

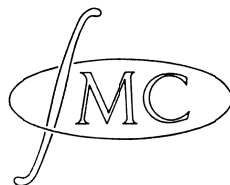
STICHTING
MATHEMATISCH CENTRUM
2e BOERHAAVESTRAAT 49
AMSTERDAM
AFDELING TOEGEPASTE WISKUNDE

TN 40

Enige voordrachten betreffende
het Ising probleem

door

C. Hoede



1964/1965

BIBLIOTHEEK MATHEMATISCH CENTRUM
AMSTERDAM

MATHEMATISCH CENTRUM
AMSTERDAM

STICHTING
TOEGEPASTE WISKUNDE

Printed at the Mathematical Centre at Amsterdam, 49, 2nd Boerhaavestraat.
The Netherlands.

The Mathematical Centre, founded the 11th of February 1946, is a non-profit institution aiming at the promotion of pure mathematics and its applications, and is sponsored by the Netherlands Government through the Netherlands Organization for Pure Scientific Research (Z.W.O.) and the Central National Council for Applied Scientific Research in the Netherlands (T.N.O.), by the Municipality of Amsterdam and by several industries.

Inhoud

I.	Inleiding	1
1.	Statistische mechanica	1
2.	Faseruimte	2
3.	Dichtheidsfunctie	3
4.	Ergoden hypothesen	4
5.	Theorema van Poincaré	5
6.	Theorema van Boltzmann	8
7.	Ensembles. Theorema van Liouville	10
8.	Irreversibele processen	12
9.	Systemen in evenwicht. Microcanonisch ensemble	14
10.	Canonisch ensemble	16
11.	Partitiefunctie	18
12.	Statistische quantummechanica	19
13.	Configurationele partitiefunctie	23
14.	Overgangen	24
	Literatuur	27
II.	Probleemstelling. Enige belangrijke methoden	28
1.	Ising model	28
2.	Ising probleem	29
3.	Formulering. Faseruimte	31
4.	De combinatorische methode	33
5.	Orde beschouwingen	37
6.	De methode van Kramers en Wannier	39
7.	De generalisatie van Domb	42
8.	Het probleem in een dimensie	43
	Literatuur	45
III.	De methode van Kaufman	46
1.	Opzet	46
2.	Formulering	47
3.	De matrices	49
4.	Omvorming van de matrices	51
5.	Het verband met representaties van de draaigroep	54
6.	Bepaling van de eigenwaarden	57
7.	De toestandssom	60
8.	Opmerkingen	62
	Literatuur	63

Enige voordrachten betreffende het Ising probleem

C. Hoede

I. Inleiding

1. Statistische mechanica

Alvorens te beginnen met een behandeling van het Ising probleem, is het wenselijk aan het stellen van het probleem een inleiding te laten voorafgaan, teneinde beter te zien welke plaats dit probleem inneemt in dat deel van de physica, dat statistische mechanica genoemd wordt. Hiertoe zullen wij een zeer kort overzicht geven van de belangrijkste begrippen uit de statistische mechanica en aan de hand hiervan zullen wij enige belangrijke andere richtingen van onderzoek op dit gebied aanduiden.

In de statistische mechanica houdt men zich bezig met de beschrijving van systemen bestaande uit een zeer groot aantal elementen. Deze elementen zijn meestal deeltjes met een massa, maar kunnen bijv. ook fotonen zijn. De beschrijving, in de zin van de klassieke mechanica, van een aantal deeltjes, waartussen wel of niet een wisselwerking wordt aangenomen, is in principe gegeven als de oplossing van de Hamilton-Jacobi vergelijkingen bekend is. Voor het oplossen van deze bewegingsvergelijkingen dienen de beginvoorwaarden bekend te zijn, d.w.z. dat van alle deeltjes plaats en impuls, alsmede eventuele andere gegeneraliseerde impulsen en coördinaten, bekend moeten zijn op een bepaald tijdstip.

Zoals bekend levert, bij aanwezigheid van een interactie tussen de deeltjes, het oplossen van de bewegingsvergelijkingen reeds bij een systeem van drie deeltjes grote moeilijkheden op. Als het aantal deeltjes in het systeem van de orde van grootte van het getal van Avogadro is, zoals bij een gas, dan is oplossen der vergelijkingen uitgesloten, mede door de fysische moeilijkheden met betrekking tot

het vaststellen van de beginvoorwaarden. Daar men echter bij systemen, bestaande uit een groot aantal deeltjes, voornamelijk geïnteresseerd is in de gemiddelde waarde per deeltje van de fysische grootheden, die het systeem karakteriseren, ligt het voor de hand te zoeken naar een mechanische beschrijving, waarin deze gemiddelden tot hun recht komen.

2. Faseruimte

De eerste stap op weg naar een beschrijving in termen van gemiddelden is het invoeren van het begrip faseruimte. Stel een deeltje wordt gekarakteriseerd door de waarden van de componenten van zijn impuls p in de richtingen van drie coördinaatassen x , y en z , en door zijn plaats q ten opzichte van die coördinaatassen. Is dit deeltje het i -de deeltje van een systeem bestaande uit N deeltjes, dan wordt het dus gekarakteriseerd door $p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}, q_{ix}, q_{iy}$ en q_{iz} . De toestand waarin zich dit i -de deeltje bevindt, kan gekarakteriseerd worden door één punt in een 6-dimensionale Euclidische ruimte μ_i , met assen corresponderend met dit zestal grootheden. Zijn er i.p.v. 3 vrijheidsgraden f vrijheidsgraden, dan is de karakterisering te geven door een punt in een $2f$ -dimensionale ruimte met assen corresponderend met gegeneraliseerde coördinaten en impulsen. Voor elk der N deeltjes kan een dergelijke zes-dimensionale ruimte (resp. $2f$ -dimensionale ruimte) worden opgespannen ter karakterisering van de plaatscoördinaten en impulscomponenten van dat deeltje. De $6N$ - of $2fN$ -dimensionale ruimte

$$\Gamma = \mu_1 \oplus \mu_2 \oplus \dots \oplus \mu_N \quad (I.1)$$

heet faseruimte. Een punt in Γ karakteriseert de coördinaten en impulscomponenten van alle N deeltjes en dus de toestand van het gehele systeem op een bepaald tijdstip.

3. Dichtheidsfunctie

Met het gedrag van het systeem in de loop van de tijd zal in de faseruimte corresponderen de baan, die het punt, dat het systeem karakteriseert, beschrijft. We zullen kortweg van de baan spreken. Na voldoende lange tijd T zal deze baan in de faseruimte een kluwen zijn, die elk klein gebiedje $\Delta p \Delta q = \Delta p_{11} \cdot \Delta p_{12} \cdot \dots \cdot \Delta p_{1f} \cdot \Delta p_{21} \cdot \dots \cdot \Delta p_{Nf} \cdot \Delta q_{11} \cdot \dots \cdot \Delta q_{1f} \cdot \Delta q_{21} \cdot \dots \cdot \Delta q_{Nf}$ een aantal malen doorkruist. Laat nu Δt het totale tijdsinterval zijn, dat het systeem gekarakteriseerd wordt door een punt in het gebiedje $\Delta p \Delta q$. Beschouwen we

$$\Delta w = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T}, \quad (I.2)$$

dan kunnen we Δw interpreteren als de waarschijnlijkheid om het systeem aan te treffen in een toestand, die gekarakteriseerd wordt door een punt in het gebiedje $\Delta p \Delta q$.

Laat p aangeven de impulscomponenten $p_{11} \dots p_{Nf}$ en q de coördinaten $q_{11} \dots q_{Nf}$ van een punt in $\Delta p \Delta q$, dan kunnen we deze waarschijnlijkheid ook aangeven door

$$\Delta w = \rho(p, q) \Delta p \Delta q, \quad (I.3)$$

waarbij $\rho(p, q)$ de zg. dichtheidsfunctie voor het gegeven systeem is, ook wel distributiefunctie genoemd.

Er zij op gewezen, dat $\rho(p, q)$ niet overal in de faseruimte een van nul verschillende waarde hoeft te bezitten, daar niet elk punt in Γ een mogelijke karakterisering van een toestand van het systeem hoeft te zijn. Een grens kan gesteld zijn door ruimtelijke beperkingen van het systeem (bijv. gas in vat) of door het feit dat de totale energie van het systeem eindig is, zodat ook de impuls van een deeltje in een bepaalde richting begrensd is. Andere mogelijkheden bestaan erin dat slechts bepaalde toestanden zijn toegestaan, doordat een deeltje slechts discrete waarden voor de coördinaten kan bezitten (bijv. t.g.v. de aanwezigheid van een rooster), of discrete waarden voor

de impulsen of andere grootheden, die voor een volledige karakterisering nodig zijn (quantumeffecten). In dergelijke gevallen is er dan soms geen sprake van een continue baan. Dit is bijv. ook al niet het geval als, bij botsingen van deeltjes in een systeem, wordt aangenomen dat de impulsen abrupt veranderen.

Een fysische grootheid f kan nu als functie van t opgevat worden of als functie van p en q . Indien (I.2) als definitie van de waarschijnlijkheid voor de toestand van het systeem wordt aangenomen, kunnen we als het statistisch gemiddelde van f beschouwen

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt . \quad (I.4)$$

Is (I.3) onze definitie van de waarschijnlijkheid voor de toestand van het systeem, dan wordt het statistisch gemiddelde gegeven door

$$\bar{f} = \int_{\Gamma} f(p,q) \wp(p,q) dpdq , \quad (I.5)$$

waarbij de integratie zich uitstrekt over de gehele faseruimte en de dichtheidsfunctie genormeerd is door

$$\int_{\Gamma} \wp(p,q) dpdq = 1 . \quad (I.6)$$

4. Ergoden hypothesen

Daar wij ons verder zullen bepalen tot middelingen in de zin van (I.5), zullen wij onze aandacht moeten richten op de dichtheidsfunctie $\wp(p,q)$. Deze functie is ingevoerd aan de hand van (I.2), welke definitie op zijn beurt stamt van het beeld van de verblijftijd van het punt, dat het systeem karakteriseert, in het gebiedje $\Delta p \Delta q$ van Γ . We zullen de normering (I.6) wat nader beschouwen. Op het idee om $\wp(p,q)$ aldus te normeren is weinig aan te merken. De definitie (I.3) heeft echter in eerste instantie betrekking op eindig kleine gebiedjes,

niet op infinitesimaal kleine gebiedjes. De normering (I.6), evenals de statistische middeling (I.5), leidt dus tot een integraal die in eerste instantie een integraal is over een in het algemeen oneindig lang gedeelte van de baan, waarbij elk punt als beginpunt kan worden gekozen.

De distributiefunctie verliest dus in eerste instantie zijn karakter van een dichtheid, en is zelfs niet meer ten naaste bij gedefiniëerd. (Ten naaste bij, omdat de grootte van het gebiedje $\Delta p \Delta q$ ook al niet bepaald was!). Een infinitesimaal ruimte-element $dp dq$ behoeft niet altijd punten (p, q) van de baan te bevatten, ook niet als de punten in dit gebiedje wel mogelijke karakteriseringen van het systeem zijn, tenzij

- 1^e elk mogelijk karakteriserend punt op de baan ligt, of
- 2^e elke omgeving van een mogelijk karakteriserend punt, punten van de baan bevat, d.w.z. dat de verzameling van "baan-punten" dicht ligt in de verzameling van "mogelijk karakteriserende-punten".

Neemt men het eerste aan, dan is de integraal over één der fN variabelen, bijv. p_{11} , in (I.6) een Riemann integraal. Men spreekt van deze aanname als van de Ergoden hypothese. Neemt men het tweede aan, dan is de integraal in het algemeen alleen te definiëren in de zin van Lebesgue. Men spreekt van deze aanname als van de Quasi-Ergoden hypothese.

In verband met de wet van behoud van energie (Grieks $\epsilon\rho\gamma\omega\nu$) zal de baan ($\delta\delta\omega\varsigma$) gelegen zijn op een oppervlak in Γ , dat bestaat uit mogelijk karakteriserende punten. De naam Ergoden geeft de essentie van de hypothese niet goed weer.

5. Theorema van Poincaré

Men kan zich afvragen, welke van beide "Ergoden"-aannamen verantwoord is voor de beschrijving van een dynamisch systeem. Een antwoord op deze vraag is te geven naar aanleiding van de z.g. terugkeerstelling van Poincaré. Dit theorema houdt in, dat het punt dat, uitgaande van een bepaald punt, de baan in Γ trekt, na verloop van tijd willekeurig

dicht bij het uitgangspunt terugkeert. De beweging van het systeem is dus quasiperiodiek. Uiteraard zal alleen bij periodieke systemen, die wij verder zullen uitzonderen, het punt weer op de baan terecht komen. De baan is dan een gesloten kromme, omdat snijding van baangedeelten uitgesloten is, daar het gedrag van het systeem en daarmee de baan eenduidig is vastgelegd. De quasi-periodiciteit van een dynamisch systeem toont ons nu niet, dat een van beide hypothesen het meest compatibel is met het gedrag van het systeem. Men kan alleen nog maar constateren, dat in elke omgeving van een baanpunt andere baanpunten te vinden zijn. Er kunnen altijd nog mogelijk karakteriserende punten zijn met omgevingen, die geen baanpunten bevatten, hetgeen betekent dat het essentieel hypothesen zijn waarover wij een uitspraak willen doen. Deze uitspraak is eerst te doen aan de hand van het bewijs van het theorema van Poincaré. De mathematische formulering van het theorema is als volgt:

Stel op een verzameling X (bijv. een oppervlak in Γ , bestaande uit punten die mogelijke karakteriseringen zijn van een systeem met een bepaalde energie) is een additieve maat μ gedefinieerd zó, dat $\mu(X) < \infty$. Stel verder dat een eenparametrige familie van één-éénduidige transformaties T_t is gegeven (bijv. de coördinaten en impulsen uitgedrukt in die op een bepaald tijdstip en in de tijdsparemeter t), die de maat invariant laten. Is A een deelverzameling van X , zó, dat $\mu(A) > 0$, dan geldt voor bijna elke $x \in A$ (uitgezonderd een deelverzameling B van A van de maat nul), dat er een t bestaat zó, dat $T_t x \in A$.

Bewijs: Stel $\mu(B) > 0$. B is de verzameling van punten uit A , die niet terugkeren, ook niet na herhaalde toepassing van de transformatie T_t . Wel keren deze punten terug, door een of meer malen de transformatie $T_t^{-1}(X-A)$

$$B = A \cap T_t^{-1}(X-A) \cap T_t^{-2}(X-A) \cap \dots \text{ etc. .}$$

Daar nu

$$T_t B = T_t A \cap X-A \cap T_t^{-1}(X-A) \cap \dots,$$

geldt dat, als $x \in B \subset A$, dan $T_t x \notin B$ en analoog $T_t^2 x \notin B$ etc. B en $T_t^k B$ zijn dus disjuncte verzamelingen. Evenzo zijn $T_t^m B$ en $T_t^n B$ disjuncte verzamelingen, daar

$$T_t^m B \cap T_t^n B = T_t^m B \cap T_t^{m+k} B = T_t^m (B \cap T_t^k B) = \emptyset.$$

Er zouden dus in X oneindig vele disjuncte verzamelingen zijn met een eindige maat, daar T_t de maat invariant laat. Dit is in strijd met $\mu(X) < \infty$ en dus $\mu(B) = 0$.

q.e.d.

Hier is dus beschouwd een verzameling van punten, die niet terugkeren na herhaalde uitvoering van de transformatie T_t , bij een bepaalde keuze van t . De verzameling van punten, die voor geen enkele waarde van t terugkeren is een deelverzameling van deze verzameling!

Onze uitspraak luidt nu: Is voor een bepaald systeem de verzameling B niet leeg, dan is alleen de Quasi-Ergoden hypothese compatibel met het gedrag van het systeem. Meer kan naar aanleiding van het terugkeertheoremata niet gezegd worden. Men merke op, dat uitgegaan wordt van een verzameling X , die opgevat wordt als de verzameling van punten waarop de transformatie T_t , die bepaald is door de Hamilton vergelijkingen, kan worden toegepast. Dit zijn de punten, die wij mogelijk karakteriserende punten hebben genoemd. Uit het feit dat bijna alle mogelijk karakteriserende punten terugkeren is te concluderen, dat deze punten op één baan zouden kunnen liggen. Het gelijktijdig transformeren van een verzameling punten in Γ loopt vooruit op wat in 7 zal worden uiteengezet.

