

Dabei bedeutet $\chi_0 = -\frac{1}{3} \cdot (\mu^2 n) / k T$ die konstante diamagnetische Suszeptibilität pro Volumeneinheit der freien Elektronen im Magnetfeld.

Die Formel (59) zeigt eine Verminderung der Konstante der diamagnetischen Suszeptibilität der freien Elektronen im Magnetfeld durch den Einfluß des Gitterpotentials.

⁹ A. JANUSSIS, Phys. Status Solidi **7**, 765 [1964].

Eine ähnliche Formel wie (59) ist vom Autor ⁹ in einer früheren Arbeit entwickelt.

Aus der Formel (51) zeigt sich wieder, daß die Singularitäten der Zustandssumme, die für die Berechnung des HAAS-VAN ALPHEN-Effektes ¹⁰ erforderlich sind, genau an der Stelle der freien Elektronen auftreten und unabhängig von der Bindung des Festkörpers sind.

¹⁰ A. H. WILSON, Proc. Cambridge Phil. Soc. **49**, 292 [1953].

Näherungsansätze zum Ising-Modell nach einer neueren Diagrammentwicklung I

H. HARTMANN und H. P. NEUMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Z. Naturforschg. **22 a**, 604–612 [1967]; eingegangen am 17. September 196)

Die „Selbstenergien“ G_n in ¹ wurden durch näherungsweise Auswertung einer größeren Klasse von Selbstenergiadiagrammen approximativ berechnet. Das Gleichungssystem (3.3) in ¹ für die renormierten Semiinvarianten wurde umgeformt und durch zusätzliche Näherungsannahmen vereinfacht. Durch Näherungsansätze für die Semiinvarianten M_2, M_3, \dots konnten einfache Gleichungen für die Magnetisierung M_1 hergeleitet werden. Diese Gleichungen wurden numerisch gelöst. Auf der Grundlage der Beziehungen (3.5) und (4.8) in ¹ wurden ferner die innere Energie, die freie Energie und die Atomwärme des zweidimensionalen ISING-Ferromagneten sowie die Druck-Dichte-Isothermen des zweidimensionalen Gittergases numerisch ausgerechnet.

In einer Serie moderner Arbeiten ^{1–3} wurde eine ältere Reihenentwicklung ⁴ der freien Energie f_c des ISING-Modells nach dem Parameter $\beta = 1/k T$ (T = absolute Temperatur) mit THIELESchen Semiinvarianten als Koeffizienten zu einer Clusterentwicklung aller wichtigen thermodynamischen Funktionen des ISING-Modells ausgebaut. Besonders in ¹ wird ausführlich dargelegt, wie sich die Magnetisierung M_1 , die innere Energie ε und die freie Energie f_c als folgende Funktionen der Selbstenergien G_n und der renormierten Semiinvarianten M_n darstellen lassen:

$$M_1 = \exp \left[\sum_{K=1} G_K \frac{\partial^K}{\partial x^K} \right] M_1^0(x), \quad (1)$$

$$M_n = \exp \left[\sum_{K=1} G_K \frac{\partial^K}{\partial x^K} \right] M_n^0(x) \quad (1 a)$$

mit

$$M_n^0(x) = \frac{d^n}{dx^n} [\ln(2 \cosh x)], \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2)$$

$$-\varepsilon = \frac{1}{2\beta} \left[\sum_{n=1}^{\infty} n M_n G_n \right] \quad (3)$$

$$-\beta f_c = M_0 - \sum_{n=1}^{\infty} M_n G_n + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{d\xi}{\xi} n M_n G_n. \quad (4)$$

Eine Selbstenergie G_n ist dabei die Summe aller vertexirreduziblen Diagramme, die mit n Linien an einem Fixpunkt aufgehängt sind. Jedem Diagramm entspricht ein Produkt der Form

$$(\beta v_{ij})^{l_1} (\beta v_{kh})^{l_2} \dots (M_{m_1}(x))^{r_1} \dots (M_{m_2}(x))^{r_2} \dots$$

(v_{ij} = Wechselwirkung zwischen Spin i und Spin j , $\beta = 1/k T$, $x = \beta H$, H = Magnetfeldstärke). Jeder Linie im Diagramm korrespondiert ein Faktor βv_{ij} und jedem Schnittpunkt von l Linien eine Semiinvariante $M_l(x)$.

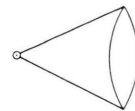


Abb. 1. Selbstenergiadiagramm aus G_2 .

Jedes Diagramm mit n Linien und dem topologischen Index t erhält noch einen Symmetriefaktor $1/G(n, t)$, wobei $G(n, t)$ die Ordnungszahl der vollen Symmetriegruppe des Graphs ist.

Die Selbstenergien G_n sind also Funktionen der renormierten Semiinvarianten M_n .

¹ F. ENGLERT, Phys. Rev. **129**, 567 [1963].

² R. BROUT u. M. COOPERSMITH, Phys. Rev. **130**, 253 [1963].

³ H. B. CALLEN u. G. HORWITZ, Phys. Rev. **124**, 1757 [1961].

⁴ J. G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys. **6**, 70 [1938].



Mit M_1 und f_c sind auch die Druck-Dichte- $(p - \varrho)$ -Isothermen bekannt, denn es gelten die Beziehungen

$$\varrho(H) = (1 - M_1(H))/2, \quad (5)$$

$$p(H) = - \left(f_c(H) + v(0)/2 + H \right). \quad (6)$$

Eine Lösung des fundamentalen Gleichungssystems (1, 1 a) setzt nun voraus, daß die funktionale Abhängigkeit der G_n von den M_K zumindest approximativ bekannt ist. G_1 ist exakt gleich $\beta v(0) M_1$

$$\left(v(0) = \sum_{i \neq j=1}^r v_{ij} \right).$$

G_2 wurde bisher durch Summation aller Ringdiagramme mit einem Fixvertex approximiert.

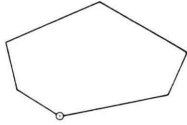


Abb. 2. Ringdiagramm mit Fixvertex.

