiert wird)

$$\boxed{Z^{+}_{L-1}(K^*)/e^{2K^* L(L-1)} = Z_L(K)/2^{L^2}(\cosh K)^{2L(L-1)}.} \qquad (11.16)$$

Nehmen wir davon den Logarithmus und dividieren anschliessend durch L^2, so ergibt sich für $L \to \infty$

$$\psi(K) - \ln[2\cosh^2 K] = \psi(K^*) - 2K^*.$$

Wegen (11.15) ist aber

$$\ln\left[2\cosh^2 K\right] - 2K^* = \ln\left[2\cosh^2 K\right] + \ln\left[\tanh K\right]$$

$$= \ln\left[2\cosh K \sinh K\right] = \ln\left[\sinh 2K\right]$$

$$= \frac{1}{2}\ln\left[\sinh 2K\right] - \frac{1}{2}\ln\left[\sinh 2K^*\right],$$

wobei die Äquivalenz in (11.2) benutzt wurde. Damit erhalten wir in der Tat die Dualitätsrelation (11.1), welche auch so geschrieben werden kann

$$\Psi(K) = \Psi(K^*) + \ln\left[\sinh 2K\right]$$
$$= \Psi(K^*) - \ln\left[\sinh 2K^*\right]. \tag{11.17}$$

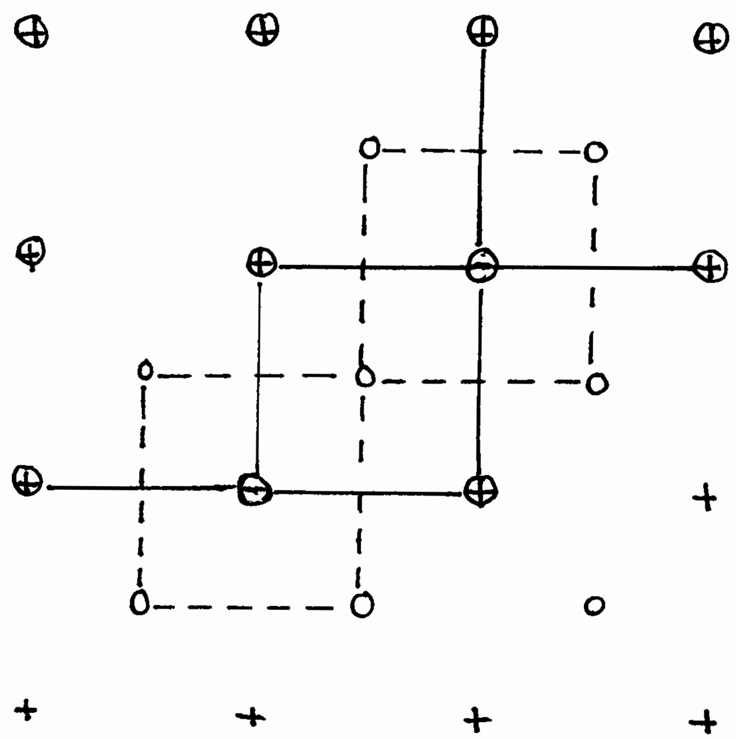


Fig: Graphen und Begrenzungen für $Z^+_{L-1}(K)$.