In verband met dit theorema van Poincaré kan een z.g. gemiddelde terugkeertijd gedefinieerd worden, als $\mu(X)$ op 1 genormeerd is, nl.

$$\Theta = \frac{t}{\mu(A)}, \quad (I.7)$$

in het geval dat de transformatie T_t metrisch transitief is, hetgeen wil zeggen, dat de enige invariante onderruimten van X de maat 0 of 1 hebben. Θ wordt ook wel Poincaré cyclus genoemd.

Het theorema van Poincaré is een der centrale stellingen in de zg. Ergodentheorie, welke theorie direct is voortgevloeid uit de statistische mechanica, maar waarin de fysische oorsprong nauwelijks kan worden teruggevonden (zie lit.1).

6. Theorema van Boltzmann

Over de Poincaré cyclus is veelvuldig gediscussieerd in verband met de vraag of het mogelijk is met behulp van reversibele mechanische processen irreversibele processen te beschrijven. De discussie over dit punt is uitgegroeid tot een zeer groot gebied van problemen, die, in tegenstelling tot de problemen in de Ergodentheorie, van meer mathematisch fysische aard zijn.

Op het eerste gezicht houdt het bestaan van een Poincaré cyclus voor een dynamisch systeem in, dat het antwoord op de gestelde vraag ontkennend is. Is het aantal deeltjes van een systeem echter zeer groot, dan is ook de Poincaré cyclus groot en wel zeer veel groter dan de zg. relaxatietijd die het macroscopische systeem nodig heeft om tot een evenwicht te komen. Door dit argument is de vraag weer open. De studie van irreversibele processen vormt heden wel het belangrijkste deel van de statistische mechanica. Het feit dat de baan in vele gevallen niet continu is, maar bestaat uit zeer vele stukjes van variërende lengte heeft geleid tot het invoeren van de methoden van de waarschijnlijkheidsrekening als de theorie van Markoffprocessen e.d. (zie lit. 2).

De openstaande problemen op dit gebied behoren tot de interessantste van de toegepaste wiskunde, maar zullen niet aangeroerd worden, daar het Ising probleem behoort tot de problemen betreffende de beschrijving van systemen in evenwicht. Dat wij hier toch ingaan op het gedrag van systemen in de loop van de tijd, heeft zijn oorzaak in de eerste plaats in het feit, dat wij het Ising probleem willen plaatsen in de statistische mechanica, maar in de tweede plaats kan men in een inleiding tot een statistisch mechanisch probleem moeilijk voorbijgaan aan het historisch zo belangrijke theorema van Boltzmann, dat bekend staat als het H-theorema.

Stel dat $f(\vec{v}, t)d\vec{v}$ de fractie deeltjes van een systeem aangeeft, dat ten tijde t snelheden heeft, die liggen tussen $\vec{v}$ en $\vec{v}+d\vec{v}$. $f(\vec{v}, t)$ is dus een momentane snelheidsverdeling van de deeltjes. Uitgaande van beschouwingen over het aantal botsingen tussen deeltjes, behorende tot twee groepen met snelheden in verschillende intervallen, welk aantal botsingen hij evenredig stelde aan het product van de aantallen deeltjes in de beide groepen (Stosszahlansatz), leidde Boltzmann de naar hem genoemde vergelijking af. Uit deze vergelijking welke geheel thuishoort in de theorie der irreversibele processen, volgt de fundamentele ongelijkheid

$$\frac{d}{dt} H \leq 0 \quad (I.8)$$

waarbij
$$H = \int f(\vec{v}, t) \log f(\vec{v}, t) d\vec{v} . \quad (I.9)$$

Het grote belang van dit theorema van Boltzmann is nu, dat men in de grootheid H het tegengestelde van de thermodynamische grootheid entropie kan zien, en daarmee het verband kan proberen te leggen tussen mechanistische beschouwingen over de microscopische elementen waaruit de materie bestaat en thermodynamische beschouwingen over de macroscopische eigenschappen die de materie bezit. Het bestaan van een Poincaré cyclus maakt dat men echter kan zeggen dat H na verloop van tijd weer practisch de beginwaarde zal moeten aannemen en dus niet altijd niet-stijgend kan zijn. Dit fundamentele bezwaar werd geopperd door Zermelo. Er zij opgemerkt, dat het gelijktteken in (I.8) alleen geldt voor zeer speciale snelheidsverdelingen. Daar het theorema van Boltzmann te fraai past in het beeld, dat wij van irreversibele processen hebben, is het de invoering van de dichtheidsfunctie die nader onder de loupe wordt genomen.

7. Ensembles. Theorema van Liouville

De beschrijving van een systeem door middel van de baan in de faseruimte van één enkel punt, dat het systeem karakteriseert, houdt in dat wij menen in principe de beginvoorwaarden te kunnen weten. Anders is het onmogelijk om uit te maken welke baan de juiste is, tenzij alle mogelijke verzamelingen beginvoorwaarden banen bepalen, die aanleiding geven tot dezelfde dichtheidsfunctie $\rho(p,q)$, in welk geval het voor de beschrijving van een systeem niets uitmaakt welke baan wij kiezen. Bij aanname van de Ergoden hypothese is dit zo.

Een belangrijk feit is echter dat het verloop in de tijd van het gemiddelde van een fysische grootheid, niet kan worden gegeven door (I.5). Van Gibbs is het idee afkomstig om daarom in de faseruimte Γ een verdeling van mogelijk karakteriserende punten aan te nemen (al eerder beschouwde Boltzmann verdelingen in de μ -ruimten, aangegeven in (I.1)). Een dergelijke verzameling punten in Γ noemt men een ensemble.

Teneinde de verdeling van deze punten in Γ te onderscheiden van de verdeling $\rho(p,q)$, die gedefinieerd werd aan de hand van de baan, die één enkel punt in Γ beschreef, zullen we deze verdeling aangeven met $D(p,q,t)$. $D(p,q,t)d\mathbf{p}d\mathbf{q}$ geeft aan de waarschijnlijkheid om het systeem ten tijde t aan te treffen in het volume-element $d\mathbf{p}d\mathbf{q}$, dat het punt (p,q) bevat. De normering is als in (I.6).

Het bestaan van een Poincaré cyclus voor de beweging van elk der punten van het ensemble is nu irrelevant. Het gedrag in de tijd van het gemiddelde van een bepaalde grootheid $f(p,q)$ kan nu worden vervolgd d.m.v.

$$\bar{f}(t) = \int_{\Gamma} f(p,q) D(p,q,t) d\mathbf{p}d\mathbf{q} . \quad (\text{I.10})$$

De studie van irreversibele processen is derhalve in essentie de studie van het gedrag van $D(p,q,t)$. Weet men hoe $D(p,q,t)$ naar een

evenwichtsverdeling van punten in Γ gaat, dan heeft men de sleutel tot de beschrijving van een irreversibel proces in handen. Het feit dat elk punt van het ensemble een quasiperiodieke beweging uitvoert heeft met dit eventuele naderen tot een evenwichtsverdeling niets te maken.

Daar de banen, die de punten van het ensemble beschrijven elkaar niet snijden, i.v.m. het eenduidig bepaald zijn van een baan, is er behoud van het aantal punten in het ensemble. Dit betekent, dat, bij aanname van continuüm van punten in Γ , voor de stroming van de punten de continuïteitsvergelijking, ontleend aan de hydrodynamica, geldt:

$$\frac{\partial D}{\partial t} = - \nabla \cdot D \vec{v} \quad . \quad (I.11)$$

Hierin is ∇ de bekende "nabla"-operator en $\vec{v}$ de snelheid in het punt (p,q). Duiden we de afgeleide naar t aan met een punt, dan is dus

$$\vec{v} = (\dot{p}_{11}, \dots, \dot{p}_{1f}, \dot{p}_{21}, \dots, \dot{p}_{Nf}, \dot{q}_{11}, \dots, \dot{q}_{Nf}) \quad .$$

Daar nu

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{v} &= \sum_{i=1}^f \sum_{m=1}^N \left(\frac{\partial \dot{p}_{im}}{\partial p_{im}} + \frac{\partial \dot{q}_{im}}{\partial q_{im}} \right) = \\ &= \sum_{i=1}^f \sum_{m=1}^N \left(- \frac{\partial^2 H}{\partial p_{im} \partial q_{im}} + \frac{\partial^2 H}{\partial q_{im} \partial p_{im}} \right) = 0 \quad , \end{aligned}$$

waarbij H de Hamiltonfunctie van het systeem is en gebruik is gemaakt van de Hamiltonvergelijkingen

$$\frac{\partial H}{\partial p_{im}} = \dot{q}_{im} \quad \text{en} \quad - \frac{\partial H}{\partial q_{im}} = \dot{p}_{im} \quad , \quad (I.12)$$

geldt dus

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial D}{\partial t} &= - D \vec{\nabla} \cdot \vec{v} - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} D = - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} D = \\
 &= - \sum_{i=1}^f \sum_{m=1}^N \left(\dot{p}_{im} \frac{\partial D}{\partial p_{im}} + \dot{q}_{im} \frac{\partial D}{\partial q_{im}} \right) = \\
 &= - \sum_{i=1}^f \sum_{m=1}^N \left(- \frac{\partial H}{\partial q_{im}} \frac{\partial D}{\partial p_{im}} + \frac{\partial H}{\partial p_{im}} \frac{\partial D}{\partial q_{im}} \right) = \\
 &= \{ H, D \} .
 \end{aligned} \tag{I.13}$$

De partiële afgeleide van D naar de tijd is dus gelijk aan het Poisson-haakje van H en D. Deze betrekking staat bekend als het theorema van Liouville. Men verifieert gemakkelijk, dat het theorema ook te formuleren is als

$$\frac{d D(p, q, t)}{dt} = 0 . \tag{I.14}$$

Uit deze laatste formulering ziet men dat de dichtheid langs een baan constant is.

8. Irreversibele processen

In 5 t/m 7 zijn enkele belangrijke begrippen en theorema's aangeroerd aan de hand van beschouwingen over irreversibele processen. Alvorens op de beschrijving van systemen in evenwicht in te gaan zullen wij nog enkele ontwikkelingen op het gebied van de irreversibele processen aanstippen.

Stel dat de begintoestand van een systeem gekarakteriseerd wordt door een verzameling punten in Γ , opeengehoopt in een bepaald gedeelte i.v.m. fysische bijcondities. Men stelle zich voor de punten in Γ die een gas karakteriseren, dat zich in een hoek van een overigens leeg vat bevindt. Het gas zal de ruimte opvullen en hiermede zal corresponderen een vervorming van het gebied in Γ , dat karakteriserende punten bevat, zó, dat ook in Γ een evenwichts-

verdeling zal ontstaan, corresponderende met de fysische evenwichtsverdeling van gas-deeltjes in het vat. Beschouwt men een gas met een constante totale energie, dan zullen de punten in Γ op een oppervlak liggen en een constante dichtheid op dit oppervlak zal de dichtheid van de evenwichtsverdeling zijn.

Het theorema van Liouville leert echter, dat de dichtheid langs een baan constant is, zodat een evenwichtsverdeling dan alleen kan optreden, als men niet al te kleine gebiedjes beschouwt ter bepaling van de dichtheid. Elk gebiedje in Γ (van mogelijk karakteriserende punten) zal, bij een naar evenwicht strevende verdeling, in de loop van de tijd doorkruist zijn door een aantal armen van de poliep, waartoe de oorspronkelijk opeengehoopte verzameling punten zich zal hebben ontwikkeld. Ehrenfest voerde een dergelijke grove dichtheid in (grobe Dichte, coarse-grained density). Definieert men nu analoog aan de uitdrukking H van Boltzmann, die gesteld was in termen van de snelheden in een snelheidsverdeling (I.9), een entropie in termen van grove dichtheden in een grove dichthedenverdeling, dan kan men bewijzen, dat de aldus gedefinieerde entropie toeneemt in de tijd. Echter is dan niet bekend op welke wijze. Dit kleine succesje op de weg naar de beschrijving van irreversibele processen, houdt direct verband met het theorema van Boltzmann (I.8, I.9).

Een afleiding van een vergelijking analoog aan de Boltzmann-vergelijking in termen van de waarschijnlijkheidsrekening is gegeven door Kac (zie lit. 3). Deze vergelijking heeft betrekking op een verdeling van punten in een onderruimte van Γ , nl. de ruimte opgespannen door de componenten van de impulsen. Bij aanname van identieke deeltjes in het systeem, komt dit neer op het beschouwen van een snelheidsverdeling in Γ in de zin van Gibbs (Boltzmann beschouwde een snelheidsverdeling van de deeltjes in het fysische systeem, d.w.z. eigenlijk één punt in Γ). Deze vergelijking van Kac staat bekend als de "Master"-vergelijking. Het gedrag van de "Master"-dichtheid wordt beschreven door een vergelijking, die gebruikt kan worden in plaats van de vergelijking van Liouville

(I.13). In welke zin deze "Master"-vergelijking een benadering is van de vergelijking van Liouville, is één van de belangrijke hangende problemen in de statistische mechanica. Met het eveneens zeer in de belangstelling staande onderzoek naar "de weg terug" van Liouville vergelijking naar Boltzmann vergelijking is een begin gemaakt door Born, Bogoliubov, Green, Kirkwood en Yvon.

9. Systemen in evenwicht. Microcanonisch ensemble

Beschouwen we systemen in evenwicht dan wordt het statistisch gemiddelde van een grootheid f gegeven door het analogon van (I.5) nl.

$$\bar{f} = \int_{\Gamma} f(p,q) D(p,q) dpdq \quad (I.15)$$

De dichtheidsfunctie $D(p,q)$, die we nader zullen beschouwen, hangt nu niet meer expliciet van t af.

Voor de beschrijving van een systeem met totale energie E_0 kunnen we ons, als reeds eerder gezegd, beperken tot een verdeling op een oppervlak in Γ van punten, die in overeenstemming zijn met een totale energie E_0 voor het systeem. We hebben dus te maken met een distributie van punten in Γ , geconcentreerd op een oppervlak.

Zoals we in 8 hebben besproken, is de dichtheid langs een baan constant i.v.m. het theorema van Liouville, maar kan een grove dichtheid mogelijk een beschrijving geven van de overgang naar een evenwichtsverdeling. Om een evenwicht te beschrijven, ligt het dan voor de hand om te zorgen, dat ook een dergelijke grove dichtheid constant is. Dit is te doen door als standaard ensemble te kiezen een ensemble met

$$D(p,q) = \text{Constante} \cdot \delta(E-E_0) \quad (I.16)$$

Een dergelijk ensemble heet microcanonisch ensemble. Heeft het systeem een totale impuls $\vec{P}_0$ of een totaal draaiimpuls $\vec{L}_0$ dan kunnen nog verdere centreringen worden aangebracht door factoren als

$\delta(\vec{P}-\vec{P}_0)$ en $\delta(L-L_0)$. Ter voorkoming van de moeilijkheden, die rijzen t.g.v. de deltafuncties, waarop wij niet zullen ingaan, beschouwt men veelal in Γ schillen bestaande uit punten die systemen karakteriseren waarvan de energie tussen E_0 en $E_0 + \Delta E_0$ ligt.

Door het doen van de keuze (I.16) voor het ensemble, neemt men aan dat alle punten op het oppervlak equivalent zijn voor het karakteriseren van het systeem. De constante in (I.16) is bepaald door de normering van $D(p,q)$ analoog aan (I.6) nl.

$$\int_{\Gamma} D(p,q) \, dpdq = 1 \quad . \quad (I.17)$$

Alvorens over te gaan tot het opstellen van een dichtheid in Γ , geschikt voor de beschrijving van een systeem, waarvan de energie kleine fluctuaties vertoont, hetgeen een vrijwat reëlere beschrijving van een systeem in evenwicht is (bijv. een systeem in een thermostaat), willen we nog even aanknopen bij wat gezegd is in 6 en 8.

In verband met (I.8), vatte Boltzmann de grootheid H als negatieve entropie op. Het analogon van $-H$ in de ensemble theorie is de uitdrukking

$$\Sigma = - \int_{\Gamma} D(p,q) \log D(p,q) \, dpdq \quad . \quad (I.18)$$

Vergelijken we (I.18) met (I.15), dan zien we, dat we Σ kunnen schrijven als

$$\Sigma = - \overline{\log D(p,q)} \quad . \quad (I.19)$$

Het is dit verband dat ons doet zien hoe de verbinding tot stand te brengen is tussen de "microscopische" beschrijving van een systeem d.m.v. de dichtheid in de faseruimte en de "macroscopische" beschrijving van een systeem in termen van thermodynamische grootheden.