Im nächsten Abschnitt werden alle G_n bis zu beliebig hoher Ordnung n durch eine Approximation, die derjenigen von G_2 ähnelt, angenähert. In den darauf folgenden Abschnitten werden Näherungsmethoden zur Berechnung von M_1 , f_c , ε , p und ϱ auf der Grundlage der Gln. (1) – (6) aufgestellt und numerische Ergebnisse angegeben.

Näherungsweise Berechnung der Selbstenergien

a) Allgemeine Beziehungen

An Stelle von Ringen aus einfachen Bindungen, wie sie zur Berechnung von G_2 benutzt wurden, sollen im allgemeinen Fall G_n nur Ringe aus Büscheln von einfachen Bindungen summiert werden, wobei die Knoten der Büschelringe Schnittpunkte von jeweils n einfachen Bindungen sind.

Es steht dabei die Erwartung im Hintergrund, daß die G_n durch die Büschelringe in gleicher Güte angenähert werden wie G_2 durch die einfachen Ringe.

Bezeichnet man die FOURIER-Transformierte von Bündeln aus ν einfachen Bindungen und r Bündeln den Beitrag

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{\delta_1, \dots, \delta_n \\ (\delta_1 + \dots + \delta_{2r} = 0)}} s(n, \nu) \frac{(\beta v_{\delta_1})^\nu}{\nu!} \frac{(\beta v_{\delta_2})^{n-\nu}}{(n-\nu)!} \cdots \frac{(\beta v_{\delta_{2r-1}})^\nu}{\nu!} \frac{(\beta v_{\delta_{2r}})^{n-\nu}}{(n-\nu)!} (M_n)^{2r-1} \\ = \frac{1}{\nu!} s(n, \nu) \sum_q \left(\frac{\beta^\nu M_n v^{(\nu)}(q)}{\nu!} \frac{\beta^{n-\nu} M_n v^{(n-\nu)}(q)}{(n-\nu)!} \frac{1}{M_n} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

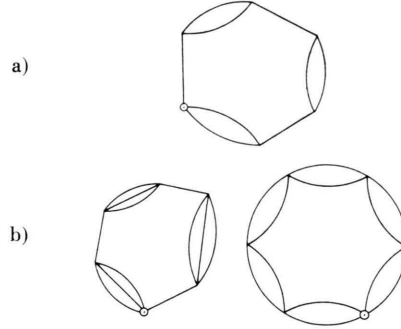


Abb. 3. a) Büschelring mit Fixvertex (Hyperring) zu G_3 .
b) Büschelringe mit Fixvertex zu G_4 .

Ein Büschelring aus G_n besteht demnach aus miteinander alternierenden Bündeln von ν bzw. $n - \nu$ einfachen Bindungen. ν kann die Werte $\nu = 1, -, \lambda$ annehmen, wobei λ durch $n = 2\lambda$ bzw. $n = 2\lambda + 1$ definiert ist. Die Fälle $n = 2\lambda$ und $n = 2\lambda + 1$ sind gesondert zu behandeln. Im Fall $n = 2\lambda + 1$ treten nur Ringe auf, die aus einer geraden Anzahl von Büscheln zusammengesetzt sind. Für den Index ν gilt $\nu \neq n - \nu$. Ist $n = 2\lambda$, so treten neben solchen Ringen auch noch Ringe mit einer beliebigen Anzahl von Büscheln auf. Sie haben den Index $\nu = n - \nu = \lambda$. Dies ist auch aus Abb. 3 ersichtlich. Bezeichnet man den Beitrag aller Hyperringe vom Index ν mit $\nu \neq n - \nu$ zu G_n mit $\Phi_\nu^{(n)}$ und den Beitrag aller Hyperringe vom Index $\nu = n - \nu = \lambda$ mit $\Psi_\lambda^{(n)}$, so mögen im Einklang mit den oben angestellten Überlegungen für die G_n die Ansätze

$$G_{2\lambda+1} = \sum_{\nu=1}^{\lambda} \Phi_\nu^{(n)}, \quad (7)$$

$$G_{2\lambda} = \sum_{\nu=1}^{\lambda-1} \Phi_\nu^{(n)} + \Psi_\lambda^{(n)}, \quad (8)$$

$$\lambda = 1, 2, 3, \dots,$$

gemacht werden.

Die Summationen der Büschelringdiagramme kann nun analog wie die Summation der einfachen Ringdiagramme durch Übergang zu FOURIER-Transformierten und Faltung bewerkstelligt werden.

$(v_{ij})^\nu$ mit $v^{(\nu)}(q)$, so liefern alle Hyperringe mit r aus $n - \nu$ einfachen Bindungen ($\nu \neq n - \nu$) zu $\Phi_\nu^{(n)}$

δ_μ sind hierbei Abstandsvektoren zwischen zwei Gitterpunkten des ISING-Modells. Die Summation $\sum_{\mathbf{q}}$ wird über die erste BRILLOUINSche Zone des reziproken Gitters geführt. $s(n, \nu)$ ist ein Symmetriefaktor. Er ist 1 für $\nu \neq n - \nu$ und $1/2$ für $\nu = n - \nu = \lambda$. V ist die Anzahl der Gitterplätze.