Voor een systeem besloten in een constant volume E , stelt men in

de thermodynamica voor een grootheid Σ , die men als entropie opvat

$$\frac{d\Sigma}{dE} = \frac{1}{\Theta} , \quad (I.20)$$

waarbij Θ de absolute temperatuur genoemd wordt. Omdat de entropie een dimensieloze grootheid is, voert men de naar Boltzmann genoemde constante k in via

$$\Theta = kT . \quad (I.21)$$

T wordt dan in graden Kelvin gemeten. Θ had de dimensie van een energie. Definieert men de entropie nu als

$$S = k \log \bar{D} , \quad (I.22)$$

dan is de betrekking (I.20) de bekende relatie

$$dE = T dS , \quad (I.23)$$

voor een systeem met constant volume.

10. Canonisch ensemble

Uit de betrekking (I.23), die voor een systeem met constante energie E_0 irrelevant is, kan men voor een constante dichtheid op het oppervlak wegens (I.22) besluiten tot

$$E_0 = - kT \log \bar{D} + \text{Const.} = - kT \log \bar{D} + \text{Const.} ,$$

en hieruit tot de gekunstelde betrekking

$$D(p,q) = \bar{D}(p,q) = \text{Const.} e^{-\frac{E_0}{kT}} \delta(E-E_0) . \quad (I.24)$$

Laat men nu de eis vallen dat de punten in Γ een systeem met energie E_0 moeten karakteriseren, dan kan men een verdeling van punten in Γ beschouwen, zó, dat op elk "energie-oppervlak" een verdeling

bestaat evenredig aan de verdeling in een microcanonisch ensemble. D.w.z. men stelt als dichtheid van een z.g. Gibbs distributie van punten in Γ

$$D(p,q) = \text{Const.} \cdot e^{-\frac{E(p,q)}{kT}} \quad (I.25)$$

Een dergelijk ensemble van punten in Γ heet een canonisch ensemble. Tot de dichtheid, die hier gesteld wordt, is natuurlijk niet te besluiten op grond van de schrijfwijze (I.24) voor de dichtheid van het microcanonisch ensemble. Deze schrijfwijze is alleen gebruikt om het verband tussen de dichtheden van beide ensembles aan te geven.

Beschouwt men nu de verdeling van de punten in Γ wat betreft de impulsen (i.e. de verdeling over de snelheden, als alle deeltjes van het systeem, bijv. een gas, dezelfde massa m bezitten), dan is de waarschijnlijkheid dw_v om een deeltje aan te treffen met snelheden corresponderend met impulsen tussen p en $p+dp$, gegeven door

$$dw_v = f \cdot \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] dv ,$$

waarbij $dv = dp/m^3$. De factor f is te verkrijgen uit de normering. Voor deze waarschijnlijkheidsverdeling der snelheden vindt men dan

$$dw_v = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] dv \quad (I.26)$$

Dit is de bekende Maxwell-Boltzmann snelheidsverdeling voor de moleculen in een gas. De keuze van (I.25) voor de dichtheid van een canonisch ensemble, kan men nu verdedigen door te wijzen op het feit dat alleen voor deze verdeling der snelheden in het theorema van Boltzmann (I.8, I.9) het gelijkteken geldt.

11. Partitiefunctie

Het verband tussen de microscopische beschrijving van een systeem d.m.v. de dichtheidsfunctie van het canonisch ensemble en de macroscopische beschrijving d.m.v. thermodynamische grootheden wordt gelegd door de substitutie van de Gibbs-distributie (I.25) in het reeds in 9 genoemde verband

$$S = - k \overline{\log D(p,q)} .$$

We vinden

$$S = - k \log \text{Const.} + \frac{\overline{E}}{T} ,$$

ofwel

$$\overline{E} - TS = F = kT \log \text{Const.} . \quad (\text{I.27})$$

F is de z.g. vrije energie van het systeem. Uit de normalisatie van $D(p,q)$ volgt nu

$$e^{\frac{F}{kT}} \int_{\Gamma} \exp \left[- E(p,q)/kT \right] dpdq = 1 ,$$

zodat

$$F = - kT \log \int_{\Gamma} \exp \left[- E(p,q)/kT \right] dpdq . \quad (\text{I.28})$$

Uit de vrije energie F zijn de andere thermodynamische grootheden direct af te leiden. Het fundamentele belang van de kennis van $D(p,q)$ voor de beschrijving van een systeem komt dus tot uiting in (I.28). De mogelijkheid om een systeem te beschrijven is equivalent aan de mogelijkheid de functie

$$Z = \int_{\Gamma} \exp \left[- E(p,q)/kT \right] dpdq \quad (\text{I.29})$$

te berekenen. Deze fundamentele grootheid Z wordt de partitiefunctie van het canonisch ensemble genoemd. Dergelijke partitie-

functies zijn ook te definiëren voor het microcanonisch ensemble, dat verder niet ter sprake komt, en voor het z.g. macrocanonisch ensemble, dat eveneens buiten onze beschouwingen blijft.

12. Statistische quantummechanica

Alvorens ons verder bezig te houden met de bestudering van partitiefuncties, zullen we een verdere afbakening geven van het probleemgebied dat wij uiteindelijk wensen te behandelen. Door ons te beperken tot stationaire systemen hebben wij reeds een belangrijk deel der statistische mechanica buitengesloten. Ook de statistische quantummechanica zal worden buitengesloten, maar zoals bij het stellen van het Ising probleem zal blijken, is het noodzakelijk te refereren aan een enkel deel van het formularium van de statistische quantummechanica. Bovendien zijn de gevolgen voor de statistische beschrijving van het feit, dat een systeem quantummechanisch is i.p.v. klassiek mechanisch, belangrijk genoeg om althans summier behandeld te worden.

Als een quantummechanisch systeem zich kan bevinden in een eindig of oneindig aantal discrete toestanden, die we zullen aangeven met een index m of $n=1,2,3,\dots$ etc., dan zal het systeem beschreven worden door een golf functie

$$\Psi = \sum_n c_n \varphi_n(q) , \quad (I.30)$$

waarbij de c_n 's coëfficiënten zijn en $\varphi_n(q)$ de genormeerde eigenfuncties van bijv. de energieoperator (Hamiltoniaan) van het systeem bij de eigenwaarden E_n .

Het quantummechanisch gemiddelde van een grootheid f is dan zoals bekend:

$$\langle f \rangle = \int \Psi^* f_{op} \Psi dq , \quad (I.31)$$

waarbij Ψ^* de complex toegevoegde functie van Ψ is en f_{op} de

operator toegevoegd aan f . Met andere woorden

$$\langle f \rangle = \sum_m \sum_n c_n^* c_m f_{nm} = \sum_m \sum_n D_{mn} f_{nm} \quad (\text{I.32})$$

met

$$f_{nm} = \int \varphi_n^*(q) f_{\text{op}} \varphi_m(q) dq \quad (\text{I.33})$$

De grootheden D_{mn} , die in het algemeen van de tijdsparameter t afhangen, vormen de elementen van een matrix D en de grootheden f_{nm} de elementen van een matrix f . De dimensie van deze matrices is gelijk aan het aantal toestanden, waarin het systeem zich kan bevinden. Voor het quantummechanisch gemiddelde van f vinden we dus

$$\langle f \rangle = \sum_n (Df)_{nn} = \text{Sp } Df \quad (\text{I.34})$$

De grootheden D_{nn} wordt geïnterpreteerd als de waarschijnlijkheid om het systeem in de toestand n aan te treffen. Derhalve geldt de normering

$$\sum_n c_n^* c_n = \text{Sp } D = 1 \quad (\text{I.35})$$

Deze normering van de waarschijnlijkheden normeert ook de golf-functie ψ .

Tot zover hebben wij alleen gesproken over het quantummechanisch gemiddelde van een grootheid, over de z.g. verwachtingswaarde van die grootheid. Willen we nu ook bij een quantummechanisch beschreven systeem een statistische middeling uitvoeren, dan rijst de vraag waar de analogie zijn van de dichtheidsfunctie en de partitiefunctie. Dat men na het invoeren van een quantummechanisch gemiddelde ook een statistisch gemiddelde wil beschouwen, vindt zijn oorzaak in het feit dat het systeem zich weliswaar in een of andere toestand bevindt, die beschreven wordt door de golf-functie ψ , maar deze golf-functie slechts in zoverre bepaald is als de bij-

condities van de partiële differentiaalvergelijking (bijv. de Schrödinger vergelijking), waaraan ψ moet voldoen, bepaald zijn. Deze bijcondities zijn even complex als de beginvoorwaarden voor het systeem dat klassiek mechanisch beschreven wordt.

De interpretatie van $D_n \equiv D_{nn}$ als waarschijnlijkheid leidt tot een definitie van het statistisch gemiddelde van een grootheid f als

$$\bar{f} = \sum_n D_n f_{nn} \quad (I.36)$$

In plaats van met een dichtheidsfunctie $D(p,q)$ hebben wij nu te maken met een dichtheidsmatrix D . Het quantummechanische analogon van de vergelijking van Liouville is de uitdrukking voor de tijdsafgeleide van D , nu opgevat als D_{op} , welke operator niet expliciet van t afhangt,

$$\dot{D}_{op} = \frac{i}{\hbar} (E_{op} D_{op} - D_{op} E_{op}) = \frac{i}{\hbar} [E_{op}, D_{op}] \quad (I.37)$$

waarbij E_{op} de Hamiltoniaan van het systeem is en $\hbar$ de constante van Planck gedeeld door 2π . D_{op} is toegevoegd aan een constante van beweging als de commutator van D_{op} met E_{op} (het quantummechanisch analogon van de Poissonhaakjes) nul is. Dan echter is D_{op} een diagonaal matrix in de z.g. energierepresentatie, d.w.z. als men de elementen van D_{op} definieert als

$$D_{m,n} = \int \varphi_n^*(q) \varphi_m(q) c_n^* c_m dq = c_n^* c_m \delta(n,m) \quad (I.38)$$

waarbij $\delta(n,m)$ het bekende Kronecker δ -symbool is en gebruik gemaakt is van de orthonormaliteit van de eigenfuncties φ_n van E_{op} . Deze definitie is nog niet geheel het analogon van de dichtheidsfunctie van een ensemble. Men refereert nl. d.m.v. de coëfficiënten c_m en c_n aan een bepaalde toestandsfunctie ψ en verleent daarmee verschillende waarschijnlijkheden aan de energietoestanden. Zo men al het analogon van de dichtheidsfunctie van het microcanonisch ensemble wenst te geven, dan dient men toch een bepaald

energieniveau E_0 te kiezen en dit brengt met zich mee, dat alleen bij ontaarding van dit niveau een niet-triviale dichtheidsmatrix op te stellen is. Analoog aan de keuze van een standaardverdeling in Γ , dienen daarenboven de coëfficiënten c_i gelijk te zijn voor de definitie van een standaard dichtheidsmatrix. Wij zullen echter slechts ingaan op het canonisch ensemble, omdat bij het Ising probleem van een dergelijk ensemble sprake is. Het natuurlijke analogon van de partitiefunctie (I.29) is, daar wij nu met discrete energieniveaux te maken hebben,

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (I.39)$$

waarbij E_n de, niet ontaarde, energieniveaux van het systeem zijn. Het zal daarom niemand verbazen, dat de definitie van de dichtheidsmatrix voor een quantummechanisch canonisch ensemble nu is

$$D_{mn} = \int \varphi_n^*(q) e^{-\frac{E_{op}}{kT}} \varphi_m(q) dq. \quad (I.40)$$

De partitiefunctie, ook wel toestandssom genoemd, wordt gedefinieerd als

$$Z = \sum_n D_{nn}. \quad (I.41)$$

Zijn φ_n en φ_m eigenfuncties van E_{op} , dan is de dichtheidsmatrix diagonaal en voor (I.41) vinden we (I.39) terug,

Er zij opgemerkt, dat de uitdrukkingen (I.29) en (I.41) in werkelijkheid nog voorzien zijn van getalfactoren. Deze zijn afhankelijk o.a. van het aantal deeltjes waaruit het systeem bestaat en hebben o.a. te maken met de onderscheidbaarheid van de elementen van het systeem. Hierop zullen wij niet ingaan. Ook de belangrijke problemen, die verband houden met het wel resp. niet mogelijk zijn dat twee elementen zich in precies dezelfde toestand bevinden

(d.w.z. het niet resp. wel geldig zijn van het uitsluitingsprincipe van Pauli), zullen niet aangeroerd worden.

13. Configurationele partitiefunctie

In de partitiefunctie van het canonisch ensemble komt de energie van het te beschrijven systeem voor als functie $E(p,q)$ of als operator E_{op} . Het is met betrekking tot de energie, dat wij ons probleemgebied verder zullen inperken.

De splitsing in een kinetisch deel $E_K(p)$ en een potentieel deel $E_P(q)$ is alleen mogelijk in het klassiek mechanische geval, omdat de opsplitsing in het geval dat wij met $E_{K op}$ en $E_{P op}$ te maken hebben niet eenduidig bepaald is, daar beide operatoren niet commuteren. We zullen ons beperken tot het klassiek mechanische geval. Voor een één-atomig gas van N identieke deeltjes met massa m is bijv.

$$E_K = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad \text{en} \quad E_P = V(q) \quad . \quad (I.42)$$

$V(q)$ is de interactie-energie van de deeltjes onderling, welke alleen afhankelijk wordt verondersteld van de plaats van de deeltjes t.o.v. elkaar. Voor $V(q)$ kunnen verschillende aannamen worden gemaakt.

De partitiefunctie (I.29) is nu te splitsen in twee factoren als volgt:

$$Z = \int_{\Gamma_1} \exp \left[- \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2mkT} \right] dp \cdot \int_{\Gamma_2} \exp [- V(q)] dq \quad , \quad (I.43)$$

waarbij Γ_1 en Γ_2 deelruimten van Γ zijn van dimensie $3N$. De tweede factor in Z heet het configurationele deel van de partitiefunctie, ook wel configurationele partitiefunctie genoemd.

Dit configurationele deel van de partitiefunctie is irrelevant als $V(q) \equiv 0$, d.w.z. als er geen interactie is tussen de deeltjes, dus

als we te maken hebben met een z.g. ideaal gas. De berekening van de eerste factor is gemakkelijk. Ook als er andere vrijheidsgraden zijn dan de mogelijkheden van translatie, zoals bijv. de mogelijkheden van rotatie van de deeltjes, is de eerste factor een integraal van hetzelfde eenvoudige type.

De berekening van Z wordt ogenblikkelijk zeer veel moeilijker, als $V(q)$ niet nul is, in welk geval we dus in ons voorbeeld met een niet-ideaal gas te maken hebben.

Zitten de deeltjes vast in een rooster, dan is $E_K(p) \equiv 0$ en is onze zorg enkel en alleen bepaald tot het berekenen van het configuratiele deel. Dit deel is dan echter geen integraal maar is een som van het type (I.39). Het Ising probleem is het probleem een dergelijke toestandssom uit te rekenen bij nog nader te omschrijven vorm van $V(q)$.

14. Overgangen

Wij zullen ons dus bezighouden met het berekenen van het configuratiele deel van een partitiefunctie. Voor het beschrijven van een systeem is dit de enig relevante bezigheid nu het formalisme eenmaal opgesteld is. Het is echter weinig interessant een beschrijving te geven van bijv. een gas in evenwicht bij een bepaalde druk, een bepaald volume en een bepaalde temperatuur. Dit is nl. net zo interessant als het bekijken van een scène in een toneelstuk waarbij alle figuren in een bepaalde stemming verkeren, een stemming die echter niet verandert, ook niet als de acteurs van plaats veranderen. Het wordt pas leuk als de stemming op het toneel daalt en het vrolijk gewirwar van de figuren aldaar plaats maakt voor een verzameling van vechtende groepen, bestaande uit aan elkaar sjoerende personen, of als bij het stijgen van de stemming in de zaal de gerichtheid op het toneel plaats maakt voor een ordeloze danspartij. Men neme mij niet kwalijk als ik zeg, dat dergelijke overgangen de moeite van het bekijken waard zijn. Het is namelijk op de analoga van dergelijke overgangen, dat wij onze aandacht zullen concentreren.