Mit Hilfe von (9) erhält man durch Summation über alle $r = 1, 2, \dots, \infty$ für $\Phi_\nu^{(n)}$ und $\Psi_\lambda^{(n)}$ die Ausdrücke:

$$\Phi_\nu^{(n)} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\frac{\beta^\nu v^{(\nu)}(\mathbf{q})}{\nu!} \frac{\beta^{n-\nu} v^{(n-\nu)}(\mathbf{q})}{(n-\nu)!} M_n}{1 - \frac{\beta^\nu v^{(\nu)}(\mathbf{q})}{\nu!} \frac{\beta^{n-\nu} v^{(n-\nu)}(\mathbf{q})}{(n-\nu)!} (M_n)^2}, \quad (10)$$

sehr klein sind. Andererseits soll der Kristall aus statistisch-thermodynamischen Gründen sehr groß sein. (9), (10) und (11) ändern sich dann entsprechend ab in die Beziehungen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\delta_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\delta_{2r} s(n, \nu) \frac{(\beta v_{\delta_1})^\nu}{\nu!} \frac{(\beta v_{\delta_2})^{n-\nu}}{(n-\nu)!} \times \dots \times \frac{(\beta v_{\delta_{n-1}})^\nu}{\nu!} \frac{(\beta v_{\delta_n})^{n-\nu}}{(n-\nu)!} (M_n)^{2r-1} \quad (12)$$

$$= s(n, \nu) \frac{1}{(2\pi)^s} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\beta^\nu M_n v^{(\nu)}(\mathbf{q}) \cdot 2\pi}{\nu!} \right)^r \left(\frac{\beta^{n-\nu} M_n v^{(n-\nu)}(\mathbf{q}) \cdot 2\pi}{(n-\nu)!} \right)^r \cdot \frac{1}{M_n} d^s \mathbf{q},$$

$$\Phi_\nu^{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} d^s \mathbf{q} \frac{\frac{\beta^\nu v^{(\nu)}(\mathbf{q})}{\nu!} \frac{\beta^{n-\nu} v^{(n-\nu)}(\mathbf{q})}{(n-\nu)!} M_n}{1 - \frac{\beta^\nu v^{(\nu)}(\mathbf{q})}{\nu!} \frac{\beta^{n-\nu} v^{(n-\nu)}(\mathbf{q})}{(n-\nu)!} (2\pi M_n)^2}, \quad (13)$$

$$\Psi_\lambda^{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} d^s \mathbf{q} \frac{\left(\frac{\beta^\lambda v^{(\lambda)}(\mathbf{q})}{\lambda!} \right)^2 M_n}{1 - \frac{\beta^\lambda v^{(\lambda)}(\mathbf{q})}{\lambda!} (2\pi M_n)} \quad (14)$$

mit

$$v^{(\nu)}(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^{s/2}} \int_{-\infty}^{\infty} d\delta_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\delta_s \exp[-\nu \gamma (\delta_1^2 + \dots + \delta_s^2)] \cdot \exp[i(q_1 \delta_1 + \dots + q_s \delta_s)] \quad (15)$$

(s ist die Dimension des Gitters des ISING-Modells. Es sollen hier die beiden Fälle $s = 2, 3$ betrachtet werden).

Das Integral (15) ist geschlossen ausführbar. Es ergibt sich:

$$v^{(\nu)}(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\gamma\nu)^{s/2}} \exp[-(q_1^2 + \dots + q_s^2)/4\gamma\nu]. \quad (16)$$

Einsetzen von (16) in (13) und (14) führt auf die Integrale

$$\Phi_\nu^{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} d^s \mathbf{q} \frac{\frac{\beta^n \exp[-n\mathbf{q}^2/\nu(n-\nu)4\gamma] M_n}{\nu!(n-\nu)!(4\gamma^2\nu(n-\nu))^{s/2}}}{1 - \frac{\beta^n \exp[-n\mathbf{q}^2/\nu(n-\nu)4\gamma] (2\pi)^s (M_n)^2}{\nu!(n-\nu)!(4\gamma^2\nu(n-\nu))^{s/2}}}, \quad (17)$$

$$\Psi_\lambda^{(n)} = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d^s \mathbf{q} \frac{\left(\frac{\beta^\lambda \exp[-\mathbf{q}^2/4\gamma\lambda]}{(2\gamma\lambda)^{s/2}} \right)^2 M_n}{1 - \frac{\beta^\lambda \exp[\mathbf{q}^2/4\gamma\lambda] (2\pi)^{s/2} M_n}{\lambda!(2\gamma\lambda)^{s/2}}}. \quad (18)$$

⁵ γ ist eine Konstante.

$$\psi_\lambda^{(n)} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\left(\frac{\beta^\lambda v^{(\lambda)}(\mathbf{q})}{\lambda!} \right)^2 M_n}{1 - \frac{\beta^\lambda v^{(\lambda)}(\mathbf{q})}{\lambda!} M_n}. \quad (11)$$

Damit sind nach (7) und (8) alle G_n bestimmt.

b) Approximative Auswertung der $\Phi_\nu^{(n)}$ und $\Psi_\lambda^{(n)}$ mit dem speziellen Potential⁵ $v_{ij} = \exp[-\gamma r_{ij}^2]$

Die Summationen über die diskreten Parameter in (9), (10) und (11) sind recht schwerfällige Operationen. Es ist deshalb zweckmäßig, sie näherungsweise durch Integrationen über unendlich große Integrationsbereiche zu ersetzen. Dies ist sicher erlaubt, da die mittleren Atomabstände im Kristall

Beim zweidimensionalen Problem ($s=2$) sind die Integrale (17) und (18) geschlossen integrierbar. Man erhält die Formeln:

$$\Phi_{\nu}^{(n)} = - \frac{\gamma \nu (n-\nu)}{\pi n M_n} \ln \left[1 - \frac{\beta^n (M_n)^2 \pi^2}{\nu! (n-\nu)! \gamma^2 \nu (n-\nu)} \right], \quad (19)$$

$$\Psi_{\lambda}^{(n)} = - \frac{\beta \lambda}{2 \lambda!} \left[1 + \frac{\lambda! \gamma \lambda}{\beta \lambda \pi M_n} \ln \left[1 - \frac{\beta \lambda \pi M_n}{\gamma \lambda \lambda!} \right] \right]. \quad (20)$$