Men maakt onderscheid tussen twee soorten overgangen in de statistische mechanica. In eerste instantie zou men overgangen van de eerste soort kunnen definiëren als faseovergangen, die niet gepaard gaan met een verdwijnen of ontstaan van een bepaalde ordening van de elementen van het systeem, en overgangen van de tweede soort als die, waarbij dat wel het geval is. De condensatie van gassen is dan een voorbeeld van een eerste orde overgang. De overgang die een ferromagneet bij verhitten vertoont, nl. het verloren gaan van het magnetisme, dat kwalitatief verklaard wordt door te zeggen dat de ordening van de atomaire spins verstoord wordt door de warmtebeweging, is dan een voorbeeld van een tweede orde overgang. Het smelten van een vaste stof is dan echter ook een tweede orde overgang, terwijl toch thermodynamisch een geheel ander gedrag wordt waargenomen dan bij de ferromagneet.

Stelt men met Ehrenfest het thermodynamisch gedrag op de eerste plaats, dan is een definitie te geven aan de hand van de z.g. thermodynamische potentiaal

$$G = E - TS + PV \quad , \quad (I.44)$$

waarbij P en V resp. de druk en het volume van het systeem aangeven. Bestaat het systeem uit N-deeltjes, dan is de inwendige energie per deeltje

$$\frac{E}{N} = \frac{G}{N} - \frac{T}{N} \frac{\partial G}{\partial T} - P \frac{\partial G}{\partial P} = \mu - T \frac{\partial \mu}{\partial T} - P \frac{\partial \mu}{\partial P} \quad . \quad (I.45)$$

μ is de thermodynamische potentiaal per deeltje.

De definities zijn nu als volgt:

- a) Eerste orde overgangen zijn overgangen waarbij $\frac{\partial \mu}{\partial T}$ en $\frac{\partial \mu}{\partial P}$ discontinuïteiten vertonen.
- b) Tweede orde overgangen zijn overgangen waarbij de energie continu verandert, doch tweede afgeleiden van de thermodynamische potentiaal discontinuïteiten of singulariteiten vertonen.

In geval a) treden dan bijv. condensatiewarmte of smeltwarmte etc. op. Het smelten van een vaste stof is nu een eerste orde overgang, ondanks het verloren gaan van ordening.

Het verlies van magnetisme van een ferromagneet is een tweede orde overgang, want deze overgang gaat gepaard met een piek in de experimentele curve van de soortelijke warmte bij constant volume c_v als functie van de temperatuur, bij een temperatuur die het Curie-punt genoemd wordt. De gedaante van de curve is die van de Griekse letter lambda. Bijgevolg spreekt men ook wel van een λ -punt.

Overgangen van de eerste orde vormen een groot probleemgebied in de statistische mechanica. Het berekenen van de partitiefunctie van een niet-ideaal gas bij bepaalde aannamen betreffende $V(q)$ is een belangrijk stuk theorie, waarbij vooral de naam van Mayer genoemd dient te worden. Dergelijke berekeningen geven echter slechts een adequate beschrijving van voornamelijk het kwalitatieve karakter van de overgang van gas naar vloeistof. Een model van een vloeistof en daarmee de mogelijkheid tot beschrijving van de vloeistoffase ontbreekt.

We kunnen niet zonder meer stellen, dat we ons bezig zullen houden met tweede orde overgangen, of beter gezegd met de modellen voor systemen die een dergelijke overgang vertonen, daar wij immers voor $V(q)$ nog een keuze zullen maken. Bovendien zijn er ook tweede orde overgangen bekend, eveneens bij z.g. λ -punten, bij verschijnselen die voornamelijk op te vatten zijn als quantumeffecten, nl. verschijnselen als bijv. superfluiditeit en supergeleiding. Van de behandeling van de quantumstatistische modellen voor dergelijke zeer interessante verschijnselen hebben we reeds afgezien. Voor de andere tweede orde overgangen, die voornamelijk verband houden met het veranderen of verdwijnen van ordeningen in het beschouwde systeem, is er maar één mathematisch enigermate hanteerbaar model, dat in elk geval kwalitatief een betrouwbare beschrijving geeft van dergelijke z.g. orde-wanorde problemen en wel voor beide fasen betrokken bij de overgang. Dit model is het Ising model. Het berekenen van de partitiefunctie van het Ising model voor een bepaald

systeem staat bekend als het Ising probleem voor dat systeem. Hopende, dat men zich enigszins een beeld heeft kunnen vormen van de plaats van het Ising probleem in de statistische mechanica, besluiten wij deze inleiding.

Literatuur

1. P.R. Halmos, Lectures on Ergodic Theory; Math. Soc. of Japan. (1956).
2. M. Kac, Probability and Related Topics in Physical Sciences.
3. M. Kac, Third Berkeley Symp. on Math. Stat. and Prob.; Vol. III, p. 171.

II. Probleemstelling. Enige belangrijke methoden

1. Ising model

In 1925 publiceerde Ernst Ising een artikel, waarin hij een model invoerde voor een ferromagneet. Hij beschouwde een lineaire keten van elementaire "magneten" op onderling gelijke afstanden. Hij nam aan dat deze magneten slechts in wisselwerking stonden met nabuurmagneten en verder dat er slechts twee waarden waren voor de interactieenergie tussen nabuurmagneten, voor elk nabuurpaar dezelfde waarden. Het beeld van een ferromagneet als een verzameling elementaire magneten houdt in, dat deze vooralsnog verschillende standen in kunnen nemen. Zo men al aan magnetische dipolen denkt, dan is de aanname dus, dat deze slechts op twee manieren t.o.v. elkaar kunnen staan, bijv. gelijk of tegengesteld gericht langs de keten.

Teneinde een idee te krijgen van de waarde van deze aannamen, willen we een meer realistisch beeld geven van de interacties verantwoordelijk voor het verschijnsel ferromagnetisme. De wisselwerking tussen atomen in een magneet is er hoofdzakelijk een tussen electronen. Deze electronen hebben een magnetisch moment, dat verantwoordelijk gesteld wordt voor het magnetisme. De quantummechanisch beschreven interactieenergie staat bekend als "Austausch"-energie. In het z.g. Heisenberg model neemt men nu aan dat deze energie slechts groot is voor naburige atomen en dat de mogelijke waarden van de interactie-energie de eigenwaarden van de "Austausch"-energie operator zijn. Het Heisenberg model, dat zeker in beginsel realistischer is dan het Ising model, is echter dermate gecompliceerd, dat men niet aan benaderingen ontkomt, terwijl ook andere bezwaren tegen het Heisenberg model zijn ingebracht (zie lit. 4. pag. 64). Gezien nu in het licht van het feit, dat op goede gronden aangenomen kan worden dat de "Austausch"-energie slechts groot is voor naburige atomen, is de eerste aanname van Ising niet onbevredigend. Ook de "quanteus" aandoende tweede aanname is niet van enige zin ontbloot.

Er is nog een andere lans te breken voor het Ising model. Dit model is namelijk niet alleen voor het ferromagnetisme van belang. Er zijn vrij wat problemen, die tot een behandeling voeren m.b.v. een model, dat in essentie het Ising model is en met een probleemstelling die in essentie die van het Ising probleem is.

Vooralsnog hebben wij gesproken over een lineaire keten, een z.g. eendimensionaal Ising model. We zullen niet meer van elementaire magneten spreken, maar de historisch gegroeide conventie aanhouden en spreken van elementen die twee mogelijke "spins" kunnen hebben, aan te geven door bijv. twee getallen. Men kan dan zeggen dat een van de beide waarden van de interactieenergie correspondeert met gelijke spins en de andere met tegengestelde spins. Voor de getallen kiest men met name $+1$ en -1 , wat niet noodzakelijk maar wel het handigst is.

We kunnen nu overgaan tot de volgende definitie:

Een Ising model is een ordening van elementen in een rooster, waarbij is aangegeven welke elementen als naaste burens moeten worden beschouwd, terwijl de beide aannamen voor de lineaire keten worden overgenomen, onder het voorbehoud dat de interactieenergie voor nabuurparen niet persé dezelfde waarden behoeft aan te nemen voor elk nabuurpaar.

Afhankelijk van het feit of het rooster twee- of driedimensionaal is spreekt men van een twee- of driedimensionaal Ising model. Wij zullen verder altijd spreken van deze modellen in de speciale gevallen, dat de ordening der elementen een kwadratisch resp. kubisch rooster oplevert.

2. Ising probleem

Na het invoeren van het begrip Ising model, kunnen we het Ising probleem stellen. De elementen van het rooster vormen een systeem waarvan de totale energie verschillende waarden E_n ($n = 1, 2, 3, \dots, N$) zal kunnen aannemen, afhankelijk van de spintoestanden der elementen.

Deze energieniveaus zullen discreet zijn, sommige zullen samenvallen, en het thermodynamische gedrag van het systeem zal derhalve te berekenen zijn uit de partitiefunctie van het systeem, die een toestands-

som is als gegeven door (I.39) nl.

$$Z = \sum_{n=1}^N \exp \left[-E_n / KT \right]. \quad (\text{I.39})$$

Hier zij opgemerkt, dat er slechts een potentieel deel van de energie aanwezig is. Vergelijken we met (I.42), dan is $E_k = 0$, $E_p = E_n$ en i.p.v. de integratie over q in (I.43) hebben we nu een sommatie over n . Het berekenen van deze toestandssom voor een Ising model staat bekend als het Ising probleem voor dat model. Wij hebben reeds gezegd ons te zullen beperken tot kwadratische en kubische roosters. Er zijn in dergelijke roosters twee resp. drie richtingen aan te geven. De waarden van de interactieenergie tussen nabuurparen zal voor alle paren in een bepaalde richting gelijk worden genomen, doch niet noodzakelijkerwijs voor alle richtingen gelijk. Tevens zal worden aangenomen, dat er geen andere interacties dan die tussen nabuurparen zijn, in welke gevallen men ook wel van een Ising model spreekt. Door deze beperkingen is het nu mogelijk om zonder meer te spreken van het Ising probleem in een, twee of drie dimensies. Men kan nog slechts onderscheid maken ten aanzien van het wel of niet gelijk zijn van de interacties in de verschillende richtingen en ten aanzien van de grootte van de interactie-energieën.

Alvorens te beginnen met het bespreken van enkele methoden gebruikt bij het benaderen van het Ising probleem, zij oppervlakkig verteld wat tot dusver is bereikt. Het probleem in een dimensie is opgelost, ook bij aanwezigheid van uitwendige invloeden zoals bijv. een uitwendig (magnetisch) veld in wisselwerking met de elementen. Dit is reeds door Ising zelf gedaan (zie lit. 5). Bij afwezigheid van een uitwendig veld bleek er geen spontane magnetisatie te bestaan. We herinneren eraan, dat het bestaan van spontane magnetisatie van bijv. ijzeren het verdwijnen ervan bij verhitting tot de Curietemperatuur de fenomenologische achtergrond vormen van het Ising probleem. Ising trok de foute conclusie, dat ook de twee- en driedimensionale modellen geen spontane magnetisatie zouden vertonen. De mogelijkheid van het bestaan van spontane magnetisatie voor een tweedimensionaal model werd in 1936 aangetoond door

Peierls (zie lit. 6). Het probleem in twee dimensies is opgelost maar voor de toestandssom van het driedimensionale model is geen gesloten uitdrukking gevonden, die zich leent voor een berekening van thermodynamische grootheden. Wel zijn approximaties bekend in de vorm van enige termen van een reeksontwikkeling. Bij aanwezigheid van een uitwendig veld staat ook het probleem in twee dimensies nog open. Daar de primaire verschijnselen echter optreden zonder dat een uitwendig veld aanwezig is, is er één Ising probleem, dat, in het kader van de restricties die gemaakt zijn, verdient het Ising probleem genoemd te worden, nl. het berekenen van de toestandssom voor het driedimensionale Ising model.

3. Formulering. Faseruimte

Onafhankelijk van het feit dat we met een één-, twee- of driedimensionaal model te maken hebben, kan het probleem als volgt geformuleerd worden. Stel een rooster bestaat uit N elementen. Elk van deze elementen heeft een "spin" $\sigma^{(n)}$ ($n = 1, 2, \dots, N$), die de waarden $+1$ en -1 kan aannemen. De interactieenergie $E(\sigma^{(i)}, \sigma^{(j)})$ tussen twee nabuurelementen met spins $\sigma^{(i)}$ en $\sigma^{(j)}$ hangt af van de waarden der spins en wordt vastgelegd door

$$E(1,1) = E(-1, -1) = -E(1,-1) = -E(-1, 1) = -J, \quad (\text{II.1})$$

voor een bepaalde richting. Voor andere richtingen in het rooster kan de absolute waarde van deze energie J' en J'' zijn. Ter vereenvoudiging voert men in de grootheden

$$H = J/KT, \quad H' = J'/KT, \quad H'' = J''/KT. \quad (\text{II.2})$$

Mogelijke waarden voor de bijdrage $H_{n,b.p.}$ van nabuurparen tot de exponent $-E_n/KT$ in (I.39) zijn $\pm H$, $\pm H'$ en $\pm H''$. Deze exponent is te schrijven als

$$\sum_{\{n,b.p.\}} H_{n,b.p.},$$

en het Ising probleem is de berekening van

$$Z = \sum_{\{\sigma^{(1)}_{\pm 1}, \sigma^{(2)}_{\pm 1}, \dots, \sigma^{(N)}_{\pm 1}\}} \exp \left[\sum_{\text{n.b.p.}} H_{\text{n.b.p.}} \right] \quad (\text{II.3})$$

Het is interessant om voor een Ising rooster bestaande uit N elementen de faseruimte te beschouwen. Daar elk element zich in twee toestanden kan bevinden, zijn er 2^N mogelijk karakteriserende punten. Deze liggen in een N-dimensionale ruimte, daar de deelruimte μ_1 t.e.m. μ_N een-dimensionaal zijn. In elk der μ -ruimten zijn er twee coördinaten die voor karakterisering in aanmerking komen, nl. de coördinaten +1 en -1. De mogelijk karakteriserende punten liggen dus alle op een afstand $\sqrt{N}$ van de oorsprong van de faseruimte. Dit ter aanvulling op wat reeds gezegd is in I.3.

Het ligt nu voor de hand om de formule (II.3) te beschouwen en te zien wat er tot dusver aan deze formule is gerekend en dan te beginnen met de berekening van Ising voor het ééndimensionale model. Echter is de methode die Ising gevolgd heeft slechts van historisch belang, Het probleem in een dimensie is op een enkele bladzijde te behandelen, mits men een geschikte methode kiest. Deze methode is echter het resultaat van een ontwikkeling in de methode van aanpak, die tot dusver culmineerde in de behandeling van het probleem in twee dimensies zoals die gegeven is door Onsager in 1944 (zie lit. 7). Het is op deze ontwikkeling in de methode, die wij het best de ontwikkeling van de matrix-methode kunnen noemen, dat wij voornamelijk onze aandacht zullen richten. Het is de bedoeling om door het aanduiden van de m.i. belangrijkste stappen in deze ontwikkeling een uitzicht te geven op het probleem in drie dimensies. Het probleem in een dimensie zal en passant worden behandeld.

4. De combinatorische methode

Het is ondoenlijk om in het kader van deze voordrachten tijd te besteden aan de verschillende pogingen, die tussen 1925 en 1944 gedaan zijn om de toestandssom voor een tweedimensionaal Ising rooster te berekenen en waarbij niet sprake is van een formulering in termen van matrices. Er zij daarom verwezen naar het ruim 200 bladzijden tellende overzichtsartikel van Domb (zie lit. 4), waarin op toch nog summiere wijze de belangrijkste wapenfeiten uit de geschiedenis van het Ising probleem staan vermeld.

Het belangrijkste alternatief van de methode waarbij het probleem in termen van matrices wordt geformuleerd is de z.g. combinatorische methode. Deze methode is door Kac en Ward ontwikkeld naar een idee van van der Waerden (zie lit. 8). Het werk van Kac en Ward dateert van 1952 en is om twee redenen zeer belangrijk. Ten eerste is een rigoureuze behandeling van het probleem in twee dimensies mogelijk gebleken en ten tweede leent deze methode zich in beperkte mate voor een behandeling van het probleem in drie dimensies. Zij levert daar een benaderende oplossing, waar de matrixmethoden tot dusver verstek hebben laten gaan. Men kan wel stellen, dat in verband met de tweede genoemde reden het werk aan het Ising probleem zich op het moment hoofdzakelijk bepaalt tot het vervolmaken van de combinatorische methode. Het is daarom wel gewenst om in elk geval de opzet van deze methode te behandelen.

Voor een kwadratisch roosternemen we voor de afkortingen gedefinieerd in (II.2) aan dat

$$H = H' \quad . \quad (II.4)$$

Deze beperking is niet noodzakelijk. De uitdrukking voor Z in (II.3) is nu zeer eenvoudig te schrijven. De sommatie over de waarden van de spins van de N rooster elementen duiden we aan met $\sum_{\{s\}}$. Als het i -de en het j -de element van het rooster buren zijn, dan is de sommatie over nabuurparen aan te geven met $\sum_{(i,j)}$ en krijgen we voor de toestandssom

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[H \sum_{(i,j)} \sigma^{(i)} \sigma^{(j)} \right]. \quad (\text{II.5})$$

Daar nu de exponent in (II.5) te herleiden is volgens

$$\begin{aligned} \exp \left[H \sigma^{(i)} \sigma^{(j)} \right] &= \text{ch } H + \sigma^{(i)} \sigma^{(j)} \text{sh } H = \\ &= \text{ch } H (1 + \sigma^{(i)} \sigma^{(j)} \text{th } H), \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

is de toestandssom te schrijven als

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{(i,j)} \text{ch } H (1 + \sigma^{(i)} \sigma^{(j)} \text{th } H) \quad (\text{II.7})$$

Er zijn N roosterelementen en alle elementen, behalve die aan de rand, bezitten 4 naaste burenen. Er zijn dus ten naaste bij $2N$ nabuurparen. Het aantal elementen met minder dan 4 buurelementen is van de orde $\sqrt{N}$. De toestandssom is dus te schrijven als

$$Z = (\text{ch } H)^{2N-0(\sqrt{N})} \sum_{\{\sigma\}} \prod_{(i,j)} [1 + \sigma^{(i)} \sigma^{(j)} \text{th } H] \quad (\text{II.8})$$

We merken nu het volgende op. Na uitvermenigvuldigen verkrijgen we een aantal termen achter het sommatieteken. Alle termen bezitten een even aantal factoren σ . Als in een term de factor $\sigma^{(i)}$ een oneven aantal malen voorkomt, dan levert de sommatie over de waarden $+1$ en -1 van $\sigma^{(i)}$ een annihilatie van termen op. Komt $\sigma^{(i)}$ een even aantal malen voor (0 wordt even gerekend), dan levert sommatie over $\sigma^{(i)}$ een verdubbeling van termen. Sommatie over alle spins levert een vermenigvuldiging van elke term met een factor 0 of 2^N , afhankelijk van het feit of een of meer der spinvariabelen in die term een oneven aantal malen voorkomt of niet. Stellen we $\text{th } H = W$, dan wordt de toestandssom

$$Z = 2^N (\text{ch } H)^{2N-0(\sqrt{N})} L_N(W), \quad (\text{II.9})$$

waarbij $L_N(W)$ een machtreeks in W is;

$$L_N(W) = \sum_{n=0}^{2N-0(\sqrt{N})} a_n W^n. \quad (\text{II.10})$$

Het probleem is nu teruggebracht tot het bepalen van de coëfficiënten a_n . De belangrijke opmerking is nu, dat voor elk roosterelement dat in een term vertegenwoordigd is door de bijbehorende spinvariabele, twee of vier interacties aan te wijzen zijn met naaste burenen, die eveneens in de term vertegenwoordigd zijn door een spinvariabele, die een even aantal malen voorkomt als factor. Voegt men nu aan elk paar naaste burenen dat vertegenwoordigd is een lijnstuk toe in het rooster, nl. het lijnstuk dat de elementen verbindt, dan ontstaan gesloten figuren. De coëfficiënt a_n is nu het aantal gesloten figuren, bestaande uit n lijnstukken, dat op het rooster kan worden aangebracht. Beschouwen we bijv. $n=4$, dan is het duidelijk, dat er slechts één gesloten figuur gevormd kan worden nl. een vierkant. Dit vierkant kan echter liggen op vele plaatsen op het rooster. Ter illustratie beschouwen we een schaakbord. Er zijn 81 "roosterpunten", doch maar 64 vierkanten. Neemt men aan dat de eindpunten van rijen en kolommen met elkaar in wisselwerking staan, men kan zich het rooster gewonden denken op een torus, dan zijn er 81 vierkanten. Deze aanname heeft dus het voordeel, dat elk element 4 naaste burenen heeft, hetgeen bijv. de exponent van ch.H in (II.9) vereenvoudigd tot $2N$.

Deze vereenvoudiging is bijzonder prettig voor berekeningen, en is voor een zeer groot rooster te verantwoorden door o.a. het volgende. Men is op grond van (I.28) voornamelijk geïnteresseerd in $\log Z_N$ en eigenlijk in het gemiddelde van deze grootheid per element van het rooster, d.w.z. in

$$\frac{1}{N} \log Z_N = f_N.$$

Daar N van de orde van het getal van Avogadro is, is het zinvol te werken met

$$\begin{aligned} f &= \lim_{N \rightarrow \infty} f_N = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log 2^N (\text{ch H})^{2N - O(\sqrt{N})} L_N(W) = \\ &= \log 2 + \lim_{N \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{O(\sqrt{N})}{2N} \right] \log (\text{ch H})^2 + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log L_N(W) = \\ &= \log 2 (\text{ch H})^2 + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log L_N(W). \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

We zien dat de randeffecten, die zich o.a. in de exponent van de ch H kenbaar maakten, althans daar te verwaarlozen zijn. Er dient wel opgemerkt te worden, dat de limietovergang noodzakelijk is, als men eist dat er singulariteiten optreden, zodat het model een goed model is van een systeem dat een tweede orde faseovergang vertoont.

Het is duidelijk, dat de gevolgde methode ook te gebruiken is voor het driedimensionale model. Elk element heeft nu 6 naaste burens en het aantal natuurplekken is dus ten naaste bij $3N$. Het aantal randelementen is van de orde $\sqrt[3]{N}$. Onder de aanname dat $H=H'=H''$ komt men op analoge wijze voor het driedimensionale model tot

$$f = \log 2(ch H)^3 + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log L_N'(W) \quad (II.13)$$

$L_N'(W)$ is weer een polynoom in W , en de coëfficiënten geven het aantal gesloten figuren, bestaande uit een bepaald even aantal lijnstukken, dat men in een kubisch rooster kan leggen. Voor het gemak kan ook hier weer aangenomen worden, dat eerste en laatste element van een rij in een der drie richtingen in wisselwerking staan.

De berekening van een gesloten uitdrukking voor het tweedimensionale model is gelukt, doch voor het driedimensionale model ontbreekt een dergelijke uitdrukking. De berekening van Kac en Ward was opgesteld naar aanleiding van bepaalde facetten van de reeds bekende exacte oplossing van f , in (II.12), zoals gegeven door Onsager.

Goede benaderingen voor het driedimensionale model zijn afgeleid o.a. d.m.v. de toepassing van de combinatorische methoden, die gebruikt zijn voor de behandeling van de condensatie van gassen zoals die is ontwikkeld door o.a. Mayer (zie I.14), Tot zover onze opmerkingen over de combinatorische methode.

5. Orde beschouwingen

Alvorens een begin te maken met de formulering van het Ising probleem in termen van matrices, zullen we aandacht schenken aan orde beschouwingen, zoals die o.a. gegeven zijn door Bethe in 1935 (zie lit. 9). Aan de betrekkingen (II.1) is te zien, dat buurelementen een voorkeur hebben om gelijkgericht te zijn. Als buurelementen +1 en +1 of -1 en -1 als spintoestanden hebben, is de interactieenergie lager dan wanneer de toestanden ongelijk teken hebben. Laten we het getal 1 weg voor de aanduiding van de spintoestanden, dan zijn de toestanden van een lineaire keten met een minimale energie als volgt aan te geven:

...+ + + + +... en ...- - - - -... .

Deze toestanden zijn in essentie dezelfde.

We kunnen zeggen, dat in deze ketens een volledige ordening aanwezig is. De spintoestand van een element bepaalt een voorkeurstoestand voor de spin van de buurelementen en deze op hun beurt weer een voorkeur voor de toestand van de elementen aan hun andere zijde etc.

Op deze wijze beïnvloed een element de spintoestand van een element op grotere afstand dan die tussen naaste burenen. We zeggen, dat er sprake is van lange-afstandsordening (long-distance order). Deze ordening is verbroken, zodra er een of meer elementen fout zitten. Zit naast een "+" een "-", dan zal er voor het andere buurelement van de "-" een voorkeur zijn om ook een spintoestand -1 te bezitten. De invloed van het "+" element over grotere afstand in de richting van het "-" element is genihileerd.

Voor het twee- en driedimensionale rooster ligt de zaak geheel anders. Daar bepalen immers meer naaste burenen de voorkeur van een element voor een bepaalde spintoestand.

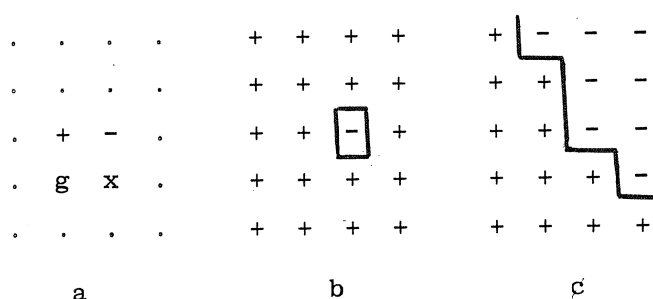


fig. 1

Stel in de, aan het artikel van Bethe ontleende, figuur 1a is gegeven in een tweedimensionaal kwadratisch rooster een paar + - . De voorkeur van het element x voor een bepaalde spintoestand hangt af van alle omgevende elementen. Het "+" -element bepaalt een voorkeur + voor element g en daarmee een voorkeur + voor element x. Het "-" -element daarentegen bepaalt een voorkeur - voor element x. Naast de mogelijkheid dat het "+" of het "-" element het enige "foute" element in het rooster is (fig. 1b), bestaat de mogelijkheid van een breuk in de ordening, lopende door het gehele rooster, als analogon van een dergelijke breuk in de lineaire keten (fig. 1c).

Belangrijk is nu, dat ondanks de aanwezigheid van een "fout" element een element dus invloed kan uitoefenen op de voorkeur van elementen op grotere afstand. Er is nog lange-afstandsordening. Daar constellaties met veel "breuklijnen" een hogere energie hebben dan die met weinig breuklijnen, zullen roosters als die in het Ising model bij lagere temperaturen een lange-afstandsordening vertonen, welke bij het stijgen van de temperatuur verloren zal gaan. Het is dit bestaan van lange-afstandsordening voor lage temperaturen en het verloren gaan ervan bij stijgen van de temperatuur, dat als het belangrijke inzicht wordt beschouwd met betrekking tot het bestaan van spontane magnetisatie bij een ferromagneet en het verloren gaan van deze magnetisatie bij stijgen van de temperatuur tot de Curietemperatuur.

De lange-afstandsordening is dus te definiëren als de waarschijnlijkheid om een element in een "+" of "-" -toestand aan te treffen, verminderd met de waarschijnlijkheid om dat element in een

"-" of "+" -toestand aan te treffen. D.w.z.

$$S = \left| \frac{N_{+-} - N_{-+}}{N_{++} + N_{--}} \right| \quad (\text{II.14})$$

waarbij N_{+} en N_{-} de aantallen elementen met "+" -spin resp. "-" -spin zijn. Voor $S = 1$ is er absolute ordening. Voor $S = 0$ is er absolute wanorde.

6. De methode van Kramers en Wannier

De orde beschouwingen gegeven in II.5, zijn niet alleen van belang voor een goed begrip van faseovergangen, maar zijn ook van historisch belang. De formulering in termen van matrices is namelijk m.i. een direct gevolg geweest van het feit, dat men vraagt naar de waarschijnlijkheid om een bepaald element in een bepaalde spintoestand aan te treffen. Gelijk ook in I.10 gebruik werd gemaakt van de interpretatie van de dichtheidsfunctie als gevende de waarschijnlijkheid om een systeem, of een element, in een bepaalde toestand aan te treffen, wordt ook de grootheid

$$Z^{-1} \exp \left[-E_n / KT \right]$$

geïnterpreteerd als de waarschijnlijkheid om een systeem in de toestand n aan te treffen. Deze beschouwing heeft niet speciaal met orde beschouwingen te maken, maar de vraag naar de waarschijnlijkheid dat een bepaald element van een rooster in een bepaalde toestand verkeert heeft dat wel. Deze waarschijnlijkheid nu zal op analoge wijze evenredig zijn met een e -macht, waarvan de exponent refereert aan het element in kwestie. Laten we nu zien hoe Kramers en Wannier tot een matrixformulering van het Ising probleem in twee dimensies komen (zie lit. 10).

Zij beschouwen daartoe een tweedimensionaal rooster en denken dit stap voor stap opgebouwd door toevoeging van een element. Laat reeds een aantal rijen van n elementen aanwezig zijn. De naaste burens in een rij

staan in wisselwerking met elkaar, evenals de naaste burenen van belendende rijen, het laatste element van een rij staat in wisselwerking met het eerste element van de volgende rij. De elementen worden toegevoegd volgens een "schroeflijn". Dit is duidelijk te zien in figuur 2, ontleend aan het artikel van Kramers en Wannier:

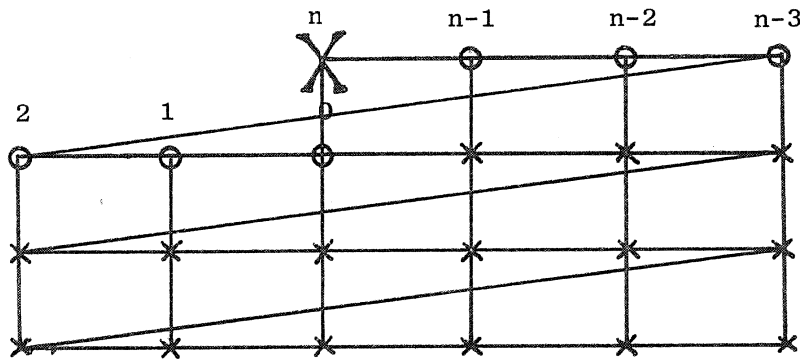


fig. 2.

In deze figuur is $n = 6$ en wordt rechts onder begonnen met de opbouw van het rooster. Het element op de plaats aangeduid met X is het element, dat nader zal worden beschouwd. Een "haal" van de schroef bevat in de figuur 6 en in het algemeen n elementen. De waarschijnlijkheid op een bepaalde constellatie van roosterelementen inclusief het element op de plaats X is evenredig aan $\exp\left[\sum_{\{n.b.p\}} H\sigma^{(i)}\sigma^{(j)}\right]$ en een soortgelijke factor geeft de waarschijnlijkheid op een bepaalde constellatie zonder het element op de plaats X. Sommeren we over de spintoestanden van alle elementen aangegeven met een kruisje dan krijgen we de waarschijnlijkheden $P(\sigma^{(n)}, \dots, \sigma^{(0)})$ resp. $A(\sigma^{(n-1)}, \dots, \sigma^{(0)})$ voor een bepaalde constellatie van elementen aangegeven door een cirkeltje samen met resp. zonder het element op de plaats X. Het verband tussen beide waarschijnlijkheden is gegeven door

$$\lambda P(\sigma^{(n)}, \dots, \sigma^{(0)}) = A(\sigma^{(n-1)}, \dots, \sigma^{(0)}) \exp\left[H\sigma^{(n)}(\sigma^{(n-1)} + \sigma^{(0)})\right]. \quad (II.15)$$

Het element op de plaats X staat immers slechts in wisselwerking met de elementen aangegeven in fig. 2 door $n-1$ resp. 0. De factor λ is

afkomstig van het feit, dat de waarschijnlijkheden slechts evenredig zijn met de e-machten. Sommatie over de spintoestanden $\sigma^{(0)}$ levert dan

$$\sum_{\sigma^{(0)}+1} \exp[H\sigma^{(n)}(\sigma^{(n-1)}+\sigma^{(0)})] A(\sigma^{(n-1)}, \dots, \sigma^{(0)}) = \lambda A(\sigma^{(n)}, \dots, \sigma^{(1)}). \quad (\text{II.16})$$

De vraag naar de waarschijnlijkheid van een bepaalde toestand van het toegevoegde element op de plaats X, is te beantwoorden door te zeggen, dat deze evenredig is aan de eerste factor onder het sommatie teken in (II.16), doch dit is niet het belangrijkste punt in deze gedachten-gang. Belangrijker is nl., dat men voor een zeer groot rooster kan zeg-gen, dat de beide uitdrukkingen A in (II.16) met dezelfde fysische toestand zullen corresponderen en daarom dezelfde functie van hun ar-gumenten zullen moeten zijn. Dan is echter (II.16) te lezen als een eigenwaarde probleem!