Im dreidimensionalen Fall ($s=3$) kann (17) und (18) auf folgende eindimensionale Integrale reduziert werden:

$$\Phi_{\nu}^{(n)} = \frac{4 \pi \gamma \nu (n-\nu)}{(2 \pi)^3 n M_n} \int_{-\infty}^{\infty} dq_3 \ln \left[1 - \frac{(2 \pi)^3 \beta^n (M_n)^2}{\nu! (n-\nu)! (4 \gamma^2 \nu (n-\nu))^{3/2}} \cdot \exp[-n q_3^2 / 4 \gamma \nu (n-\nu)] \right], \quad (21)$$

$$\Psi_{\lambda}^{(n)} = - \frac{\gamma \lambda}{(2 \pi)^3 M_n} \int_{-\infty}^{\infty} dq_3 \left[\left(\frac{\pi}{\gamma \lambda} \right)^{3/2} \frac{\beta \lambda}{\lambda!} M_n \exp[-q_3^2 / 4 \gamma \lambda] + \ln \left(1 - \left(\frac{\pi}{\gamma \lambda} \right)^{3/2} \frac{\beta \lambda}{\lambda!} M_n \exp[-q_3^2 / 4 \gamma \lambda] \right) \right]. \quad (22)$$

Nimmt man nun an, daß die renormierten Semi-invarianten M_2, M_3, \dots kleine Korrekturgrößen sind (Faktor $\times M_n \ll 1$), so kann man (19), (20), (21) und (22) in eine TAYLOR-Reihe entwickeln und nach dem ersten Glied abbrechen. (19) – (22) vereinfachen sich dann erheblich. Man erhält für das zweidimensionale Modell

$$\Phi_{\nu}^{(n)} = \frac{\beta^n \pi M_n}{\gamma \nu! (n-\nu)! n}, \quad (23)$$

$$\Psi_{\lambda}^{(n)} = \frac{1}{2} \frac{\beta^n \pi M_n}{\gamma (\lambda!)^2 n}. \quad (24)$$

Für das dreidimensionale Modell ergibt sich:

$$\Phi_{\nu}^{(n)} = \left(\frac{\pi}{\gamma n} \right)^{3/2} \frac{\beta^n M_n}{\nu! (n-\nu)!}, \quad (25)$$

$$\Psi_{\lambda}^{(n)} = \left(\frac{\pi}{\gamma n} \right)^{3/2} \frac{\beta^n M_n}{(\lambda!)^2}. \quad (26)$$

Mit den Ausdrücken (23) – (26) lassen sich in (7) und (8) die Summen mit Hilfe des binomischen Satzes leicht ausrechnen. Für die Selbstenergien G_n resultieren so im zweidimensionalen Fall die Formeln:

$$\begin{aligned} G_{2\lambda+1} &= \sum_{\nu=1}^{\lambda} \Phi_{\nu}^{(2\lambda+1)} \\ &= \frac{\pi \beta^{2\lambda+1} M_{2\lambda+1}}{\gamma (2 \lambda + 1)} \sum_{\nu=1}^{\lambda} \frac{1}{\nu! (2 \lambda + 1 - \nu)!} \\ &= \frac{\pi \beta^{2\lambda+1} M_{2\lambda+1}}{\gamma (2 \lambda + 1) \cdot 2 (2 \lambda + 1)!} \left(\sum_{\nu=0}^{2\lambda+1} \frac{(2 \lambda + 1)!}{\nu! (2 \lambda + 1 - \nu)!} - 2 \right) \\ G_{2\lambda+1} &= \frac{\pi \beta^{2\lambda+1} M_{2\lambda+1}}{\gamma (2 \lambda + 1) (2 \lambda + 1)!} (\frac{1}{2} 2^{2\lambda+1} - 1), \quad (27) \\ &\quad \lambda = 1, 2, 3, \dots, \end{aligned}$$

ebenso

$$G_{2\lambda} = \frac{\pi \beta^{2\lambda} M_{2\lambda}}{\gamma \cdot 2 \lambda (2 \lambda)!} (\frac{1}{2} 2^{2\lambda} - 1) \quad \lambda = 1, 2, 3, \dots \quad (28)$$

Im dreidimensionalen Fall ergeben sich in analoger Weise für die Selbstenergien G_n die Näherungsformeln:

$$G_{2\lambda+1} = \left(\frac{\pi}{\gamma (2 \lambda + 1)} \right)^{3/2} \frac{\beta^{2\lambda+1} M_{2\lambda+1}}{(2 \lambda + 1)!} (\frac{1}{2} 2^{2\lambda+1} - 1), \quad (29)$$

$$G_{2\lambda} = \left(\frac{\pi}{\gamma \cdot 2 \lambda} \right)^{3/2} \frac{\beta^{2\lambda} M_{2\lambda}}{(2 \lambda)!} (\frac{1}{2} 2^{2\lambda} - 1), \quad (30)$$

$\lambda = 1, 2, 3, \dots$

Umformung und Vereinfachung des Gleichungssystems (1) und (1a)

Die Gln. (1) und (1a) mit Exponentialdifferentialoperatoren haben eine sehr unübersichtliche Form. Eine erste Maßnahme zu ihrer Vereinfachung ist die Diagonalisierung der Exponentialdifferentialoperatoren durch FOURIER-Zerlegung von $\tanh x$.

Für $\tanh x$ existiert die FOURIER-Darstellung ⁶

$$M_1^0(x) = \tanh x = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{M}_1(k) \exp[i k x] dk \quad (31)$$

$$\tilde{M}_1(k) = \frac{1}{i} \operatorname{sign}(k) \frac{\exp[-\pi |k|/2]}{1 - \exp[-\pi |k|]}$$

Damit gehen (1) und (1a) über in das System

$$M_1(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[\sum_{K=2}^{\infty} G_K(M_2, \dots, M_n, \dots) (i k)^K \right] \tilde{M}_1(k) \exp[i k y] dk \quad (32)$$

$$\begin{aligned} M_n(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[\sum_{K=2}^{\infty} G_K(M_2, \dots, M_n, \dots) (i k)^K \right] \\ &\quad \cdot (i k)^{n-1} \tilde{M}_1(k) \exp[i k y] dk \quad (32a) \\ &\quad n = 2, 3, 4, \dots, \end{aligned}$$

⁶ F. OBERHETTINGER, Tabellen zur FOURIER-Transformation.

wobei y die Funktion

$$y = \beta v(0) M_1(x) + x \quad (33)$$

ist.