De eigenvectoren hangen af van n argumenten, die ieder 2 waarden kunnen aannemen. De matrix is dus van de orde 2^n en zal in elke rij twee van nul verschillende elementen bezitten.

Kramers en Wannier legden nu verband tussen de eigenwaarden λ_i van dit eigenwaarde probleem en de toestandssom van het gehele rooster en wel vonden zij (zie lit. 10) dat

$$Z = \sum_{i=1}^{2^n} \lambda_i^N, \quad (\text{II.17})$$

waarbij $N = m \cdot n$ het totaal aantal elementen is in het rooster, dat m rijen bevat. Zij maken hiertoe gebruik van de mogelijkheid om de schroeflijn oneindig lang te maken door het rooster op een torus te winden. Voor het leggen van het verband is het belangrijk dat bij de overgang op (II.15) niet gesommeerd wordt over de elementen aangegeven door een cirkeltje met nummering 1 t.e.m. $n-2$. Het is duidelijk dat voor een oneindig groot rooster ($m \rightarrow \infty$) alleen de grootste eigenwaarde $\lambda_{\max}$ voor de beschrijving van het systeem belangrijk is en dat aan-sluitend bij (II.12)

$$f = \lim_{N \rightarrow \infty} f_N = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log \sum_{i=1}^{2^N} \lambda_i^N = \lambda_{\max} \quad (\text{II.18})$$

Wil het Ising model een beeld geven van een 2-de orde fase overgang dan dient $\lambda_{\max}$ onderzocht te worden als tevens $n \rightarrow \infty$. (zie bijv. lit.4) Op bijzonder leuke wijze kan de matrix geschreven worden in de bekende kwadratische vorm. Door in een bepaalde constellatie van n spins de "+" -toestanden door een 0 en de "-" -toestanden door een 1 te vervangen, ontstaat een getal, dat op te vatten is als een getal geschreven in het tweetallig stelsel. Dit getal kan dienen als nummering van de rijen en kolommen van de matrix. De matrix krijgt een zeer karakteristieke "liggende V"-vorm, te illustreren aan een matrix van de orde 2^3 ;

$$\begin{pmatrix} \alpha & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.19})$$

waarbij $\alpha = \exp[2H]$ en $\beta = \exp[-2H]$. De matrix heeft een vorm, die Kramers en Wannier in staat stelden een overgangstemperatuur, 'zo deze bestond (N.B. 1941), te localiseren, welk resultaat door het werk van Onsager bevestigd werd.

7. De generalisatie van Domb

Het volgende zij slechts opgemerkt om de aandacht versterkt te richten op het belang van het onderzoek van matrices als de matrix (II.19). De methode van Kramers en Wannier is te generaliseren tot een behandeling van het probleem in drie dimensies, zelfs bij aanwezigheid van een uitwendig veld. Ook dan is het probleem te herleiden tot het bepalen van de grootste eigenwaarde van een matrix van een zeer speciale vorm.

Men is in deze richting nog niet tot resultaten gekomen, maar het is de moeite waard om op deze tot dusver doodlopende weg te wijzen.

Het zou teveel tijd vergen om in te gaan op de wijze waarop Domb tot een matrixformulering komt (zie lit. 11), vermeld zij slechts, dat hij, evenals Kramers en Wannier, het rooster stap voor stap opgebouwd denkt. Voor het element dat aan het rooster toegevoegd wordt, worden enige betrekkingen opgesteld waarin gerefereerd wordt aan de laatste laag toegevoegde elementen. Hebben in een driedimensionaal rooster de lagen de afmeting 1 bij n elementen, dan ontstaat een matrix van de orde $2^{1 \cdot n}$, zoals voor het tweedimensionale rooster een matrix van de orde 2^n ontstond. Bij aanwezigheid van een uitwendig veld heeft de matrix een z.g. "duodiagonale" vorm, welke bij afwezigheid van het veld overgaat in een V-vorm zoals die van de matrix (II.19). Naast de combinatorische methode is hier dus een tweede methode, waarmee men kan pogen tot een oplossing te komen.

8. Het probleem in een dimensie

In II.6 en II.7 is gepoogd een indruk te geven van het ontstaan van de matrixmethode en is gewezen op een uitloper van de door Kramers en Wannier gevolgde methode. Zoals wel vaker gebeurt, is het resultaat van bepaalde overwegingen, als dit er eenmaal is, op grond van andere overwegingen veel fraaier af te leiden.

De methode van Kramers en Wannier, welke ook voor het probleem in een dimensie te gebruiken is en daar tot een oplossing leidt, sloot aan bij de orde beschouwingen van Bethe in termen van waarschijnlijkheden. Voor het oplossen van het probleem is dit echter niet nodig en de nu te geven methode van aanpak van het probleem in een dimensie is typerend voor de aanpak, die Onsager in staat stelde het probleem in twee dimensies wel op te lossen.

Stel een keten bestaat uit N elementen, waarvan naaste burens met elkaar in wisselwerking staan en het laatste element met het eerste zodat de keten gesloten is. De wisselwerking tussen nabuurelementen wordt gegeven door (II.1). Onder gebruikmaking van de afkorting (II.2)

is de toestandssom te schrijven als

$$Z = \sum_{\{\sigma^{(i)}\}} \exp \left[H \sum_{i=1}^N \sigma^{(i)} \sigma^{(i+1)} \right] \quad (\text{II.20})$$

waarbij $\sigma^{(N+1)} = \sigma^{(1)}$. De essentiële vondst is nu om de factor bijdrage van twee naburen tot een term van de toestandssom te zien als element van een matrix van 2 bij 2, waar de spintoestanden de nummering van rijen en kolommen verzorgen. Deze matrix heeft de gedaante

$$V_{\sigma^{(i)} \sigma^{(i+1)}} = \begin{pmatrix} e^H & e^{-H} \\ e^{-H} & e^H \end{pmatrix} \quad (\text{II.21})$$

De toestandssom is nu te schrijven als

$$Z = \sum_{\{\sigma^{(i)}\}} V_{\sigma^{(1)} \sigma^{(2)}} V_{\sigma^{(2)} \sigma^{(3)}} \cdots V_{\sigma^{(i)} \sigma^{(i+1)}} \cdots V_{\sigma^{(N)} \sigma^{(1)}} \quad (\text{II.22})$$

Contractie over alle indices behalve $\sigma^{(1)}$ levert dan

$$Z = \text{Spoor } V^N \quad (\text{II.23})$$

Daar het spoor van een matrix invariant is t.a.v. gelijkvormigheidstransformaties, geldt dus

$$Z = \lambda_1^N + \lambda_2^N, \quad (\text{II.24})$$

waarbij λ_1 en λ_2 eigenwaarden van V zijn. Deze eigenwaarden zijn resp. $2 \operatorname{ch} H$ en $2 \operatorname{sh} H$ en derhalve vinden we uiteindelijk

$$Z = (2 \operatorname{ch} H)^N + (2 \operatorname{sh} H)^N. \quad (\text{II.25})$$

De relevante grootte f uit (II.12) is in dit geval dus

$$\begin{aligned}
 f &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log (2 \operatorname{ch} H)^N \left[1 + (\operatorname{th} H)^N \right] = \\
 &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \log 2 \operatorname{ch} H + \frac{1}{N} \log \left[1 + (\operatorname{th} H)^N \right] \right\} = \\
 &= \log 2 \operatorname{ch} H .
 \end{aligned}
 \tag{II.26}$$

Dit resultaat was wel te "zien" aan (II.12) en (II.13), als men bedenkt dat er geen gesloten figuren mogelijk zijn op een eendimensionaal "rooster".

Literatuur

4. C. Domb, Advances in Physics 9 (1960) p. 149.
5. E. Ising, Zeits. f Physik 31 (1925) p. 253.
6. R. Peierls, Proc. Camb. Phil. Soc. 32 (I) (1963) p. 471.
7. L. Onsager, Phys. Review 65 (1944) p. 117.
8. M. Kac,
J.C. Ward, Phys. Review 88 (1952) p. 1332.
9. H.A. Bethe, Proc. Roy. Soc. A 150 (1935) p. 552.
10. H.A. Kramers,
G.H. Wannier, Phys. Review 60 (1941) p. 252.
11. C. Domb, Proc. Roy. Soc. 196 (1949) p. 36.

III. De methode van Kaufman

1. Opzet

De oplossing van het Ising probleem in twee dimensies bij afwezigheid van een uitwendig veld is voor een kwadratisch rooster, dat gewoonlijk wordt gedacht op een torus, het eerst gegeven door Onsager in 1944 (zie lit. 7). In samenwerking met Onsager heeft Kaufman de methode herzien, zodat de analyse beduidend korter en eleganter is geworden dan die in de oorspronkelijke verwante methode van Onsager. Haar resultaten verschenen in 1949 (zie lit. 12) en vormen wat de opzet betreft een generalisatie van de methode om het probleem in een dimensie op te lossen, zoals die is gegeven in II.8. Daar werd de toestandssom geschreven als spoor van een macht van een matrix V . Onsager en Kaufman schrijven de toestandssom als spoor van een macht van een product van twee matrices V_1 en V_2 . In beide gevallen is de bepaling van de relevante grootte f (II.18) een eigenwaardeprobleem voor resp. de matrices V en $V_1 V_2$. De uitwerking van dit eigenwaardeprobleem is voor V triviaal maar vereist voor $V_1 V_2$ een omvangrijke analyse.

Om de ontwikkelingsgang van de matrixmethode in het oog te houden merken we op, dat Kramers en Wannier in opzet hetzelfde doen. Ook zij schrijven de toestandssom (II.17) als spoor van een macht van een matrix en wel een van de vorm (II.19), maar zijn dan niet in staat, noch is iemand anders in staat gebleken, het eigenwaardeprobleem op te lossen. Daar nu de bepaling van de eigenwaarden van $V_1 V_2$ wel gelukt is, is er reden om te kijken in welk opzicht de manieren van aanpak verschillen. Bestaat een rooster uit m rijen van n roosterpunten, dan krijgen Kramers en Wannier een matrix van de orde 2^n . Deze matrix wordt verkregen door het rooster opgebouwd te denken door stuksgewijze toevoeging van de roosterpunten (zie II.6). Als $N \equiv m.n$, dan wordt de toestandssom het spoor van de N -de macht van de matrix. Onsager en Kaufman krijgen voor dezelfde constellatie eveneens een matrix van de orde 2^n , maar zij denken het rooster opgebouwd door stuksgewijze toevoeging van gehele rijen van n roosterpunten. De toestandssom wordt het spoor van de m -de macht van de matrix.

Men zou kunnen zeggen dat het verschil tussen beide manieren van opzet schuilt in de wijze waarop het rooster wordt opgebouwd. Dit is niet geheel het geval want, en dit is m.i. zeer belangrijk, Onsager's werk sluit weliswaar aan bij dat van Kramers en Wannier en hij spreekt ook over het opbouwen van het rooster, doch dit opbouwen is voor de formulering van het probleem in termen van matrices niet noodzakelijk! Kaufman spreekt in 1949 dan ook niet meer over opbouw van het rooster. De factoren in de termen van de toestandssom corresponderen met de interacties resp. tussen elementen in de eerste rij, tussen nabuurelementen van eerste en tweede rij, tussen elementen in de tweede rij, etc. Op dezelfde wijze als in II.8 dergelijke factoren als elementen van een matrix V van 2 bij 2 zijn opgevat, waarbij uiteraard alleen de interacties tussen opvolgende elementen in rekening behoeften te worden gebracht, kunnen de factoren in de termen van de toestandssom in het geval van een tweedimensionaal rooster gezien worden als elementen van matrices V_1 resp. V_2 van 2^n bij 2^n , die corresponderen met de interacties resp. tussen de elementen in de rijen en tussen elementen van nabuurrijen. De orde van de matrices is 2^n daar de n elementen in een rij ieder 2 toestanden voor de "spin" kunnen bezitten, en n nabuurparen elk eveneens slechts twee waarden voor de interactie-energie kunnen bezitten. Onsager en Kaufman denken dus het rooster op een andere manier in eenheden ontleed dan Kramers en Wannier en bovendien maken zij niet essentieel gebruik van het opbouwen van het rooster.

2. Formulering

Stel het rooster bestaat uit m rijen van n elementen, die genummerd worden met twee indices, een index voor de rij en een index voor de plaats in de rij, waarbij het op grond van de voorwaarden die het mogelijk maken het rooster op een torus gewonden te denken irrelevant is welke rij of welk element als eerste wordt genomen en in welke richting genummerd wordt. Zij (i, j) een paar indices ($1 \leq i \leq m$, $1 \leq j \leq n$), dan is de spintoestand van een element aan te duiden door $\sigma^{(i, j)}$. We definiëren de grootheden H en H' als in (II.2) maar nemen nu niet aan dat $H = H'$. De toestandssom wordt nu

$$Z_N = \sum_{\{\sigma(i,j)\}} \exp \left[\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (H' \sigma(i,j) \sigma(i,j+1) + H \sigma(i,j) \sigma(i+1,j)) \right]. \quad (\text{III.1})$$

Hierbij is $+ H'kT$ de interactieenergie tussen twee nabuurelementen in een rij en $+ HkT$ die tussen twee nabuurelementen uit nabuurrijen.

We voeren nu in de index τ_i , die de toestand van alle spins in de rij i aangeeft. Deze index kan dus 2^n verschillende toestanden aangeven. We definiëren nu een matrix V_1 als volgt:

$$(V_1)_{\tau_i, \tau_i} = \delta_{ii} \exp \left[H' \sum_{j=1}^n \sigma(i,j) \sigma(i,j+1) \right], \quad (\text{III.2})$$

waarbij δ_{ii} , het Kronecker δ -symbool is. Deze matrix is dus diagonaal. Verder definiëren we een matrix V_2 als volgt:

$$(V_2)_{\tau_i, \tau_{i+1}} = \exp \left[H \sum_{j=1}^n \sigma(i,j) \sigma(i+1,j) \right]. \quad (\text{III.3})$$

In (III.1), (III.2) en (III.3) geldt i.v.m. de randcondities dat

$$\sigma(i, n+1) = \sigma(i, 1) \quad \text{en} \quad \sigma(m+1, j) = \sigma(1, j). \quad (\text{III.4})$$

De toestandssom is nu te schrijven als

$$Z_N = \sum_{\{\sigma(i,j)\}} (V_1)_{\tau_1, \tau_1} (V_2)_{\tau_1, \tau_2} (V_1)_{\tau_2, \tau_2} \dots (V_2)_{\tau_m, \tau_1}. \quad (\text{III.5})$$

Deze uitdrukking is het analogon van (II.22). Nu betekent sommatie over alle mogelijke toestanden van de spins tevens sommatie over alle mogelijke toestanden waarin een rij zich kan bevinden, dus sommatie over alle 2^n mogelijke waarden van de indices τ_i , zodat

$$Z_N = \sum_{\{\tau_i\}} (V_1)_{\tau_1, \tau_1} (V_2)_{\tau_1, \tau_2} \dots (V_2)_{\tau_m, \tau_1} = \text{Sp } (V_1 V_2)^m. \quad (\text{III.6})$$

Hierbij is essentiëel gebruik gemaakt van het feit dat de matrix V_1 diagonaal is.

Zijn λ_i de 2^n eigenwaarden van $V_1 V_2$, dan is de relevante grootheid f nu weer

$$f = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log Z_N = \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ m \rightarrow \infty}} \frac{1}{m \cdot n} \log \sum_{i=1}^{2^n} \lambda_i^m. \quad (\text{III.7})$$

Analoog aan (II.26) is alleen de grootste eigenwaarde $\lambda_{\max}$ van belang en is

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log \lambda_{\max}. \quad (\text{III.8})$$

Hier zij herinnerd aan de opmerking op blz. 42 bovenaan betreffende het nemen van de limiet.

3. De matrices

Alvorens tot de bepaling van de grootste eigenwaarde van $V_1 V_2$ over te gaan zullen we de matrices V_1 en V_2 in een meer hanteerbare vorm brengen. Hiertoe beschouwen we het directe of Kronecker product van matrices. Stel A en B zijn vierkante matrices van de orde N dan is $A \times B$ een matrix van de orde N^2 waarvoor geldt

$$(A \times B)_{ik,jl} = A_{i,j} B_{k,l}. \quad (\text{III.9})$$

Voor producten van drie of meer matrices geldt analoog

$$(A \times B \times \dots \times C)_{ik\dots m,jl\dots n} = A_{i,j} B_{k,l} \dots C_{m,n}. \quad (\text{III.10})$$

De belangrijkste rekenregel is

$$(A \times B)(C \times D) = (AC) \times (BD),$$

of algemener

$$(A \times B \times \dots \times C) \times (D \times E \times \dots \times F) = (AD) \times (BE) \times \dots \times (CF). \quad (\text{III.11})$$

We definiëren met behulp van de z.g. Pauli-matrices

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, X = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, Y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, Z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{III.12})$$

de $3n$ matrices van de orde 2^n

$$\begin{aligned} X_\alpha &= I \times I \times \dots \times X \times \dots \times I & (n \text{ factoren}) \\ Y_\alpha &= I \times I \times \dots \times Y \times \dots \times I & (n \text{ factoren}) \\ Z_\alpha &= I \times I \times \dots \times Z \times \dots \times I & (n \text{ factoren}), \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

waarbij $\alpha = 1, \dots, n$ en de α -de factor een matrix X resp. Y of Z is. De matrices V_1 en V_2 zijn in termen van deze matrices te schrijven en wel is

$$\begin{aligned} V_1 &= \exp \left[H' \sum_{\alpha=1}^n Z_\alpha Z_{\alpha+1} \right] \\ V_2 &= (2 \sinh 2H)^{\frac{n}{2}} \exp \left[H^* \sum_{\alpha=1}^n X_\alpha \right], \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

waarbij $\text{th } H^* = e^{-2H}$ en $Z_{n+1} \equiv Z_1$.

De vorm van V_1 is zonder meer te contrôleren m.b.v. (III.9). We herinneren er aan, dat evenals in II.8 de spinvariabelen de nummering verzorgen. We bewezen dat V_2 het Kroneckerproduct is van n matrices V zoals gedefiniëerd in II.8. Nu geldt

$$\begin{aligned} V &= \begin{pmatrix} e^H & e^{-H} \\ e^{-H} & e^H \end{pmatrix} = e^{H_I} + e^{-H_X} = \\ &= e^H (I + e^{-2H_X}) = e^H (I + \text{th } H^* X) = \\ &= e^H \cdot (\text{ch } H^*)^{-1} (\text{ch } H^* I + \text{sh } H^* X) = \\ &= e^H (\text{ch } H^*)^{-1} e^{H^* X} = (2 \text{sh } 2H)^{\frac{1}{2}} e^{H^* X}. \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

Hierbij is gebruik gemaakt van het feit dat voor een matrix X waarvoor $X^2 = 1$ geldt dat

$$\text{ch } H^* I + \text{sh } H^* X = e^{H^* X}. \quad (\text{III.16})$$

Nu is weer direct te verifiëren dat

$$\begin{aligned} V_2 &= (2 \operatorname{sh} 2H)^{\frac{n}{2}} e^{H^* X} \times e^{H^* X} \times \dots \times e^{H^* X} \\ &= (2 \operatorname{sh} 2H)^{\frac{n}{2}} e^{H^* \sum_{\alpha=1}^n X_{\alpha}}. \end{aligned}$$

Ons rest nog te tonen dat V_2 inderdaad een Kronecker product van n matrices V is. Dit kan gebeuren door inspectie als volgt. Elke factor V in het Kroneckerproduct refereert aan een van de n nabuurparen van elementen in nabuurrijen en kan een factor e^H of een factor e^{-H} leveren, zodat alle 2^n mogelijke combinaties van factoren optreden. Onsager vond deze gedaante voor V_2 langs veel fundamentele maar ook lastiger weg. We herdefiniëren nog V_2 en wel zal voortaan

$$V_2 \equiv \exp \left[H^* \sum_{\alpha=1}^n X_{\alpha} \right] \quad (\text{III.17})$$

zijn. Het is dus zaak de grootste eigenwaarde te bepalen van

$$W \equiv V_1 \cdot V_2 = \exp \left[H' \sum_{\alpha=1}^n Z_{\alpha} Z_{\alpha+1} \right] \cdot \exp \left[H^* \sum_{\alpha=1}^n X_{\alpha} \right]. \quad (\text{III.18})$$

4. Omvorming van de matrices

De nu volgende omvorming van de matrices heeft tot doel de matrix W in een vorm te brengen, die direct in verband te brengen is met 2^n -dimensionale representaties van de draaigroep in $2n$ dimensies, hetgeen de quintessence is van de methode van Kaufman. De volgende uiteenzetting is ontleend aan het boek van Huang (zie lit. 13).

We definiëren de $2n$ matrices

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= Z_1 & \Gamma_2 &= Y_1 \\ \Gamma_3 &= X_1 Z_2 & \Gamma_4 &= X_1 Y_2 \\ \Gamma_5 &= X_1 X_2 Z_3 & \Gamma_6 &= X_1 X_2 Y_3 \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$

zodat

$$\Gamma_{2\alpha-1} = X_1 X_2 \dots - X_{\alpha-1} Z_{\alpha} \quad (\alpha = 1, \dots, n)$$

$$\Gamma_{2\alpha} = X_1 X_2 \dots - X_{\alpha-1} Y_{\alpha} \quad (\alpha = 1, \dots, n)$$

Voor de Pauli-matrices X, Y en Z gelden de relaties

$$X^2 = Y^2 = Z^2 = 1$$

$$[X, Y]_+ = [Y, Z]_+ = [Z, X]_+ = 0 \quad (\text{III.20})$$

$$XY = iZ, YZ = iX, ZX = iY.$$

Derhalve geldt

$$\Gamma_{2\alpha} \Gamma_{2\alpha-1} = Y_{\alpha} Z_{\alpha} = i X_{\alpha}, \quad (\text{III.21})$$

zodat

$$V_2 = \exp \left[-iH^* \sum_{\alpha=1}^n \Gamma_{2\alpha} \Gamma_{2\alpha-1} \right]. \quad (\text{III.22})$$

Hiermede hebben we V_2 in een zeer specifieke vorm gebracht. Nu merken we op dat

$$\Gamma_{2\alpha+1} \Gamma_{2\alpha} = X_{\alpha} Z_{\alpha+1} Y_{\alpha} = i Z_{\alpha} Z_{\alpha+1}$$

$$\text{en} \quad \Gamma_1 \Gamma_{2n} = Z_1 (X_1, \dots, X_{n-1}) Y_n = -i Z_1 Z_n (X_1 \dots X_n) \quad (\text{III.23})$$

$$\begin{aligned} & \text{p.d.} \\ & \equiv -i Z_1 Z_n U. \end{aligned}$$

Gebruik makend van deze relaties vinden we dat

$$\begin{aligned} V_1 &= \exp \left[H' \sum_{\alpha=1}^{n-1} Z_{\alpha} Z_{\alpha+1} \right] \cdot \exp \left[H' Z_n Z_1 \right] = \\ &= \exp \left[H' Z_n Z_1 \right] \cdot \exp \left[H' \sum_{\alpha=1}^{n-1} Z_{\alpha} Z_{\alpha+1} \right] = \\ &= \exp \left[i H' U \Gamma_1 \Gamma_{2n} \right] \cdot \exp \left[-i H' \sum_{\alpha=1}^{n-1} \Gamma_{2\alpha+1} \Gamma_{2\alpha} \right], \end{aligned} \quad (\text{III.24})$$

zodat uiteindelijk

$$W = \exp \left[i H' U \Gamma_1 \Gamma_{2n} \right] \cdot \exp \left[-i H' \sum_{\alpha=1}^{n-1} \Gamma_{2\alpha+1} \Gamma_{2\alpha} \right] \cdot \exp \left[-i H^* \sum_{\lambda=1}^n \Gamma_{2\lambda} \Gamma_{2\lambda+1} \right]. \quad (\text{III.25})$$

We zien dus, dat de matrix W geschreven is als product van drie matrices van ongeveer dezelfde vorm. Alleen de eerste factor bevat in de exponent naast een product van twee Γ 's de matrix U. Nu merken we op dat

$$\begin{aligned} \exp \left[i H' U \Gamma_1 \Gamma_{2n} \right] &= \left[\frac{1}{2} (1 + U) + \frac{1}{2} (1 - U) \right] \left[\text{ch } H' + i U \Gamma_1 \Gamma_{2n} \text{ sh } H' \right] = \\ &= \frac{1}{2} (1 + U) \left[\text{ch } H' + i \Gamma_1 \Gamma_{2n} \text{ sh } H' \right] + \frac{1}{2} (1 - U) \left[\text{ch } H' - i \Gamma_1 \Gamma_{2n} \text{ sh } H' \right] = \\ &= \frac{1}{2} (1 + U) \exp \left[i H' \Gamma_1 \Gamma_{2n} \right] + \frac{1}{2} (1 - U) \exp \left[-i H' \Gamma_1 \Gamma_{2n} \right]. \end{aligned}$$

Hierbij is weer gebruik gemaakt van (III.16).

Nu volgt voor de matrix W dat

$$W = \frac{1}{2} (1 + U) V^+ + \frac{1}{2} (1 - U) V^-, \quad (\text{III.26})$$

waarbij

$$V^{\pm} = \exp \left[\pm i H' \Gamma_1 \Gamma_{2n} \right] \cdot \exp \left[-i H' \sum_{\alpha=1}^{n-1} \Gamma_{2\alpha+1} \Gamma_{2\alpha} \right] \cdot \exp \left[-i H^* \sum_{\lambda=1}^n \Gamma_{2\lambda} \Gamma_{2\lambda+1} \right]. \quad (\text{III.27})$$

Stel nu R diagonaliseert U. De diagonaalvorm van U is $Z \times Z \times \dots \times Z$, daar $U = X \times X \times \dots \times X$ en de eigenwaarden +1 en -1 zijn, beide 2^{n-1} voudig ontaard. We kiezen R zó, dat alle eigenwaarden +1 in een submatrix zitten en alle eigenwaarden -1 in een andere. Dus voor de diagonaalvorm van U vinden we

$$\tilde{U} = R U R^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

waarbij 1 de 2^{n-1} dimensionale eenheidsmatrix is. De matrices $\tilde{V}^{\pm} \equiv R V^{\pm} R^{-1}$ commuteren met $\tilde{U}$ en hebben derhalve de vorm

$$\tilde{V}^{\pm} = \begin{pmatrix} A^{\pm} & 0 \\ 0 & B^{\pm} \end{pmatrix},$$

waarbij $A^{\pm}$ en $B^{\pm}$ weer van de orde 2^{n-1} zijn. Nu geldt

$$\frac{1}{2} (1 + \tilde{U}) \tilde{V}^{+} = \begin{pmatrix} A^{+} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{III.28})$$

en

$$\frac{1}{2} (1 - \tilde{U}) \tilde{V}^{-} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & B^{-} \end{pmatrix}, \quad (\text{III.29})$$

zodat $\tilde{W} = R W R^{-1} = \frac{1}{2} (1 + \tilde{U}) \tilde{V}^{+} + \frac{1}{2} (1 - \tilde{U}) \tilde{V}^{-} =$

$$= \begin{pmatrix} A^{+} & 0 \\ 0 & B^{-} \end{pmatrix}. \quad (\text{III.30})$$

De eigenwaarden van $\tilde{W}$ zijn de gecombineerde, van nul verschillende, eigenwaarden van de matrices (III.28) en (III.29). Als we in plaats van de eigenwaarden van deze matrices de eigenwaarden van $\tilde{V}^{+}$ resp. V^{+} bepalen, vinden we tweemaal zoveel eigenwaarden en zullen dan moeten uitzoeken welke de juiste zijn.

5. Het verband met representaties van de draaigroep

De matrix W is nu in een vorm gebracht, zó dat het verband met de representaties van de draaigroep gelegd kan worden. De matrices (III.19) zijn $2n$ matrices van de orde 2^n . Laat nu ω een matrix van de orde $2n$ zijn, die een lineaire orthogonale transformatie teweeg brengt onder de matrices Γ_{ν} ($\nu = 1, 2, \dots, 2n$), d.w.z.

$$\Gamma'_n = \sum_{\nu=1}^{2n} \omega_{\mu\nu} \Gamma_{\nu}, \quad (\text{III.31})$$

waarbij

$$\sum_{\nu=1}^{2n} \omega_{\mu\nu} \omega_{\nu\lambda} = \delta_{\mu\lambda} \quad (\text{III.32})$$

Vatten we Γ_ν op als een component van een vector in een $2n$ -dimensionale ruimte dan beschrijft ω een draaiing in die ruimte. Nu geldt voor de Γ -matrices dat

$$[\Gamma_\mu, \Gamma_\nu]_+ = 2 \delta_{\mu\nu} \quad (\text{III.33})$$

en deze eigenschap van de anticommutator blijft behouden voor de getransformeerde Γ' -matrices i.v.m. (III.32). Brauer en Weyl (zie lit.14) hebben o.a. bewezen dat er dan een niet-singuliere matrix $S(\omega)$ bestaat zodat

$$\Gamma'_\mu = S(\omega) \Gamma_\mu S^{-1}(\omega). \quad (\text{III.34})$$

Daar nu voor het product van twee notaties ω_1 en ω_2 geldt dat

$$S(\omega_1, \omega_2) = S(\omega_1) \cdot S(\omega_2), \quad (\text{III.35})$$

is $S(\omega)$ een 2^n -dimensionale representatie van de draaiing ω in de $2n$ -dimensionale ruimte. Van de toevoeging

$$\omega \longleftrightarrow S(\omega)$$

zullen we het speciale geval beschouwen van een draaiing in een vlak over een hoek γ , d.w.z. we beschouwen de transformatie

$$\begin{aligned} \Gamma'_\lambda &= \Gamma_\lambda & (\lambda \neq \mu, \lambda \neq \nu) \\ \Gamma'_\mu &= \Gamma_\mu \cos \gamma - \Gamma_\nu \sin \gamma & (\mu \neq \nu) \\ \Gamma'_\nu &= \Gamma_\mu \sin \gamma + \Gamma_\nu \cos \gamma & (\mu \neq \nu). \end{aligned} \quad (\text{III.36})$$

De matrix die deze transformatie beschrijft geven we aan met $\omega(\mu, \nu/\gamma)$. De volgende eigenschappen zijn te bewijzen betreffende deze matrix;

1e) Als $\omega(\mu, \nu/\gamma) \leftrightarrow S_{\mu\nu}(\gamma)$, dan $S_{\mu\nu}(\gamma) = e^{-\frac{1}{2} \gamma \Gamma_\mu \Gamma_\nu}$

2e) De eigenwaarden van $\omega(\mu, \nu/\gamma)$ zijn 1 (2n-2-voudig ontaard en $e^{\pm i\gamma}$ (niet ontaard). De eigenwaarden van $S_{\mu\nu}(\gamma)$ zijn $e^{\pm i \gamma/2}$ (beide 2n-2-voudig ontaard).