Man hat nun mit (32) und (32 a) immer noch ein unendliches Gleichungssystem für die unendlich vielen unbekannten Funktionen $M_1(x)$, $M_2(x)$, ..., vorliegen. Wie in ¹ gezeigt wurde, hat nur die Semiinvariante M_1 physikalische Bedeutung. M_1 ist nämlich identisch mit der Magnetisierung des ISING-Ferromagneten. Alle höheren Semiinvarianten sind nicht direkt physikalisch interpretierbar. Sie scheinen die Rolle von Hilfsgrößen zu spielen, und es wird zweckmäßig sein, sie zu eliminieren. Eine zentrale Stellung im Gleichungssystem (32), (32 a) nimmt

Führt man das Funktional

$$F_k(u, \tilde{M}(k, y), y) = \sum_{l=2}^{\infty} G_l \left(\int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{M}(k, y) (ik) \tilde{M}_1(k) \exp[iky], \dots \right. \\ \left. \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{M}(k, y) (ik)^{n-1} \tilde{M}_1(k) \exp[iky] dk, \dots \right) (iu)^l \quad (35)$$

ein, so folgt die Integralgleichung

$$\tilde{M}(u, y) = \exp[F_k(u, \tilde{M}(k, y), y)] \quad (36)$$

$$\text{oder} \quad \ln[\tilde{M}(u, y)] = F_k(u, \tilde{M}(k, y), y). \quad (36)$$

Die allgemeine Integralgleichung (36) ist für eine rechnerische Behandlung noch sehr kompliziert. Auch ein Abbrechen der unendlichen Reihe $F(u, \tilde{M}, y)$, kombiniert mit einer Verwendung der Beziehungen (19), (20) bzw. (21), (22) für die näherungsweise Berechnung der G_n , schafft hier keine wesentliche Erleichterung.

Betrachtet man die Semiinvarianten M_2, \dots, M_n, \dots , wieder als kleine Korrekturgrößen wie im vorigen Abschnitt, was auf die Verwendung der Selbstenergien G_n (27), (28) bzw. (29), (30) hinausläuft, so wird man auf eine einfachere Beziehung geführt. Es ergibt sich die Integralgleichung

$$\ln[\tilde{M}(u, y)] = \int_{-\infty}^{\infty} F(u, k, y) \tilde{M}(k, y) dk \quad (37)$$

mit

$$F(u, k, y) = \frac{\tilde{M}_1(k) \exp[iky]}{ik} \sum_{l=2}^{\infty} (-uk\beta)^l a_l. \quad (37 a)$$

so gilt

$$\sum_{l=2}^{\infty} (-uk\beta)^l a_l = \frac{\pi}{\gamma} \left[\frac{1}{2} \sum_{l=2}^{\infty} \frac{(-uk\beta \cdot 2)^l}{l \cdot l!} - \sum_{l=2}^{\infty} \frac{(-uk\beta)^l}{l \cdot l!} \right]. \quad (39)$$

die Funktion

$$\tilde{M}(k, y) = \exp \left[\sum_{K=2}^{\infty} G_K(M_2, \dots, M_n, \dots) (ik)^K \right] \quad (34)$$

ein.

Mit ihrer Hilfe können alle Semiinvarianten in Integralform dargestellt werden.

Da die Selbstenergien G_2, \dots, G_n, \dots noch funktional von den Semiinvarianten M_2, \dots, M_n, \dots abhängen, ist $\tilde{M}(k, y)$ zunächst unbekannt.

Man erhält für $\tilde{M}(k, y)$ eine Integralgleichung, wenn man in (34) in den Selbstenergien G_K die Semiinvarianten M_2, \dots, M_n, \dots durch ihre Integraldarstellungen mit $\tilde{M}(k, y)$ als Kern beschreibt.

Dabei wurde die Vertauschbarkeit der unendlichen Integration mit der unendlichen Summation in (35) vorausgesetzt. Wegen des Verlaufs von $\tilde{M}_1(k)$ ist diese Annahme wahrscheinlich richtig. Streng genommen müßte man sie jedoch an einer gefundenen Lösung nachträglich verifizieren.

Setzt man in (32) alle Semiinvarianten $M_2, \dots, M_n, \dots = 0$, so verschwinden auch alle Selbstenergien G_2, \dots, G_n, \dots und (32) reduziert sich auf die Magnetisierungsgleichung des WEISSschen Modells

$$M_1 = \tanh[\beta v(0) M_1 + x]. \quad (38)$$

Da das WEISSsche Modell, wie aus dem Verlauf der Atomwärme ersichtlich ist, bis auf den kritischen Punkt zumindest qualitativ mit der Erfahrung in guter Übereinstimmung ist, erscheint die Annahme, daß die Semiinvarianten M_2, \dots, M_n, \dots als kleine Korrekturgrößen aufzufassen sind, in gewissem Maße gerechtfertigt.

Im zweidimensionalen Fall kann man die unendliche Reihe (32 a) noch auf ein Integral transformieren. Setzt man für a_l wegen (27) und (28) die Werte

$$\frac{\pi}{\gamma} \left(\frac{1}{2} 2^l - 1 \right) l \cdot l!,$$

Ferner bestehen die Beziehungen

$$x \frac{\partial}{\partial x} \sum_{l=2}^{\infty} \frac{x^l}{l \cdot l!} = \sum_{l=2}^{\infty} \frac{x^l}{l!} = \exp[x] - x - 1, \quad (39 \text{ a})$$

$$L(x) = \sum_{l=2}^{\infty} \frac{x^l}{l \cdot l!} = \int_0^x \frac{\exp[x'] - x' - 1}{x'} dx'. \quad (40)$$

Mit Hilfe von (38), (39) und (40) erhält man schließlich für $F(u, k, y)$ in (37 a) die Formel

$$F(u, k, y) = \frac{\pi \tilde{M}_1(k) \exp[i k y]}{\gamma i k} \left[\frac{1}{2} L(-2 u k \beta) - L(u k \beta) \right]. \quad (41)$$

Die Integralgleichung (37) in Verbindung mit (41) ist immer noch verhältnismäßig kompliziert. Es erhebt sich daher die Frage, ob man nicht durch einfache Näherungsansätze für die renormierten Semiinvarianten M_2, \dots, M_n, \dots zusammen mit den Näherungsausdrücken (27) – (30) für die Selbstenergien und den Gln. (1) bzw. (32) einfache Magnetisierungsgleichungen aufstellen kann, die gegenüber dem WEISSschen Modell verbesserte Lösungen aufzuweisen haben.

Näherungsgleichungen für die Magnetisierung auf der Grundlage der Gln. (1) und (32)

Der einfachste Ansatz für M_n ist $M_n^0(y)$ mit $y = \beta v(0) M_1 + x$. Er bedeutet, daß man in (1 a) und (32 a) alle G_K mit $K \geq 2$ vernachlässigt. Die $M_n^0(y)$ haben aber noch nicht die Größenordnung von kleinen Korrekturgrößen. Dies kann man durch Multiplikation mit einer hinreichend kleinen Konstanten erreichen.

$$M_n(x) = C_n(\beta) M_n^0(y), \\ y = \beta v(0) M_1(x) + x. \quad (42)$$

Verwendet man (42) zusammen mit (27), (28) bzw. (29), (30) in (32) und bricht man die unendliche Reihe $\sum_{K=2}^{\infty}$ an einer endlichen Stelle l_0 ab, so ergibt sich folgende approximierte Magnetisierungsgleichung:

$$M_1(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{M}_1(k) \exp[i k y] \\ \cdot \exp \left[\sum_{l=2}^{l_0} G_l(C_l(\beta) M_l^0(y)) (i k)^l \right], \\ y = \beta v(0) M_1 + x. \quad (43)$$

Eine andere Möglichkeit entsteht, wenn man in (32) die Exponentialfunktion in eine Reihe entwickelt und mit dem linearen Glied abbricht. Man erhält dann

wegen (2) die unendliche Reihe

$$M_1(x) = \tanh y + \sum_{l=2}^{\infty} G_l M_{l+1}^0(y). \quad (44)$$

Ersetzt man in (44) die unendliche Reihe wieder durch ein Polynom und benutzt man ferner als Selbstenergien G_n die G_n aus (27), (28) bzw. (29), (30) in Verbindung mit dem Ansatz (42), so erhält man eine weitere approximierte Magnetisierungsgleichung

$$M_1(x) = \tanh y + \sum_{l=2}^{l_0} G_l(C_l(\beta) M_l^0(y)) M_{l+1}^0(y), \\ y = \beta v(0) M_1 + x. \quad (45)$$

Für Gln. (43) und (45) wurde für das zweidimensionale Problem je ein Beispiel auf einem Computer numerisch durchgerechnet. Für (43) wurde folgende Gleichung gewählt:

$$M_1(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{M}_1(k) \exp[i k y] \exp \left[\sum_{l=2}^6 G_l (i k)^l \right], \\ y = \frac{\beta}{2\gamma} M_1(x) + x \quad (46)$$

mit

$$G_1 = \beta v(0) M_1 = \frac{\beta M_1}{2\gamma}, \quad G_2 = \frac{\pi \beta^2 M_2}{\gamma}, \\ G_3 = \frac{\pi \beta^3 M_3}{6\gamma}, \\ G_4 = \frac{\pi \beta^4 M_4}{24\gamma}, \quad G_5 = \frac{\pi \beta^5 M_5}{40\gamma}, \\ G_6 = \frac{41 \pi \beta^6 M_6}{432} \quad (47)$$

und

$$M_2 = C^2 M_2^0; \quad M_3 = C^3 M_3^0; \quad M_4 = -C^4 |M_4^0|; \\ M_5 = C^5 y |M_5^0| |y|; \quad M_6 = C^6 |M_6^0| \quad (48)$$

[M_2^0, \dots, M_6^0 wird nach Formel (2) berechnet].

Die Beträge in M_4, \dots, M_6 mußten genommen werden, damit die Konvergenz des Integrals in (46) gewährleistet ist. Insofern weichen die Semiinvarianten

ten in (48) etwas von dem Ansatz (42) ab. Als $C_n(\beta)$ wurden einfach die Potenzen C^n der Konstanten C genommen.

Durch geeignete Wahl von C und γ hat man noch die Möglichkeit, die Resultate besser an die empirischen Werte anzugleichen.

Als Beispiel für (45) wurde die Gleichung

$$M_1(x) = \tanh y + \sum_{l=2}^3 G_l M_{l+1}^0(y) \\ y = \frac{\beta}{2\gamma} M_1(x) + x \quad (49)$$

mit

$$G_2 = \frac{\pi \beta^2 M_2}{2\gamma}; \quad G_3 = \frac{\pi \beta^3 M_3}{6\gamma}; \quad M_2 = C^2 M_2^0; \\ M_3 = C^3 M_3^0$$

($C = \text{konstant}$) numerisch gelöst.

Durch die Integration

$$f_c = - \int_0^H M_1(H') dH' + C_{\text{int}} \quad (50)$$

wurde aus den Lösungen von (46) und (49) die freie Energie numerisch bestimmt. Die Integrationskonstante C_{int} in (50) wurde dabei durch die Bedingung

$$\lim_{H \rightarrow \infty} f_c \rightarrow - \left(\frac{1}{2} v(0) + H \right)$$

festgelegt, was besagt, daß bei unendlich großen Feldstärken nur noch eine einzige Konfiguration (alle Spins in Richtung von H ausgerichtet) praktisch vorliegt.

Mit Hilfe von (46), (49) und (50) wurden unter Benutzung von (5) und (6) die Druck-Dichte-Isothermen des Gittergases berechnet.