3e) Als ω een product van n commuterende draaiingen is nl.

$$\omega = \omega(\alpha, \beta/\gamma_1) \circ \omega(\gamma, \delta/\gamma_2) \dots \omega(\mu, \nu/\gamma_n),$$

waarbij $\alpha, \beta, \dots, \mu, \nu$ een permutatie is van de getallen 1 t/m 2n, dan geldt

$$a) \omega \leftrightarrow S(\omega) = e^{-\frac{1}{2} \gamma_1 \Gamma_\alpha \Gamma_\beta} \cdot e^{-\frac{1}{2} \gamma_2 \Gamma_\gamma \Gamma_\delta} \dots e^{-\frac{1}{2} \gamma_n \Gamma_\mu \Gamma_\nu}$$

$$b) \text{ De eigenwaarden van } \omega \text{ zijn } e^{\pm i\gamma_1}, e^{\pm i\gamma_2}, \dots, e^{\pm i\gamma_n}$$

$$c) \text{ De eigenwaarden van } S(\omega) \text{ zijn } e^{\frac{1}{2} i(\pm \gamma_1 \pm \gamma_2 \pm \dots \pm \gamma_n)}$$

(III.37)

De bewijzen van deze uitspraken zullen we niet geven, daar dit detailkwesties zijn (zie lit. 13, p. 358). De essentie van de methode van Kaufman zal nu ieder duidelijk zijn als men bovenstaande eigenschappen (III.37) vergelijkt met (III.26) en (III.27).

De matrices V^+ en V^- blijken nl. representaties van draaiingen te zijn. Het bepalen van de eigenwaarden van deze matrices is teruggebracht tot het bepalen van de eigenwaarden van de matrices $\mathcal{N}^\pm$, waarvan deze matrices representaties zijn. De vorm van $\mathcal{N}^\pm$ is

$$\mathcal{N}^\pm = \omega(1, 2n/\pm 2 i H^i) \cdot \left[\prod_{\alpha=1}^{n-1} \omega(2\alpha+1, 2\alpha/-2 i H^i) \right] \cdot$$

(III.38)

$$\cdot \left[\prod_{\lambda=1}^n \omega(2\lambda, 2\lambda-1/-2 i H^{*}) \right].$$

6. Bepaling van de eigenwaarden

De bepaling van de eigenwaarden van $\mathcal{N}^{\pm}$ is een kwestie van techniek, die we, teneinde niet alleen de hoofdlijn van de methode aan te houden, toch in enig detail zullen geven.

De eigenwaarden van $\mathcal{N}^{\pm}$ zijn dezelfde als die van

$$\omega_{\pm}^{\pm} = D \mathcal{N}^{\pm} D^{-1}, \quad (\text{III.39})$$

waarbij

$$D = \prod_{\lambda=1}^n \omega(2\lambda, 2\lambda-1/-i H^{**}). \quad (\text{III.40})$$

Derhalve geldt dat

$$\omega_{\pm}^{\pm} = D E^{\pm} D, \quad (\text{III.41})$$

waarbij

$$D = \omega(1, 2/i H^{**}) \cdot \omega(3, 4/i H^{**}) \cdot \dots \cdot \omega(2n-1, 2n/i H^{**})$$

en

$$E^{\pm} = \omega(1, 2n/\pm 2 i H') \cdot |\omega(2, 3/2 i H') \cdot \omega(4, 5/2 i H') \cdot \dots \cdot \omega(2n-2, 2n-1/2 i H')|.$$

Hierbij is gebruik gemaakt van het feit dat $\omega(\mu, \nu/\gamma) = \omega(\nu, \mu/-\gamma)$. Uit (III.36) volgt nu dat

$$D = \begin{pmatrix} J & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ & J & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & J & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & \ddots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & & & & J \\ 0 & 0 & & & & & J \end{pmatrix}, \quad J = \begin{pmatrix} \text{ch } H^{**} & i \text{ sh } H^{**} \\ -i \text{ sh } H^{**} & \text{ch } H^{**} \end{pmatrix}$$

en

$$E^{\pm} = \begin{pmatrix} \text{ch } 2H' & 0 & 0 & 0 & \dots & \pm i \text{ sh } 2H' \\ 0 & K & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & & K & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & K & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \pm i \text{ sh } 2H' & 0 & 0 & \dots & 0 & \text{ch } 2H' \end{pmatrix}, \quad K = \begin{pmatrix} \text{ch } 2H' & i \text{ sh } 2H' \\ -i \text{ sh } 2H' & \text{ch } 2H' \end{pmatrix}. \quad (\text{III.42})$$

Werkt men (III.41) uit m.b.v. (III.42) dan vindt men dat

$$\omega_{-}^{+} = \begin{pmatrix} A & B & 0 & \cdots & 0 & 0 & \overline{B}^{*} \\ B^{*} & A & B & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & B^{*} & A & B & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \overline{B}^{+} & 0 & 0 & \cdots & 0 & B^{*} \\ \overline{B}^{+} & 0 & 0 & \cdots & 0 & B^{*} & A \end{pmatrix}, \quad (\text{III.43})$$

waarbij

$$A = \begin{pmatrix} \text{ch } 2H' & \text{ch } 2H^{*} & -i \text{ ch } 2H' & \text{sh } 2H^{*} \\ i \text{ ch } 2H' & \text{sh } 2H^{*} & \text{ch } 2H' & \text{ch } 2H^{*} \end{pmatrix}$$

en (III.44)

$$B = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \text{sh } 2H' & \text{sh } 2H^{*} & i \text{ sh } 2H' & \text{sh}^2 H^{*} \\ -i \text{ sh } 2H' & \text{ch}^2 H^{*} & -\frac{1}{2} \text{sh } 2H' & \text{sh } 2H^{*} \end{pmatrix}.$$

B^{*} is de Hermitisch toegevoegde matrix van B. Men probeert nu een eigenwaarde te vinden van de vorm

$$\psi = \begin{pmatrix} z & u \\ z^2 & u \\ \vdots & \vdots \\ z^n & u \end{pmatrix}, \quad (\text{III.45})$$

waarbij z een getal is en u een tweecomponentige vector.

Uit de eigenwaarde eigenvector vergelijking

$$\omega_{-}^{+} \psi = \lambda_{-}^{+} \psi \quad (\text{III.46})$$

volgt nu $(z A + z^2 B + z^n \overline{B}^{*})u = z \lambda_{-}^{+} u$

$$(z^2 A + z^3 B + z \overline{B}^{*})u = z^2 \lambda_{-}^{+} u$$

$$(z^3 A + z^4 B + z^2 \overline{B}^{*})u = z^3 \lambda_{-}^{+} u$$

$$\vdots$$

$$(z^{n-1} A + z^n B + z^{n-2} \overline{B}^{*})u = z^{n-1} \lambda_{-}^{+} u$$

$$(z^n A + z \overline{B}^{*} + z^n B + z^{n-1} \overline{B}^{*})u = z^n \lambda_{-}^{+} u.$$

Er zijn slechts drie onafhankelijke vergelijkingen nl.

$$\begin{aligned}(A + z B + z^{n-1} B^*)u &= \lambda^+ u \\(A + z B + z^{-1} B^*)u &= \lambda^+ u \\(A + z^{1-n} B + z^{-1} B^*)u &= \lambda^+ u.\end{aligned}\tag{III.47}$$

Voor $z^n = \overline{+} 1$, corresponderend met ω^+ , luiden deze vergelijkingen alle drie

$$(A + zB + z^{-1}B^*)u = \lambda^+ u.\tag{III.48}$$

Bij elke wortel van $z^n = \overline{+} 1$ kunnen uit (III.48) twee eigenwaarden λ_k berekend worden. We vinden voor

$$\begin{aligned}\omega^+ : \quad z_k &= e^{\frac{i\pi k}{n}} \quad (k = 1, 3, 5, \dots, 2n-1) \\ \omega^- : \quad z_k &= e^{\frac{i\pi k}{n}} \quad (k = 0, 2, 4, \dots, 2n-2).\end{aligned}\tag{III.49}$$

Ter bepaling van de eigenwaarden merken we op dat voor alle k geldt dat

$$\det (A + z_k B + z_k^{-1} B^*) = 1.\tag{III.50}$$

De eigenwaarden hebben derhalve de vorm $\lambda_k = e^{\frac{+}{-} \gamma_k}$, voor $(k = 0, 1, \dots, 2n-1)$, zodat

$$\text{Sp} (A + z_k B + z_k^{-1} B^*) = e^{\gamma_k} + e^{-\gamma_k} = 2 \text{ ch } \gamma_k.\tag{III.51}$$

Uit (III.44) en (III.49) volgt nu dat

$$\text{ch } \gamma_k = \text{ch } 2H' \text{ ch } 2H^* - \cos \frac{\pi k}{n} \text{ sh } 2H' \text{ sh } 2H^* \quad (k = 0, 1, \dots, 2n-1).\tag{III.52}$$

Hierbij kiezen we γ_k positief. We zien dat

$$\gamma_k = \gamma_{2n-k}.\tag{III.53}$$

Door differentiëren naar k is in te zien dat

$$0 < \gamma_0 < \gamma_1 < \dots < \gamma_n. \quad (\text{III.54})$$

Daar uit (III.52) de γ_k 's te berekenen zijn, zijn de eigenwaarden van $\omega^\pm$ d.w.z. van $\mathcal{A}^\pm$ bekend en dus ook die van $V^\pm$ (zie (III.37)), nl.;

$$\text{Eigenwaarden van } V^+: e^{\frac{1}{2} (\pm \gamma_0 \pm \gamma_2 \pm \gamma_4 \pm \dots \pm \gamma_{2n-2})} \quad (\text{III.55})$$

$$\text{Eigenwaarden van } V^-: e^{\frac{1}{2} (\pm \gamma_1 \pm \gamma_3 \pm \gamma_5 \dots \pm \gamma_{2n-1})}$$

7. De toestandssom

Nu de eigenwaarden van $V^\pm$ bekend zijn, is het zaak uit te zoeken welke eigenwaarden tevens eigenwaarden van de matrix W zijn. We zullen hier echter niet op ingaan. Belangrijk is dat de grootste eigenwaarden van V^+ en V^- tevens eigenwaarden blijken te zijn van de matrices (III.28) en (III.29) (zie lit. 12 en 13). De grootste eigenwaarde van W is derhalve op grond van (III.53) en (III.54)

$$\lambda'_{\max} = e^{\frac{1}{2} (\gamma_1 + \gamma_3 + \dots + \gamma_{2n-1})}. \quad (\text{III.56})$$

We kunnen nu de relevante grootheid f berekenen. Rekening houdende met de herdefinitie (III.17) vinden we

$$\begin{aligned} f &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log (2 \operatorname{sh} 2H)^{\frac{n}{2}} \cdot \lambda'_{\max} = \\ &= \frac{1}{2} \log(2 \operatorname{sh} 2H) + \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{2n} (\gamma_1 + \gamma_3 + \dots + \gamma_{2n-1}). \end{aligned} \quad (\text{III.57})$$

We maken nu gebruik van de identiteit

$$\gamma_k = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \log(2 \operatorname{ch} \gamma_k - 2 \cos \alpha) \cdot d\alpha. \quad (\text{III.58})$$

Met behulp van deze identiteit volgt uit (III.52) dat

$$\gamma_k = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \log \{ 2 \operatorname{ch} 2H' \operatorname{ch} 2H^{**} - 2 \cos \left(\frac{\pi k}{n} \right) \operatorname{sh} 2H' \operatorname{sh} 2H^{**} - 2 \cos \alpha \} \cdot d\alpha.$$

Stellen we $\frac{\pi k}{n} \equiv \beta$ dan is voor $n \rightarrow \infty$ de som der γ 's te zien als integraal en voor de tweede term in (III.57) vindt men

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{2n} (\gamma_1 + \gamma_3 + \dots + \gamma_{2n-1}) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \gamma(\beta) d\beta = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \gamma(\beta) d\beta, \quad (\text{III.59})$$

waarbij gebruik is gemaakt van (III.51). We vinden dan uiteindelijk

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{2} \log(2 \operatorname{sh} 2H) + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \log(2 \operatorname{ch} 2H' \operatorname{ch} 2H^{**} - 2 \cos \beta \operatorname{sh} 2H' \operatorname{sh} 2H^{**} \\ &- 2 \cos \alpha) \cdot d\alpha d\beta = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \log(4 \operatorname{ch} 2H' \operatorname{sh} 2H \operatorname{ch} 2H^{**} - 4 \cos \beta \operatorname{sh} 2H' \\ &\operatorname{sh} 2H \operatorname{sh} 2H^{**} - 4 \cos \alpha \operatorname{sh} 2H) \cdot d\alpha d\beta = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \log(4 \operatorname{ch} 2H' \operatorname{ch} 2H \\ &- 4 \cos \alpha \operatorname{sh} 2H - 4 \cos \beta \operatorname{sh} 2H') \cdot d\alpha d\beta = \frac{1}{2} \log(4 \operatorname{ch} 2H' \operatorname{ch} 2H) + \\ &+ \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \log(1 - 2k \cos \alpha - 2k' \cos \beta) d\alpha d\beta. \end{aligned} \quad (\text{III.60})$$

In deze afleiding is gebruik gemaakt van de definitie van H^{**} en als afkorting ingevoerd

$$2k = \frac{\operatorname{th} 2H}{\operatorname{ch} 2H'} \quad \text{en} \quad 2k' = \frac{\operatorname{th} 2H'}{\operatorname{ch} 2H}. \quad (\text{III.61})$$

We beschouwen nu het speciale geval waarin $H = H'$; $k = k'$.

Dan geldt

$$f = \log 2 \operatorname{ch} 2H + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \log(1 - 4k \cos \alpha \cos \beta) d\alpha d\beta. \quad (\text{III.62})$$

We willen dit resultaat vergelijken met (II.12). Onsager geeft als reeksontwikkeling van (III.62):

$$f = \log 2 \operatorname{ch} 2H + \log(1 - k^2 - 4k^4 - 29k^6 - \dots). \quad (\text{III.63})$$

Dit is een reeksontwikkeling naar machten van k . Omwerken naar machten van $w \equiv \tanh H$ levert

$$f = \log 2 \operatorname{ch}^2 H + \log(1 + w^4 + 2w^6 + 5w^8 + \dots), \quad (\text{III.64})$$

in welke vorm vergelijking met (II.12) het eenvoudigst is.

8. Opmerkingen

Uitgaande van (III.62) zijn nu alle relevante fysische grootheden te berekenen, doch daarop wil ik de aandacht niet concentreren. Het lijkt mij belangrijker om te zien wat de grote lijnen van de matrixmethode zijn. Ik heb geprobeerd de nadruk te leggen op die punten, die naar mijn mening essentieel zijn in de methode. Met name heb ik vooral willen wijzen op het feit dat er voor het oplossen van het probleem meer noodzakelijke voorwaarden zijn dan alleen het kunnen doorvoeren van de analyse van het eigenwaardeprobleem.

Wat betreft pogingen om het probleem in drie dimensies aan te pakken wil ik het volgende opmerken. De equivalentie van de methode van Onsager en Kaufman met de combinatorische methode is onlangs behandeld door Hurst (zie lit. 15). Het is nu geen al te bout vermoeden, dat een eventuele oplossing van het probleem m.b.v. een generalisatie van de combinatorische methode een tegenhanger zal hebben in een generalisatie van de matrixmethode. Wil men verder komen dan enige termen in een reeksontwikkeling (zie II.4), waaronder ik versta het vinden van een analogon van (III.59) of eventueel het in principe aangeven van de gehele reeks, dan is de matrixmethode evenzeer de moeite van het onderzoeken waard als de combinatorische methode. Uiteraard heeft men in deze richting reeds pogingen gedaan, doch artikelen zijn bij mijn weten niet verschenen en men beperkt zich in de literatuur veelal tot het herhalen van een uiting van Newell en Montroll (zie lit.16) betreffende de generalisatie van de methode van Onsager

(waarin gebruik gemaakt wordt van Lie-algebra's); "Attempts to apply this procedure to the three-dimensional problem or even the two-dimensional problem with a magnetic field are seriously hindered at an early stage because the operators of interest generate a much larger Lie Algebra, so large in fact that it would seem to be of little value". Het lijkt mij dat er geen reden is om niet te proberen de matrixmethode te generaliseren en wel verdient het m.i. aanbeveling nader te onderzoeken waar een eventueel mislukken van de matrixmethode aan te wijten zou kunnen zijn. Mijn eigen onderzoekingen gaan voornamelijk in die richting. Ik hoop te zijner tijd verslag hierover uit te kunnen brengen in een voortzetting van deze serie voordrachten.

Amsterdam, juni 1965.

Literatuur

12. B. Kaufman, Phys. Review 76 (1949) p. 1232.
13. K. Huang, Statistical Mechanics.
14. R. Brauer
 H. Weyl, Am. J. Math. 57 (1935) p. 425.
15. C.A. Hurst, J. Math. Phys. 6 (1965) p. 11.
16. G.F. Newell
 E.W. Montroll, Rev. Mod. Phys. 25 (1953) p. 352.