Als Grundlage zur Berechnung der inneren Energie diente Formel (3). Durch Verwendung der Lösungen von (46) und (49) in Verbindung mit (47) und (48) wurden nach (3) folgende Energieformeln ausgerechnet:

$$\varepsilon = - \frac{1}{2\beta} \left[\frac{\beta M_1^2}{2\gamma} + \sum_{n=2}^6 n C^n M_n^0(y) G_n \right], \quad (51)$$

$$\varepsilon = - \frac{1}{2\beta} \left[\frac{\beta M_1^2}{2\gamma} + \sum_{n=2}^3 n C^n M_n^0(y) G_n \right], \quad (52) \\ y = \frac{\beta M_1}{2\gamma} + x.$$

Die Atomwärme C_u wurde durch numerische Differentiation aus

$$C_u = -k \beta^2 (\partial \varepsilon / \partial \beta) \quad (53)$$

bestimmt.

In den nachfolgend aufgeführten Tabellen werden einige repräsentative Werte angegeben. Wichtige Kurven sind in Abb. 4 – Abb. 7 aufgetragen.

Die kritische Temperatur entsprechend (46) ergab sich durch Extrapolation zu

$$\beta_c = 1/k T_c = 0,24.$$

β	$M_1(0)$	$\varepsilon(0)$	$C_u(0)/k$
0,02	0,0	$-1,570 \cdot 10^{-6}$	
0,06	0,0	$-4,712 \cdot 10^{-6}$	
0,10	0,0	$-7,854 \cdot 10^{-5}$	$7,854 \cdot 10^{-5}$
0,14	0,0	$-1,099 \cdot 10^{-5}$	$1,539 \cdot 10^{-5}$
0,18	0,0	$-1,413 \cdot 10^{-5}$	$2,500 \cdot 10^{-5}$
0,22	0,0	$-1,727 \cdot 10^{-5}$	$6,650 \cdot 10^{-5}$
0,26	0,6595	$-1,087$	$1,5305$
0,30	0,7982	$-1,592$	$0,8008$
0,34	0,8659	$-1,874$	$0,5875$
0,38	0,8999	$-2,024$	$0,3850$
0,42	0,9173	$-2,103$	
0,46	0,9268	$-2,147$	

Tab. 1. Magnetisierung, Energie und Atomwärme des zweidimensionalen ISING-Modells mit dem Potential $v_{ij} = e^{-\gamma r_{ij}^2}$ und den Parameterwerten $H=0$; $C=0,1$; $\gamma=0,1$ nach Gl. (46), (51), (53).

β	$M_1(0)$	$\varepsilon(0)$	$C_u(0)/k$
0,02	0,0	$-7,853 \cdot 10^{-6}$	
0,06	0,0	$-2,356 \cdot 10^{-5}$	$1,413 \cdot 10^{-6}$
0,10	0,0	$-3,926 \cdot 10^{-5}$	$3,926 \cdot 10^{-6}$
0,14	0,0	$-5,497 \cdot 10^{-5}$	$7,696 \cdot 10^{-6}$
0,18	0,0	$-7,068 \cdot 10^{-5}$	$1,270 \cdot 10^{-5}$
0,22	0,7962	$-0,615$	$1,368$
0,26	0,7434	$-1,381$	$0,960$
0,30	0,8530	$-1,819$	$0,742$
0,34	0,9113	$-2,076$	$0,569$
0,38	0,9448	$-2,232$	

Tab. 2. Magnetisierung, Energie und Atomwärme des zweidimensionalen ISING-Modells mit dem Potential $v_{ij} = e^{-\gamma r_{ij}^2}$ und den Parameterwerten $H=0$; $C=0,1$; $\gamma=0,1$ nach Gl. (49), (52), (53).

Für die kritische Temperatur nach (49) wurde der Wert

$$\beta_c = 0,21$$

extrapoliert. – Mit Hilfe von (6) ergab sich für den kritischen Druck

$$P_c = 0,83.$$

Diskussion

Ein Vergleich der in Abb. 4 und Abb. 5 aufgetragenen Kurven mit den Ergebnissen des exakten

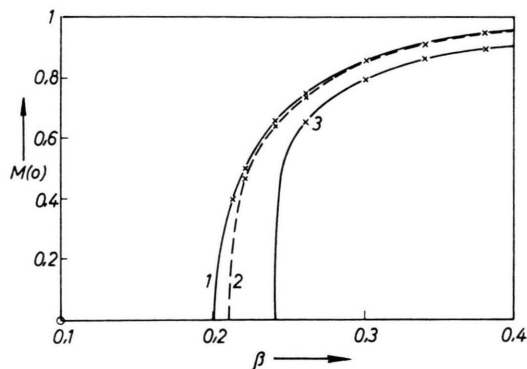


Abb. 4. Spontane Magnetisierungen des zweidimensionalen ISING-Modells. 1=WEISSSES Modell ($\gamma=0,1$), 2=Gl. (49) ($\gamma=0,1$; $C=0,1$), 3=Gl. (46) ($\gamma=0,1$; $C=0,1$).

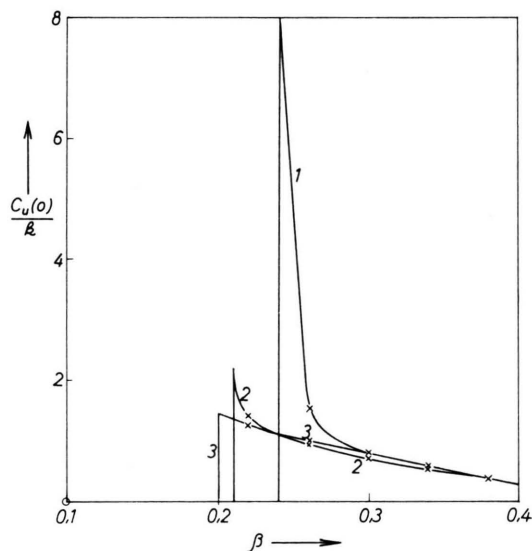


Abb. 5. Atomwärmen des zweidimensionalen ISING-Modells ($H=0$). 1=Gl. (46) und (51) ($\gamma=0,1$; $C=0,1$), 2=Gl. (49) und (52) ($\gamma=0,1$; $C=0,1$), 3=WEISSSES Modell ($\gamma=0,1$).

zweidimensionalen ISING-Modells in ⁷, Seite 596, 599, (578) zeigt, daß schon die relativ einfachen approximierten Magnetisierungsgleichungen (46) und (49) in Verbindung mit den Energierelationen (51) und (52) gegenüber dem WEISSSES Modell bezüglich der Lage des kritischen Punktes und des Verlaufs der Atomwärmen im unterkritischen Bereich zu verbesserten Resultaten führen.

Mit Hilfe von (3) bzw. (51) und (52) ist aus (53) ersichtlich, daß ein steilerer Verlauf der spontanen Magnetisierung als Funktion von β mit einem

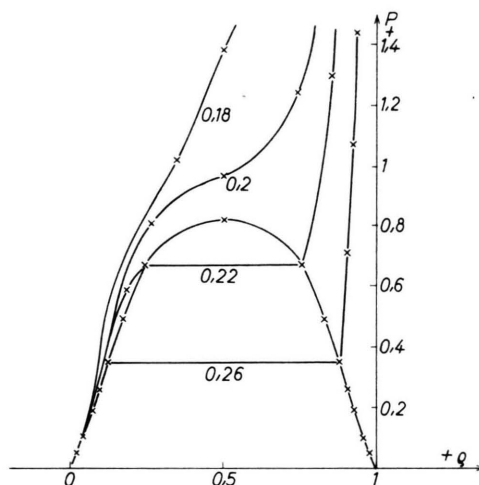


Abb. 6. Druck-Dichte-Isothermen des zweidimensionalen Gittergases errechnet aus (49), (50) und (6) ($\gamma=0,1$; $C=0,1$).

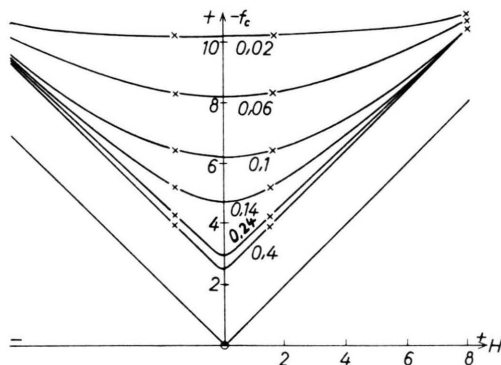


Abb. 7. Freie Energie des zweidimensionalen ISING-Modells nach (49) und (50) ($\gamma=0,1$; $C=0,1$).

stärkeren Anwachsens der Atomwärme C_u im unterkritischen Bereich der engeren Umgebung des kritischen Punktes zusammenhängt. Durch die Näherungen (46), (51) bzw. (49), (52) wird, wie die Zahlenwerte der Atomwärmen in Tab. 1 und Tab. 2 anzeigen, im überkritischen Gebiet eine Nahordnung beschrieben. Diese Nahordnung ist klein. Der Grund hierfür braucht jedoch nicht die speziell verwendete Näherung zu sein. Das Potential $v_{ij} = \exp[-\gamma r_{ij}^2]$ mit dem Parameterwert $\gamma=0,1$ ist verhältnismäßig schwach und von langer Reichweite, so daß schon wegen dieser Tatsache keine große Nahordnung vorliegen kann.

Der Verlauf der Atomwärmen C_u nach den Näherungen (46), (51) bzw. (49), (52) in unmittelbarer Umgebung des kritischen Punktes konnte durch die numerischen Rechnungen nicht genau bestimmt

⁷ A. MÜNSTER, Statistische Thermodynamik, Berlin 1956.

werden. Er wurde hier extrapoliert. Es ist möglich, daß die Atomwärmen C_u am kritischen Punkt sogar unendlich groß werden. Neben dieser Ungewißheit ist das Verhalten der Atomwärmen in der unmittelbaren überkritischen Umgebung des kritischen Punktes etwas unbefriedigend. Aus (51) bzw. (52) und den Ansätzen für die Semiinvarianten (42), (48), (49) sieht man, daß die Atomwärmen beim Übergang vom überkritischen zum unterkritischen Gebiet einen Sprung haben, da in der Reihe (3) nur endlich viele Glieder berücksichtigt werden. Beim zweidimensionalen exakten ISING-Modell springt dagegen die Atomwärme nicht am kritischen Punkt, sondern wächst vom überkritischen Gebiet her dort stetig gegen unendlich.

Diese Diskrepanz rührt wahrscheinlich daher, daß in (51) bzw. (52) nicht alle Glieder von (3) berücksichtigt wurden, denn die Reihe (3) kann am kritischen Punkt ($y=0$) konvergieren, während ihre Ableitung nach β dort divergiert.

Es wird daher zum Studium der feineren Eigenschaften der Singularität der Atomwärme am kriti-

schen Punkt notwendig sein, alle Selbstenergien und Semiinvarianten zumindest in ausreichender Näherung bei der unendlichen Summation zu berücksichtigen. Dazu gehört auch ein tieferer Einblick in die Struktur der Semiinvarianten $M_2, M_3, \dots, M_n, \dots$ zum Beispiel mit Hilfe der Integralgleichung (37).

Die Näherungsgleichungen (46), (51) liefern Ergebnisse, die der exakten Lösung noch näher kommen als die Resultate, die mit (49), (52) erzielt wurden. Dies liegt wahrscheinlich hauptsächlich daran, daß die Approximation des Exponentialoperators in (1) durch das lineare Glied eine zu grobe Näherung ist.

Die numerischen Rechnungen wurden auf der Datenverarbeitungsanlage vom System IBM 7090 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt und auf dem Elektronenrechner Zuse Z 23 des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main durchgeführt.

H. P. NEUMANN dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für das ihm gewährte Stipendium.